

wirkung von Brom auf eine Lösung von Kalium- und Natrium-Molybdat, die etwas Kobaltoxydul enthält, ein Salz erhalten von der Zusammensetzung $3 K_2O, Co_2O_3, 10 MoO_3, 10 H_2O$, dunkelgrün gefärbt. — Eine Nachforschung ergab sodann, dass in der Chemiker-Zeitung 14, 113, in einem Bericht über den achten Congress russischer Naturforscher und Aerzte in Petersburg erwähnt wird, dass Kurnakoff nach der genannten Methode zwei Reihen neuer Salze darstellte: »hellgrün gefärbte von der Zusammensetzung $3 K_2O, Co_2O_3, 12 MoO_3, 12 H_2O$ und dunkelgrüne Salze $3 K_2O, Co_2O_3, 10 MoO_3, 10 H_2O$, welche ausserdem dichroitisch seien. Diese Doppelsalze nun, wie auch die Verbindungen, welche bereits früher von Struve und Parmentier mit Cr, Al und Mn dargestellt wurden, gehören ihrer Zusammensetzung nach dem Typus R_2X_nY (wo $n = 4, 6$ oder 10 ist) an¹⁾. — Auch an anderer Stelle²⁾ fanden wir noch ein nach dieser Quelle angefertigtes Referat, aber hier wie dort die Körper unter dem Stichwort »Kobaltomolybdate« aufgeführt. Sonst scheinen sie in der Literatur verloren gegangen zu sein³⁾, und wir können nur als »Nachentdecker« dieser Körperklasse gelten, die allerdings umfangreicher ist, als dies von Kurnakoff angenommen wurde, und deren Glieder am besten unserem Vorschlage gemäss als »Kobaltimolybdate« zu bezeichnen sein dürften.

Bern, Anorgan. Laboratorium der Universität, 20. November 1906.

684. Otto Ruff: Ueber die Darstellung und die chemischen Eigenschaften des Antimonpentafluorids⁴⁾.

(Gemeinschaftlich mit den HHrn. Graf, Heller und Knoch.)

[Aus dem anorgan. u. elektrochem. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Danzig.]
[Eingeg. am 29. November 1906; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Loeb.]

Bei der Darstellung von Antimonpentafluorid in grösserem Maassstabe nach der von Ruff und Plato gegebenen Vorschrift (diese Berichte 37, 678 [1904]) ist, sofern man eine gute Ausbeute erhalten will, auf einige Vorsichtsmaassregeln Rücksicht zu nehmen,⁵⁾ die in jener nicht angegeben sind. Auf Grund der inzwischen gesammelten

¹⁾ Wortgetreu nach dem Original.

²⁾ Chem. Centralblatt 1899, I, 420.

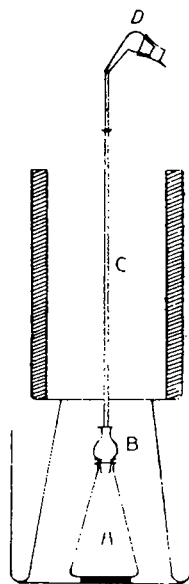
³⁾ In Dammar's Handbuch, ebenso in Moissan's Chimie minerale sind sie gleichfalls nicht angeführt.

⁴⁾ Zum Theil Auszug aus der Inauguraldissertation des Hrn. Hugo Graf, Berlin, 1905.

Erfahrungen geben wir nachstehend eine neue Vorschrift, die es ermöglicht, mit grösserer Sicherheit zu einer guten Ausbeute zu gelangen, um im Anschluss daran die Eigenschaften des Antimonpentfluorids, das wir inzwischen eingehend untersucht haben, zu besprechen.

Darstellung von Antimonpentafluorid

In der grossen Platinretorte¹⁾ *A* (vergl. die Fig.) condensirt man in einer guten Kältemischung ca. 200 g. Flussssäure (s. u.), giebt in langsamem Strahl gut gekühltes Antimonpentachlorid hinzu, etwa ein Viertel der Theorie, in unserem Fall ca. 150 g. Nach der ersten starken Salzsäureentwicklung setzt man den Aufsatz *B* auf und kann nun ruhig 10 Minuten lang die Salzsäure frei entweichen lassen, wobei natürlich die Retorte in ihrer Kältemischung stehen bleiben muss. Inzwischen befestigt man das bei der Flusssäuredestillation benutzte Kühlrohr *C* mit aufsitzendem Helm *D* mittelst eines Gummistopfens in einem aus 2 in einander geschachtelten Blechbüchsen (z. B. van Houten's Carabüchsen) hergestellten Rückflusskühler²⁾ und verschliesst dann dessen oberes freies Ende mit einer Kupferkapsel, die eine feine Öffnung zum Entweichen der Salzsäure besitzt. Kupferkapsel, Helm und ebenso der Aufsatz werden mit Schwefel aneinander gedichtet.



Nachdem man den Rückflusskühler mit einer guten Kältemischung gefüllt hat, verschliesst man ihn oben mit einer Holzplatte, um ein rasches Schmelzen des Eises zu verhindern. Hierauf stellt man ihn auf einen Dreifuss, schliesst unten rasch die Retorte *A* mit Aufsatz *B* an, bringt alles zusammen in einen Topf mit Wasser von 0° und dichtet *B* an *C* mit Schwefel. Man setzt den Versuch am besten abends in Gang, überlässt den Apparat bis zum anderen Morgen sich selbst und geht dann, indem man die Kältemischung öfters erneuert, langsam mit der Temperatur des Bades höher — derart, dass dauernd ein ziemlich lebhafter Gasstrom aus der Kapselöffnung am Kühlrohrverschluss entweicht. Auf das stetige Ansteigen der Temperatur ist besonders zu achten, da bei einer zu raschen Erwärmung, wenn auch nur um $\frac{1}{2}$ — 1° ein grosser Theil der Flussssäure plötzlich innerhalb weniger Minuten wegkochen kann und der Verlust durch abermalige Zugabe von Flussssäure ersetzt werden muss, was, abgesehen von dem Zeitverlust und den

¹⁾ Kupfergefässe lassen sich nicht verwenden, da das Antimonpentafluorid in Gegenwart von Fluorwasserstoffsäure durch Kupfer zu Trifluorid reducirt wird.

²⁾ Deren Zwischenraum wurde mit Sägespänen ausgefüllt und nach oben hin mit Gyps abgedichtet.

apparativen Schwierigkeiten, durch das oft nicht zu vermeidende Einathmen der ätzenden Dämpfe äusserst belästigend und gefährlich ist. Hat man ca. $40-50^{\circ}$ erreicht, so hört die Salzsäure-Entwicklung auf, und man kann die Temperatur nun etwas rascher steigern. Bei ca. $75-80^{\circ}$ beginnt aber eine lebhaftere Flusssäure-Entwicklung; alsdann ist die Temperatur längere Zeit constant zu halten, da bei der geringsten Steigerung derselben dichte Dampf wolken entweichen, die neben Flusssäure auch Antimonpentafluorid enthalten. Sobald die Flusssäure Entwicklung nachlässt, erhöht man die Temperatur abermals langsam, sodass man gegen Abend auf 100° kommt, ersetzt nun das Wasserbad durch ein Oelbad, die Kältemischung durch Wasser von gewöhnlicher Temperatur und erwärmt weiter bis auf 150° , was innerhalb einer halben Stunde geschehen kann. Die Flusssäure-Entwicklung lässt allmählich nach und hört bei 150° auf. Man füllt nun den leicht gelb gefärbten Inhalt der Retorte in einen Platinfractionirkolben, destillirt die bei $149-150^{\circ}$ siedende Flüssigkeit aus einem Oelbade bei ca. $170-220^{\circ}$ Aussentemperatur ab und fängt das wasserhelle Antimonpentafluorid in Platinfläschchen auf. Das Antimonpentafluorid lässt sich natürlich auch aus der Retorte selbst destilliren. Zu diesem Zweck nimmt man Aufsatz und Kühlrohr mit aufsitzendem Helm aus dem Rückflusskühler heraus, ersetzt den Aufsatz durch den Helm, umgibt das Rohr mit einem Kühlmantel und destillirt in der Weise, wie Ruff und Plato (loc. cit.) dies bei der Flusssäure-Destillation beschrieben haben.

Die Platinfläschchen sind gut verschlossen aufzubewahren, da das Antimonpentafluorid sehr leicht Feuchtigkeit anzieht. Man stülpt am besten einen abgesprengten Reagensglasboden über den Stopfen. Den Stopfen selbst mit Paraffin zu dichten, ist nicht rathsam, da Paraffin angegriffen und gelöst wird. So verschlossen lässt sich das Antimonpentafluorid unbegrenzt lange aufbewahren.

In obiger Ansführung haben wir einige Anweisungen gegeben, die nicht ohne weiteres verständlich sind, sondern noch einer Erklärung bedürfen. Dies gilt zunächst für die Anwendung des grossen Ueberschusses an Flusssäure. Derselbe ist nöthig, da das gebildete Antimonpentafluorid mit der Flusssäure offenbar ein Fluorhydrat bildet, welches mit Antimonpentachlorid erheblich langsamer reagirt und erst bei höherer Temperatur wieder in seine Bestandtheile zerfällt. Es spricht für diese Annahme die wiederholte Beobachtung, dass der Inhalt der Retorte, wenn dieselbe nur noch Antimonpentafluorid und überschüssige Flusssäure enthält, bei gewöhnlicher Temperatur entweder fest ist oder feste Massen enthält, während das reine Antimonpentafluorid flüssig ist. Sie findet ihre Stütze auch in der besonders lebhaften Flusssäure-Entwicklung bei 80° , indem bei dieser Temperatur offenbar der Zerfall des Fluorhydrats eintritt. Es ist wahrscheinlich, dass dieses Fluorhydrat die Zusammensetzung $SbF_5 \cdot 5HF$ besitzt, da nach unseren Versuchen das Doppelte der Theorie an Flusssäure, also 10 Mol. Flusssäure auf 1 Mol. Antimonpentachlorid, noch nicht

genügt, die Umsetzung zu einer vollständigen zu machen¹⁾. Die Flusssäure ist vollständig zu entfernen, ehe das Antimonpentafluorid destilliert werden kann: Wenn alsbald nach dem Aufhören der Salzsäure-Entwicklung bei 50° der Inhalt der Retorte destilliert wird, so geht schon unter 100° ein nahezu constant siedendes Gemisch von Antimonpentafluorid und Flusssäure über. Die hierdurch bedingten Verluste im Vorlauf waren der Grund für die schlechten Ausbeuten an Antimonpentafluorid bei den ersten Versuchen, bei denen auf völlige Entfernung der Flusssäure in der oben beschriebenen Weise vor der endgültigen Destillation nicht geachtet worden war.

Ein weiterer Umstand, der die Ausbeute erheblich beeinträchtigen kann, ist der, dass bei der Darstellung der Flusssäure aus Kaliumfluoridfluorhydrat in so grossen Mengen leicht Kaliumfluorid in die Flusssäure mit übergerissen wird. Dieses Kaliumfluorid bildet, wie schon Marignac²⁾ angiebt und wir bestätigen können, mit Antimonpentafluorid eine Doppelverbindung und thut dies auch bei Gegenwart von überschüssiger Flusssäure. Die Verbindung bleibt bei der Destillation des Antimonpentafluorids im Rückstand und bedingt einen entsprechenden Verlust an Pentafluorid. Man thut also gut, die Flusssäure vorher nochmals zu reinigen, indem man sie erst in einem Kupferballon auffängt und erst aus diesem in die Platinretorte destilliert (s. Ruff und Plato, l. c.).

Auch der zum Dichten verwandte Schwefel löst sich im Pentafluorid, wenn er in dieses gelangt, und kann eine entsprechende Menge desselben zurückhalten. Auf die Folgen unvollkommener Fluorierung haben wir schon in der ersten Arbeit hingewiesen.

Eigenschaften des Antimonpentafluorids.

Seine physikalischen Eigenschaften sind bereits von Ruff und Plato angegeben worden³⁾. Es ist denselben nur noch eine Correctur des Siedepunktes hinzuzufügen, den wir jetzt bei wiederholtem Destillieren zu 149–150° (gegen 155° früher) bestimmten.

Hinsichtlich der chemischen Eigenschaften geben wir nachstehend erst unsere qualitativen, dann daran anschliessend unsere quantitativen Beobachtungen wieder. In einigen Fällen haben wir

¹⁾ Berechtigung zur Annahme einer solchen Fluorhydrat-Bildung ergibt sich übrigens auch schon aus dem analogen Verhalten des Pentachlorids (diese Berichte 36, 249 [1903]) und wird bestätigt durch die Angaben Marignac's (Ann. d. Chem. 145, 239), der seine Fluorhydrate von einer Meta- und Pyro-Antimonsäure HSbF_6 und H_2SbF_7 abgeleitet hat.

²⁾ Ann. d. Chem. 145, 239.

³⁾ Diese Berichte 39, 673 [1904].

auch das entsprechende Verhalten des Antimontrifluorids zum Vergleich herangezogen.

Qualitatives.

Verhalten des Antimonpentafluorids gegen einige Elemente und anorganische Verbindungen.

Chlor: Es findet keine sichtbare Reaction statt. Fluor bildet sich nicht.

Brom: Bei Zusatz von Brom zu Antimonpentafluorid entsteht ohne erhebliche Wärmeentwicklung eine theerartige, dickflüssige, dunkelbraune Masse; sie enthält eine Verbindung von Antimonpentafluorid und Brom, wohl der Zusammensetzung: $\text{SbF}_5 \cdot \text{Br}$ (Weiteres s. u.).

Jod: Mit Jod reagirt Antimonpentafluorid unter Wärmeentwicklung und Bildung einer rein blaugrünen Flüssigkeit, aus welcher wir zwei Verbindungen von Antimonpentafluorid und Jod der Zusammensetzung $(\text{SbF}_5)_2\text{J}$ und $(\text{SbF}_5)\text{J}$ gewinnen konnten (Weiteres s. u.).

Schwefel: Mit Schwefel bildet Antimonpentafluorid eine blaue Lösung, aus welcher sich gleichfalls eine Verbindung beider Substanzen, das Schwefelantimonpentafluorid $\text{SbF}_5 \cdot \text{S}$, darstellen liess (Weiteres s. u.).

Phosphor: Phosphor reagirt unter Feuererscheinung, Selbsterwärmung und Bildung eines dicken, gelblichen Dampfes, der sich als festes Sublimat an die Glaswände ansetzt.

Metalle: Gegen die meisten trocknen Metalle verhält sich Antimonpentafluorid indifferent. Natrium verbrennt in der Wärme unter Bildung eines weissen Dampfes. Arsen reagirt nicht. Antimonstaub wirkt reducirend und verwandelt sich in Trifluorid; dabei erstarrt die ganze Masse unter Bildung von Antimonpentafluorid-Antimontrifluorid-Verbindungen (s. u.).

Luft: In trockner Luft und trockenem Kohlensäurestrom verdampft Antimonpentafluorid, ohne Sauerstoff aufzunehmen oder einen Rückstand zu hinterlassen.

Wasser: Geht mit wenig Wasser erst in das feste Hydrat $\text{SbF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ über¹⁾ und bildet mit mehr Wasser unter heftigem Zischen eine klare, auch beim Kochen sich nicht zersetzende Lösung.

Die wässrige Lösung des Antimonpentafluorids wird in der Kälte sofort weder durch Schwefelwasserstoff gefällt noch durch Jodkalium unter Ausscheidung von Jod zersetzt. Beide Reagentien wirken erst in der Hitze; doch ist die Einwirkung bei 100° selbst nach 12 Stunden langem Erhitzen noch nicht vollständig.

¹⁾ Diese Berichte 37, 679 [1904].

Auf Zusatz von Natronlauge oder Natriumcarbonatlösung erfolgt allmählich die Bildung und Ausscheidung des sauren Natrium-pyroantimoniats, und zwar quantitativ, sofern der Lösung noch dasselbe Volumen Alkohol zugesetzt wird, sodass diese Reaction in Antimonpentafluoridlösungen mit Vortheil zur Bestimmung des Antimons benutzt werden kann.

Beispiel: 0.787 g SbF_5 gaben 0.9259 g $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{Na}_2\text{H}_2 + 6\text{aq}$ anstatt 0.9290 g.

Beim Eindampfen der wässrigen Lösung hinterbleibt ein Hydrat des Antimonpentafluorids als gummöser Rückstand, der sich beim Erhitzen (auch im Vacuum) unter Abgabe von Flusssäure und Wasser zersetzt. Es hinterbleibt schliesslich Antimonsäure. Es ist uns auch nicht durch Erhitzen mit Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd gelungen, aus diesem Rückstand das wasserfreie Antimonpentafluorid zu bereiten.

Es scheint mir nöthig, dies besonders zu betonen, da z. B. Moissan's Handbuch (II, 35) trotzdem angiebt, dass Berzelius und Marignac die Bildung von Antimonpentafluorid bei der Einwirkung von wässriger Flusssäure auf Antimonsäure beobachtet hätten, und den oben genannten gummösen Rückstand, ohne dessen längst bekannten Wassergehalt zu berücksichtigen, dem von uns zum ersten Mal dargestellten Antimonpentafluorid einfach an die Seite stellt.

Schwefelwasserstoff: Im Schwefelwasserstoffstrom überzieht sich Antimonpentafluorid unter Flusssäure-Entwickelung und Ausscheidung gelber Nebel mit einer rothgelben Kruste, die eine weitere Einwirkung hindert. Durchstösst man sie, so erblickt man eine dunkelblaue, weiche Masse, die mit Schwefelwasserstoff genau wieder ebenso wie zuerst beschrieben reagirt. In der Kälte ist die Einwirkung schwächer; das Pentafluorid färbt sich zunächst blau und wird dann erst bei ca. 40° gelbroth. Da sich Schwefel mit blauer Farbe in Antimonpentafluorid löst, so ist die Erklärung der Erscheinung nicht schwer. Es entstehen Schwefel, Flusssäure und ein Antimonsulfid neben Antimontrifluorid.

Ammoniak: Unter lebhafter Wärmeentwickelung stürmische Reaction. Das Pentafluorid überzieht sich mit einer gelbrothen Kruste, die die Reaction unterbricht. Bei anderer Anordnung lässt sich der Versuch so leiten, dass das Fluor des Antimonpentafluorids theilweise durch Ammoniakreste ersetzt wird; das Endproduct der Reaction ist dann die Verbindung $\text{Sb}_2\text{F}_8(\text{NH}_3)_3$ (Weiteres s. u.).

Schwefelstickstoff: Reagirt beim Erwärmen unter schwachem Verpuffen und Ausscheiden eines Oels, das in der Kälte erstarrt.

Schwefelchlorid: Mit 80 pCt. Chlor enthaltendem Chlorschwefel (Schwefelchlorid) reagirt es in der Kälte anfangs nicht. Allmählich leitet sich jedoch ohne Gasentwickelung unter starkem Erwärmen die Reaction ein. Die Masse wird fest, und an den Wänden sammeln

sich gelbe, ölige Tröpfchen, die beim Reiben mit einem Glasstab erstarren. Die Reaction soll noch weiter verfolgt werden.

Chromylchlorid: Bildet geringe Mengen einer gasförmigen, gelben, gegen Feuchtigkeit ausserordentlich empfindlichen und mit allen Stoffen ausser Platin sehr reactionsfähigen Verbindung, in der wir das in reiner Form noch unbekanntes Chromylfluorid vermuthen¹⁾.

Molybdänpentachlorid: Dasselbe löst sich in Antimonpentafluorid ohne sichtbare Reaction. Erst bei stärkerem Erhitzen über 100° tritt eine Umsetzung ein, indem sich ein Molybdänfluorid und Antimonpentachlorid bilden, welches letzteres dann einen Theil seines Chlors abgibt und in bekannter Weise²⁾ mit dem überschüssigen Antimonpentafluorid zu Verbindungen der Form: $(SbF_3)_2 - 5(SbF_5)$ zusammentritt. Bei 220° destillirt eine braune, harzige Masse, welche beim Stehen im geschlossenen Rohr fest wird, uns aber keine einheitlichen Analysenzahlen ergab. Versuche, sie in ihre Bestandtheile zu trennen, verliefen ergebnisslos. Auch die gleichzeitige Einwirkung von Chlor bezw. Brom neben Antimonpentafluorid auf Molybdänpentachlorid führte zu keinem anderen Ergebniss.

Wolframhexachlorid: Setzt sich in äusserst lebhafter Reaction zu Wolframhexafluorid um; die Reaction wurde zur Darstellung von Wolframhexafluorid benutzt³⁾.

Phosphortrichlorid: In der Kälte zunächst keine Einwirkung; das Antimonpentafluorid setzt sich als schwere Flüssigkeit zu Boden. Bei Zimmertemperatur tritt die Reaction jedoch plötzlich mit ausserordentlicher Heftigkeit ein unter starker Entwicklung von Salzsäure und Bildung von Phosphortrifluorid.

Phosphorperoxyd: Mit Phosphorperoxyd giebt Antimonpentafluorid beim Erwärmen starke Gasentwicklung (Phosphorperoxyfluorid).

Arsensulfid: Arsensulfid löst sich zu einer tiefblauen Flüssigkeit.

Arsentrifluorid: Beim Zusammenbringen von Arsentrifluorid mit gekühltem Antimonpentafluorid beobachtet man eine mehr oder weniger starke, weisse Krystallausscheidung, je nach der Temperatur und den Mengenverhältnissen. Um über die Natur dieser Verbindungen einigen Aufschluss zu erhalten, wurden die Flüssigkeiten in mehreren molekularen Verhältnissen gemischt und deren Erstarren und Schmelzen beobachtet. Es liess sich jedoch keine Mischung finden, die einmal erstarrt, wieder innerhalb eines nur geringen Temperaturintervalles einheitlich geschmolzen wäre, vielmehr fanden wir im gün-

¹⁾ Versuche, dasselbe rein darzustellen, sind uns bisher stets missglückt.

²⁾ Diese Berichte 37, 673 [1904].

³⁾ Wir werden hierüber an anderer Stelle ausführlicher berichten.

stigsten Fall, und zwar bei einem Mengenverhältniss von etwa $\frac{1}{2}$ bis 1 Mol. Arsen-trifluorid auf 1 Mol. Antimon-pentafluorid, Krystallaus-scheidungen, welche erst unterhalb -20° vollständig erstarrten und oberhalb $+30^{\circ}$ wieder vollständig geschmolzen waren.

Mischungen mit höherem oder niederem Gehalt an Trifluorid erstarrten noch schwerer und schmolzen schon bei weit niedriger Temperatur. Hieraus geht hervor, dass bei der Mischung von Antimon-pentafluorid und Arsen-trifluorid neue chemische Verbindungen entstehen, wahrscheinlich der Art, dass das Arsen-trifluorid zum Theil fluorirt wird und in dieser Form sich mit dem Antimon-Pentafluorid oder -Trifluorid verbindet.

Bei Zusatz von Brom zu dem Gemisch von Arsen-trifluorid und Antimon-pentafluorid bildet sich gasförmiges Arsen-pentafluorid, über dessen Darstellung und Eigenschaften wir schon früher berichtet haben¹⁾.

Antimon-trifluorid: Bildet unter Wärmeentwicklung Verbindungen der Zusammensetzung $SbF_3 \cdot 2SbF_3$ bis $SbF_3 \cdot 5SbF_3$ ²⁾.

Wismuth-trifluorid-fluorhydrat: Ist unlöslich in Antimon-pentafluorid, eine Reaction ist auch beim Einleiten von Chlor oder bei Zugabe von Brom nicht zu erzielen.

Zinntetrachlorid: Reagirt unter starker Gasentwicklung und Bildung von Salzsäure. Das Gemisch färbt sich dunkel, wird dick und fest.

Titantetrachlorid: Unter stürmischer Reaction und Entwicklung von Salzsäuredämpfen erstarrt das Flüssigkeitsgemisch zu einer festen, gelben Masse; Bildung von Titan-tetrafluorid.

Silicium-tetrachlorid: Schon in der Kälte starke Gasentwicklung von Salzsäure und Bildung von Silicium-tetrafluorid.

Kieselsäure (colloidal, entwässert): Giebt beim Erwärmen Anlass zur Ausscheidung von Antimonsäure und Bildung von Silicium-tetrafluorid.

Bleisuperoxyd: Keine Einwirkung.

Bleifluorid: Unlöslich, ebenso wie Wismuth-trifluorid.

Kaliumfluorid: Unter allmählichem Erhärten der gesamten Masse Bildung des Marignac'schen Doppelsalzes.

Verhalten des Antimon-pentafluorides gegen organische Substanzen.

Filterpapier, Holz, Kork, Kautschuk werden sofort angegriffen und bei Zutritt von Luftfeuchtigkeit augenblicklich verkohlt.

¹⁾ Ruff und Graf, diese Berichte 39, 67 [1906].

²⁾ Ruff und Plato, diese Berichte 37, 679 [1904].

Mit Benzol erfolgt starke Reaction unter Zischen und Erwärmung und Bildung eines schwarzen, schmierigen Niederschlages; gleichzeitig tritt ein stechender Geruch (HF) auf.

Aether: Unter starkem Aufkochen und Wärmeentwicklung äusserst lebhafte Reaction und Ausscheidung eines schwarzen, schmierigen Productes; die Flüssigkeit darüber ist gelbbraun.

Alkohol: Unter Erwärmung klare Lösung. Die Flüssigkeit färbt sich braun.

Aceton: Starke Erwärmung und Niederschlag. Niederschlag und Flüssigkeit sind undurchsichtig schwarz.

Eisessig: Unter schwachem Erwärmen und Zischen klare Lösung.

Essigäther: Aufzischen; Flüssigkeit färbt sich braun.

Schwefelkohlenstoff: Bildet mit Antimonpentafluorid in lebhafter Reaction, jedoch ohne Gasentwicklung, einen festen, gelben, stark hygroskopischen Körper.

Petroläther: Bildung eines schmierigen, schwarzen Harzes.

Toluol: Schwarzer Niederschlag; Flüssigkeit röthlich.

Chloroform: Schon in der Kälte heftige Gasentwicklung, unter Bildung flüchtiger Fluoride; völlige Lösung. Aehnlich verhält sich

Tetrachlorkohlenstoff: doch tritt die Gasentwicklung hier nicht schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, vielmehr muss man das Gemisch erst auf ca. 45° erwärmen; die Flüssigkeit fängt dann plötzlich an lebhaft zu sieden und entwickelt ein Gas, das sich sehr leicht in einem mit Eis gekühlten Reagensglas verdichten lässt und bereits bei Handwärme wieder wegdampft; in Wasser ist es unlöslich, in Alkohol und Aether dagegen leicht löslich — wohl CCl_3F .

Die Reaction erinnert lebhaft an einen Versuch von Swarts¹⁾, der bei der Einwirkung von Antimontrifluorid und Brom auf Kohlenstofftetrachlorid bei 45° ein Gas erhielt, das ein dem unserigen völlig analoges Verhalten zeigte. Es liess sich leicht condensiren, siedete bei $24,9^{\circ}$, war in Wasser unlöslich, löste sich aber sehr leicht in Alkohol und Aether und hatte die Zusammensetzung CCl_3F .

Da Antimontrifluorid mit Tetrachlorkohlenstoff allein nicht reagierte, nahm Swarts an, dass die Fluorirung durch die Gegenwart von fünfwerthigem Antimon bedingt sein müsse, indem sich intermediär SbF_3Br_2 oder SbF_3F_2 , also Antimonpentafluorid, bilde, in welchem das Fluor leichter beweglich sein müsste.

Durch unseren Versuch wird diese Annahme vollkommen bestätigt.

¹⁾ Acad. Roy. de Belgique [3] 24, 309—320.

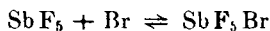
Quantitatives.

Brom und Antimonpentafluorid.

Fügt man Brom zu Antimonpentafluorid, so treten beide unter geringfügiger Wärmeentwicklung und Bildung einer bei Zimmertemperatur wachweichen und bei wenig höherer Temperatur dünnflüssigen, stets nach Brom riechenden Masse in Reaction; deren Consistenz ist am dicksten dann, wenn auf 1 Mol. SbF_5 $1\frac{1}{4}$ Atom Brom vorhanden sind, und deren Bromtension ist zwischen Zimmertemperatur und etwa 140° am geringsten dann, wenn auf 1 Mol. SbF_5 etwa gerade 1 Atom Brom kommt; mit Wasser zersetzt sie sich, indem das aufgenommene Brom quantitativ zurückgebildet wird, während das Antimonpentafluorid in Lösung geht; dementsprechend entwickelt sie an feuchter Luft Bromdämpfe.

Es wurden z. B. 4.03 g SbF_5 mit überschüssigem Brom (4 g) im Platinschiffchen zusammengegeben und dann im Kohlensäurestrom auf 90° erhitzt bis nahezu¹⁾ Constanz eingetreten war; der Rückstand wog dann 5.48 g, hatte also 1.43 g Brom aufgenommen (Theorie für SbF_5Br 1.49 g) oder 20 g SbF_5 wurden im Platinkolben mit 10 g Brom gemischt und im Schwefelsäurebad bis auf 140° erhitzt; sie gaben hierbei 2.8 g Brom ab, hielten also 7.2 g Brom fest (Theorie für SbF_5Br 7.4 g). Ueber 140° bis etwas oberhalb des Siedepunktes des SbF_5 (150°) verliert die Antimonpentafluorid-Brom-Verbindung weiter Brom, bis bei etwa 160° ein Gemisch von Antimonpentafluorid und Brom destillirt, dem zuletzt reines Antimonpentafluorid folgt. Im Rückstand hinterbleibt nichts; eine Reduction des Antimonpentafluorids zu Antimontrifluorid unter der Wirkung des Broms tritt also nicht ein, ein Schluss, der auch dadurch noch weiter sichergestellt ist, dass in dem übergegangenen Brom durch Ausschütteln mit Wasser und Prüfung auf Bromsäure Bromfluoride nicht nachweisbar sind.

Alle diese Beobachtungen berechtigen zu der Annahme, dass Brom und Antimonpentafluorid zu einer losen, leicht schmelzenden, schon bei gewöhnlicher Temperatur zu geringem Betrag dissociirenden Verbindung SbF_5Br , entsprechend der Gleichung:



zusammentreten, dessen Dissociation in der Nähe des Siedepunktes des Antimonpentafluorids vollständig wird.

Jod und Antimonpentafluorid.

Jod und Antimonpentafluorid treten unter beträchtlicher Wärmeentwicklung in Reaction und bilden je nach den angewandten Pentafluoridmengen feste, dunkelbraune oder grünblaue Ver-

¹⁾ Völlige Constanz lässt sich bei dieser Temperatur nicht erreichen, da hier auch das Antimonpentafluorid schon merkbare Dampftension besitzt.

bindungen, halb feste, dunkelgrüne, von langen, prismatischen Krystallen durchsetzte Massen oder eine grünblaue Lösung.

Die Zusammensetzung der hierbei entstehenden Verbindungen suchten wir in der Weise festzustellen, dass in Platinschiffchen und Platinrohr einerseits Jod mit einem grossen Ueberschuss von Antimonpentafluorid, andererseits Antimonpentafluorid mit einem grossen Ueberschuss von Jod in möglichst gleich raschem Kohlensäurestrom auf verschiedene Temperaturen verschieden lange erhitzt wurden und in den Reactionsrückständen alsdann das Jod und zur Controlle zum Theil auch das Antimonpentafluorid (die betreffenden Versuche sind unten durch einen Stern bezeichnet) bestimmt wurden. Aus der Constanz der Zusammensetzung innerhalb grösserer Temperaturintervalle und aus der Geschwindigkeit, mit der sich die betreffende Zusammensetzung bei längerem Erhitzen einstellte bezw. änderte, konnten dann Rückschlüsse auf die Art der Verbindung selbst gezogen werden.

Ein derart tastendes Verfahren erwies sich bei diesen gegen Feuchtigkeit überaus empfindlichen Substanzen als nöthig, da ein Arbeiten in Glas, Verfolgen der Prozesse durch Zusehen, Bestimmung von Schmelzpunkten und dergl. theils unmöglich, theils — besonders auch in Folge der Kostbarkeit des Ausgangsmaterials — nur mit sehr grossen Schwierigkeiten zu erreichen war. Das gewählte Verfahren hatte noch den Nachtheil, dass jeder Versuch neu angesetzt werden musste und hierbei das Antimonpentafluorid leicht Feuchtigkeit aufnahm; auch die Kohlensäure führte trotz sorgfältigsten Trocknens über Phosphorperoxyd immer noch Spuren Feuchtigkeit mit sich, die sich besonders dann, wenn die Substanzen lange im Gasstrom verweilen, bei deren geringer Menge empfindlich bemerkbar machten (z. B. Vers. 8).

Obwohl unsere Versuche demnach die Frage nach der Zahl der zwischen Antimonpentafluorid und Jod sich bildenden Combinationen nach keiner Richtung hin erschöpfend beantworten können, so lässt sich denselben doch Folgendes entnehmen:

Bei Verwendung eines Ueberschusses von Antimonpentafluorid erhält man beim Erhitzen auf $160\text{--}220^{\circ 1)}$ die Verbindung $(\text{SbF}_5)_2\text{J}$ als dunkelblaugrün krystallinische Masse, indem auch bei längerem Erhitzen durch die Kohlensäure fast kein Jod, sondern nur das überschüssige Antimonpentafluorid weggeführt wird. Ueber etwa 240° giebt die Verbindung $(\text{SbF}_5)_2\text{J}$ erneut Antimonpentafluorid ab und nähert sich der Zusammensetzung $(\text{SbF}_5)_{1.4}\text{J}$, mit welcher sie unverändert destillirt. Da die Dämpfe violett gefärbt sind und sich auch theilweise getrennt als reines Jod und braune Verbindung condensiren, so

¹⁾ Die Temperaturen sind die ausserhalb des Platinrohres im Luftbad gemessenen; die wirklichen Temperaturen liegen ca. 20° tiefer.

ist anzunehmen, dass die Destillation von einer Dissociation der obigen Verbindung begleitet ist.

Versuchsdaten:

	1.	Erhitzt auf	160 ⁰	während	2	Std.n.:	Zus.	1 J:	2.01	SbF ₅
* 6.	»	»	180 ⁰	»	³ / ₄	»	:	»	1	» : 1.99
* 7.	»	»	180 ⁰	»	1 ¹ / ₂	»	:	»	1	» : 2.02
8.	»	»	180 ⁰	»	3	»	:	»	1	» : 1.84
3.	»	»	220 ⁰	»	2	»	:	»	1	» : 1.92
5.	»	»	240 ⁰	»	2	»	:	»	1	» : 1.63
12.	»	»	260 ⁰	»	1	•	:	»	1	» : 1.30
14.	»	»	260 ⁰	»	2	•	:	»	1	» : 1.40
* 13.	»	»	260 ⁰	»	3	•	:	»	1	» : 1.39

Die Verbindung (SbF₅)₂J schmilzt bei 110—115⁰ und giebt noch bei 240⁰ keine Joddämpfe ab; sie löst sich in Wasser unter Zischen und Abscheidung all' ihres Jods. Ihre Reactionen entsprechen denjenigen einer losen Verbindung von Antimonpentafluorid und Jod und sind dem reinen Antimonpentafluorid gegenüber nur abgeschwächt.

Geht man von einem Jod-Ueberschuss aus und einer oberhalb des Siedepunktes des Jods (Sdp. 184⁰) gelegenen Temperatur, so hinterbleibt, nachdem das überschüssige Jod verdampft ist, die Verbindung SbF₅J; dieselbe zerfällt beim Erhitzen auf über 260⁰ weiter, indem erneut Jod weggeht, bis wieder die Zusammensetzung (SbF₅)_{1,4}J erreicht ist.

Versuchsdaten:

	9.	Erhitzt auf	220 ⁰	während	³ / ₄	Std.n.:	Zus.	1 J:	0.69	SbF ₅
* 10.	»	»	220 ⁰	»	1 ¹ / ₂	»	:	»	1	» : 0.95
* 11.	»	»	220 ⁰	»	3	»	:	»	1	» : 1.06
15.	»	»	240 ⁰	»	³ / ₄	»	:	»	1	» : 0.95
4.	»	»	240 ⁰	»	2	»	:	»	1	» : 0.98
15.	»	»	300 ⁰	»	1	»	:	»	1	» : 1.39

Die Verbindung SbF₅J schmilzt etwas unter 80⁰; sie ist im Gegensatz zur vorigen dunkelbraun gefärbt und zersetzt sich mit Wasser nur langsam, indem das zuerst ausgeschiedene Jod eine schützende Schicht für dasselbe bildet. Seine Reactionen sind dieselben wie diejenigen der vorhergehenden Verbindung und denjenigen des freien SbF₅ gegenüber noch weiter abgeschwächt.

Schwefelantimonpentafluorid, SbF₅S.

Schwefel löst sich in Antimonpentafluorid mit dunkelblauer Farbe. Aus dieser Lösung lässt sich, wenn sie auf 1 Atom Schwefel mehr als 1 Molekül Pentafluorid enthält, der Ueberschuss des Letzteren durch Erhitzen auf nicht mehr denn 300⁰ leicht abdestilliren;

im Rückstand bleibt dann eine nach dem Erkalten weisse Masse der Zusammensetzung SbF_5S . Erhitzt man auf etwa 400° , so verflüchtigen sich sowohl Schwefel wie Antimonpentafluorid, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. In einem Platinschiffchen wurde trockener, fein gepulverter Schwefel mit überschüssigem Antimonpentafluorid zusammengebracht und dann der Ueberschuss des Letzteren aus einem Platinrohr durch Erhitzen auf ca. $120-130^\circ$ in trockenem Stickstoffstrom verdampft. Das Auftreten eines flüchtigen Schwefelfluorids, das wir anfangs erwartet hatten, war während des Erhitzens nicht zu beobachten. Traten jedoch Spuren von Feuchtigkeit zu unserer Substanz, so veranlassten sie deren theilweise Zersetzung unter Bildung von etwas Thionylfluorid, Schwefel, Flusssäure und schwefliger Säure, bis schliesslich ein durch gelösten Schwefel resp. Antimontrisulfid stellenweise mehr oder weniger dunkel gefärbter Rückstand blieb.

Die Analyse der neuen Verbindung ergab die Zusammensetzung SbF_5S . Die Substanz wurde in Schwefelammonium gelöst, aus der Lösung wurde mit Calciumchlorid das Fluor und im Filtrat durch Ansäuern das Antimon gefällt. Zur Bestimmung des Schwefels wurde der Körper mit Natronlauge im geschlossenen Rohr zersetzt, der abgeschiedene Schwefel durch Chlor zu Schwefelsäure oxydirt und als Baryumsulfat gefällt und gewogen.

0.3956 g Sbst.: 0.2714 g Sb_2S_3 , 0.3186 g CaF_2 . — 0.3965 g Sbst.: 0.3610 g BaSO_4 .

SbF_5S . Ber. F 38.46, Sb 48.59, S 12.95.

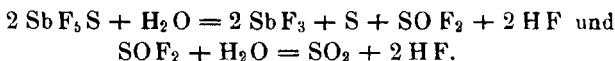
Gef. » 39.17, » 48.98, » 12.50.

Daraus berechnete sich das Atomverhältnis:

$\text{Sb} : \text{F} : \text{S} = 1 : 5.05 : 0.955$ also SbF_5S .

Das Schwefel-antimonpentafluorid ist ausserordentlich hygroskopisch; an feuchter Luft zerfliesst es augenblicklich unter Abgabe eines stechend riechenden Gases und Ausscheidung gelber Tropfen von elementarem Schwefel, der unterm Mikroskop leicht als solcher zu erkennen ist. Dabei findet eine theilweise Reduction des Antimonpentafluorids zu Trifluorid statt, die titrimetrisch verfolgt werden kann. Während nämlich die frisch dargestellte weisse Substanz in wässriger Lösung schon mit 2 Tropfen $\frac{1}{10}$ -Jodlösung bei Gegenwart von Stärke blau gefärbt wird, verbrauchten 0.1684 g Substanz, die einige Secunden der Luft ausgesetzt waren, 3.09 ccm $\frac{1}{10}$ -Jod, entsprechend 0.0186 g dreiwerthigem Antimon. Die wässrige Lösung enthält Flusssäure und lässt deutlich den Geruch nach schwefliger Säure wahrnehmen, die man durch Kochen austreiben und bestimmen kann. Ausserdem entweicht etwas Thionylfluorid, das sich durch seinen charakteristischen Geruch leicht als solches erkennen lässt; Versuche zur quantitativen Bestimmung des Schwefeldioxyds und Thionylfluorids ergaben schwankende Werthe. Doch machen es

unsere Beobachtungen sehr wahrscheinlich, dass die Zersetzung etwa nach folgender Gleichung vor sich geht:



Das SbF_5S schmilzt bei ca. 230° zu einer blauen Flüssigkeit. Der Farbenumschlag beim Schmelzen lässt im Verein mit obigen Beobachtungen darauf schliessen, dass die Substanz beim Schmelzen zu geringem Betrag in ihre Componenten dissociirt, sodass die blaue Färbung auf einen Gehalt an elementarem Schwefel zurückzuführen ist.

Die Dichte des Schwefelantimonpentafluorids konnte ebenso wenig wie diejenige der übrigen Antimonpentafluorid-Verbindungen bestimmt werden, da alle diese Verbindungen, ähnlich dem Pentafluorid selbst, mit allen angewandten Lösungsmitteln in Reaction treten. Die Reactionen des Schwefelantimonpentafluorids sind — nur entsprechend abgeschwächt, wie in den Jodantimonpentafluoriden — in erster Linie diejenigen des Antimonpentafluorids selbst.

Es löst sich unter Zischen und Ausscheidung von Schwefel in Alkohol, verschmiert zu einer schwarzen Masse mit Aether, Benzol, Alkohol und Schwefelkohlenstoff, mit letzterem jedoch, ohne dass Schwefel aus ihr herausgelöst würde — ein weiterer Beweis, dass in dem SbF_5S eine chemische Verbindung und kein einfaches Gemenge vorliegt.

In Tetrachlorkohlenstoff löst sich das SbF_5S nach längerem Stehen mit gelber Farbe auf. Verdampft man die Lösung auf dem Wasserbade, so tritt deutlich der Geruch nach Schwefelchlorür auf, und es hinterbleibt ein schwerflüssiges Oel, das in der Kälte erstarrt.

Zusammenfassung und Verhalten von Antimontrifluorid gegen Antimonpentafluorid, Chlor, Brom, Jod und Schwefel.

Wie sich aus Vorstehendem ergibt, nimmt die Verbindungsfähigkeit des Antimonpentafluorids mit den Halogenen und dem Schwefel in der Reihenfolge Chlor, Brom, Jod, Schwefel zu. Das Antimonpentafluorid verhält sich dem Brom, Jod und Schwefel gegenüber also offenbar als negativer Complex, etwa von der Stärke des elementaren Chlors. Dieser Schluss findet seine Stütze auch in dem Verhalten des Antimonpentafluorids gegen Antimontrifluorid und demjenigen des Antimontrifluorids gegen Chlor, Brom, Jod und Schwefel. Wie ich schon gemeinschaftlich mit Wilhelm Plato gezeigt habe, bilden Antimonpentafluorid und Antimontrifluorid unter erheblicher Wärmeentwicklung sehr beständige Verbindungen der empirischen Zusammensetzung $\text{SbF}_5 \cdot 2 \text{SbF}_3$ bis $\text{Sb}_3 \cdot 5 \text{SbF}_3$; wobei es zur Zeit unentschieden bleiben muss, ob neben diesen 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. Wie das Antimonpentafluorid, so reagirt auch das Chlor mit Antimontrifluorid, während Brom, Jod und Schwefel mit Antimontrifluorid nicht mehr in Verbindung treten.

Ueber die Reaction von Antimonfluorid und Chlor werden wir nach Abschluss unserer diesbezüglichen Untersuchung eingehend berichten.

Zum Studium des Verhaltens von wasserfreiem Antimontrifluorid gegen Brom wurde Antimontrifluorid im Schiessrohr mit Brom auf $120-150^\circ$ erhitzt und danach das überschüssige Brom bei niedriger Temperatur durch Verdampfen im Vacuum entfernt. Das Antimontrifluorid nahm nur Spuren von Brom auf. Anders verlief der Versuch, wenn statt des wasserfreien Antimontrifluorids wasserhaltiges verwendet wurde. Solches vermochte nahezu 1 Atom Brom aufzunehmen. Leider war es uns nicht möglich, hier einheitliche Resultate zu erzielen oder Substanzen constanter Zusammensetzung zu isoliren.

Jod ist gegen Antimontrifluorid ganz indifferent, ebenso auch Schwefel.

Beim Erhitzen von Antimontrifluorid mit Schwefel in einem Platinschiffchen destillirt das Antimontrifluorid bei 319° unverändert weg, ohne mit dem Schwefel zu reagiren. Wird die Destillation unterbrochen, so findet man nach dem Erkalten eine wohl durch etwas Antimontrisulfid braun gefärbte Masse, die unterm Mikroskop weisses Antimontrifluorid und gelben Schwefel unverändert neben einander erkennen lässt. Uebergiesst man die Masse mit einem Tropfen Wasser, so löst sich das Antimontrifluorid unter Schlierenbildung, während Schwefel zurückbleibt; Schwefelkohlenstoff dagegen löst den Schwefel heraus und lässt das Antimontrifluorid zurück.

Also ebenso wie das Chlor wohl dem Jod, Schwefel und Antimontrifluorid, aber kaum mehr dem Brom gegenüber erhebliche Affinitäten entwickelt, so verbindet sich auch das Antimonpentafluorid wohl mit den erstgenannten Elementen zu gut charakterisirten Verbindungen, bildet aber mit dem Brom nur eine sehr lose Verbindung. Ueber die Zahl der entwickelten Affinitäten ist, da sich keine Möglichkeit zur Ermittlung einer Molekulargrösse der Antimonpentafluorid-Verbindungen fand, nichts Bestimmtes auszusagen.

Antimonpentafluorid und Ammoniak.

Leitet man trocknes Ammoniakgas über Antimonpentafluorid, so tritt unter starker Erwärmung eine Reaction ein. Das Antimonpentafluorid überzieht sich mit einer dicken, gelbrothen Kruste, die bald eine weitere Einwirkung hindert. (Die Farbe rührt von Antimon her, welches in Folge der grossen Reactionswärme durch die reducirende Wirkung des Ammoniaks ausgeschieden wird). Es wurde die Reaction daher unter Verwendung von flüssigem Ammoniak durchgeführt.

In einem Rohr aus schwer schmelzbarem Glas wurde trocknes Ammoniakgas in flüssiger Luft condensirt und Antimonpentafluorid

durch ein Platinrohr zugegeben. Nach der ersten lebhaften Reaction, die unter Bildung schwerer, weisser Nebel von Ammoniumfluorid vor sich ging, wurde das Rohr zugeschmolzen und in einer Ullmann-Röhre 12 Stunden lang auf 100° erhitzt. Hierauf wurde das Rohr geöffnet und das Ammoniak weggedampft. Es hinterliess eine schwach gelb gefärbte, zähe Masse, die stark mit Ammoniumfluorid verunreinigt war. Behufs Entfernung desselben wurde der Inhalt der Röhre durch erneutes Erhitzen auf 100° im Vacuum (1—3 mm) während 1½ Stunden zunächst in eine trockne, stark aufgeblähte Masse verwandelt, die sich mit Hilfe eines starken Eisendrahtes aus dem Rohr leicht herausnehmen liess, dann in eine Filtrirschliessröhre umgefüllt und in dieser wiederholt mit flüssigem Ammoniak ausgewaschen; hierbei blieb Ammoniumfluorid unlöslich auf dem Filter, während das antimonhaltige Reactionsproduct in Lösung ging. Die im flüssigen Ammoniak gelöste Verbindung wurde dann wieder in der gleichen Weise, wie oben beschrieben, in ein trocknes Pulver verwandelt und so zur Gewichtsconstanz gebracht.

Deren Analyse bereitete anfangs einige Schwierigkeiten, da, wie bereits Marignac¹⁾ beobachtet hatte, das fünfwerthige Antimon bei Gegenwart von Fluor aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht vollständig ausgefällt wird, und da auch die anderen üblichen Methoden versagten. Sie gelang schliesslich, indem aus der Substanz das Fluor als Siliciumtrafluorid nach Fresenius²⁾ entfernt und bestimmt wurde und im fluorfreien, sauren Rückstand das Antimon mit Schwefelwasserstoff gefällt wurde. Das Ammoniak wurde durch Kochen mit Natronlauge ausgetrieben und titrimetrisch bestimmt:

0.654 g Sbst.: 43.32 ccm $\frac{n}{10}$ -HCl. — 0.796 g Sbst.: 60.92 ccm $\frac{n}{10}$ -HCl. — 0.6705 g Sbst.: 0.316 g SiF₄, 0.5033 g Sb₂S₃.

Sb₂F₈N₃H₉. Ber. Sb 54.15, F 34.29, NH₃ 11.55.

Gef. » 53.60, » 34.31, » 11.30, 11.37.

Die Zusammensetzung der neuen Verbindung entspricht also der Formel: SbF₄(NH₃)^{1½} oder Sb₂F₈(NH₃)₃; aus derselben, wie auch aus ihrem sonstigen Verhalten ergibt sich etwa folgende Constitutionsformel: HF.NH₂.SbF₃.NH.SbF₃.NH₂.HF, auf Grund deren wir die Substanz bis auf weiteres als Difluorhydrat des Diamido-diantimontrifluor-imids bezeichnen möchten.

Die Substanz bildet ein lockeres, weisses Pulver, das begierig Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und dabei zerfliesst. In Wasser löst sie sich unter geringfügiger Zersetzung, indem einige Flöckchen von Antimonsäure abgeschieden werden. Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer gegen Lackmus und hinterlässt, im Vacuum ver-

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Fresenius, I, 435, und Daniel, Zeitschr. für anorgan. Chem. 38, 260, 270.

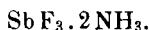
dampft, eine getrübe, zähe Masse, deren Krystallisation nicht zu erreichen war. Die frisch bereitete Lösung des Imids giebt mit Bleinitrat und Eisenchlorid antimonhaltige Niederschläge, die schon beim Auswaschen mit Wasser wieder in der Art zersetzt werden, dass auf dem Filter nur Bleifluorid und Eisenhydroxyd zurückbleiben.

Erhitzt man die Substanz im Ammoniakstrom und Platinrohr auf 300 - 400°, so giebt sie unter starkem Aufblähen Flusssäure ab; es bildet sich ein weisses Sublimat, enthaltend Ammoniak, Fluor und Antimon. Im Rückstand hinterbleibt eine rothbraune, lockere Masse, deren Färbung durch einen Gehalt an metallischem Antimon veranlasst ist, welches der reducirenden Wirkung des Ammoniaks seine Bildung verdankt.

Die Analyse dieses Rückstandes ergab, da sie eine Bestimmung von dessen Gehalt an metallischem Antimon voraussetzte, keine sonderlich befriedigenden Resultate und kann erst durch erneute eingehendere Untersuchung sichergestellt werden; doch machen es die ermittelten Werthe wahrscheinlich, dass in dem Rückstand neben metallischem Antimon das Diamidodiantimontrifluorimid enthalten ist.

Antimontrifluorid und Ammoniak.

Lässt man auf Antimontrifluorid flüssiges Ammoniak einwirken, so tritt unter geringer Erwärmung und starker Volumvermehrung ebenfalls eine Reaction ein, die aber erst im Verlaufe einiger Wochen vollständig wird. Das erhaltene Product ist in flüssigem Ammoniak sehr schwer löslich und bildet ein gelb gefärbtes, lockeres Pulver, das an feuchter Luft, ohne zu zerfliessen, Ammoniak abgiebt und sich dabei vollkommen weiss färbt. Dessen Zusammensetzung entspricht [bei Zimmertemperatur (20°) unter Atmosphärendruck zur Constanz gebracht] ziemlich genau der Formel:



0.297 g Sbst.: 0.2370 g Sb_2S_3 , 0.0475 g NH_3 .

$\text{SbF}_3 \cdot 2\text{NH}_3$. Ber. SbF_3 83.9, NH_3 16.1.

Gef. » 84.1, » 16.0.

Die Bindung des Ammoniaks in dieser Verbindung ist aber eine nur lose, im Gegensatz zu derjenigen im Diamido-diantimontrifluorimid. Schon beim Erwärmen auf 50° geht der Ammoniakgehalt auf 1.65 Mol. zurück, beim Erwärmen auf 100° auf 1.55 Mol. und bei gleichzeitigem Evacuiren bei letztgenannter Temperatur bis auf 0.628 Mol. pro Mol. SbF_3 .

Zusammenfassung.

Es wird eine exacte Vorschrift zur Darstellung von Antimonpentafluorid gegeben, dann werden die Reactionen desselben mit einer grossen Zahl der verschiedensten Stoffe (s. S. 4314 ff.) angegeben. Das

Studium dieser Reactionen führte zur Auffindung von Brom-, Jod- und Schwefel-Verbindungen des Antimonpentafluorids, zu einem Diamido-diantimontrifluorimid, zu einer bequemen Darstellung von Wolframhexafluorid, von Arsenpentafluorid u. a. mehr.

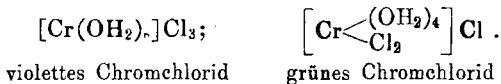
Im Anschluss an die vorstehende Untersuchung wurde auch das Verhalten des Antimontrifluorids den Halogenen, dem Schwefel und Ammoniak gegenüber studirt.

685. F. Jost: Zur Kenntniss des violetten und grünen Chromchlorids.

[Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 23. Juli 1906 von Hrn. W. Marckwald; eingegangen am 1. October 1906.)

Die Untersuchungen über die hydratisirten Chromchloride beginnen im Jahre 1844 mit den Arbeiten von Péligot¹⁾. Jedoch erst 1886 ist es Recoura²⁾ gelungen, das violette Chromchlorid in krystallinischer Form herzustellen. In neuerer Zeit haben A. Werner und Al. Gubser³⁾ eingehende Untersuchungen über das violette und grüne Chromsesquichlorid gemacht; sie stellten durch Bestimmung des Molekulargewichtes nach der Gefrierpunktmethode und durch Bestimmung der Leitfähigkeit der beiden Salze in wässriger Lösung fest, dass das grüne Hydrat in wässriger Lösung einen Zerfall in zwei Ionen erleidet, das violette Salz dagegen in vier Ionen gespalten wird. Auf Grund ihrer Untersuchungen erkannten die Autoren den beiden Salzen im Sinne der Werner'schen Coordinationshypothese folgende Structur zu:



Auch Piccini⁴⁾ hat die Eigenschaften des grünen Chromchlorids in Aethylalkohol, Methylalkohol und Aceton untersucht und schliesst irrthümlicherweise aus seinen für Methylalkohol gefundenen Zahlen, nach denen er für Chromchlorid ein Molekulargewicht von:

44.2, 51.1, 50.7

berechnete, dass dieses grüne Hydrat in Methylalkohol »stark elektrolytisch dissociirt« sei.

¹⁾ Compt. rend. 19, 783; Ann. chim. phys. [3] 12, 537.

²⁾ Compt. rend. 102, 515, 548; Ann. chim. phys. [4] 10, 21.

³⁾ Diese Berichte 34, 1579 [1901].

⁴⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 115.