

mären Alkohole haben die größte Esterifikationsgeschwindigkeit, die sekundären eine geringere und die tertiären die kleinste) schon 1897 von ihm verlassen war; statt dessen stellte mein Vater folgenden Satz auf: Die Esterifikationsgeschwindigkeiten der Alkohole — ganz wie alle ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften — sind ausschließlich durch die Struktur der Kohlenstoffkette bedingt; je verzweigter die Kette und je näher die Seitenkette (bezw. Seitenketten) an das Hydroxyl tritt, desto kleiner wird die Esterifikationsgeschwindigkeit. So hat der primäre Amylalkohol $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ eine kleinere Esterifikationsgeschwindigkeit als der sekundäre Amylalkohol $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{OH}$. Diesen Gegenstand habe ich auch im Nekrologe meines Vaters berührt¹⁾.

Sosnowka bei St. Petersburg, Chem. Laboratorium des Polytechnikums, 24. September 1909.

587. Otto Ruff: Über Verbindungen des Antimonpentachlorids mit Antimonpentafluorid.

Ein Beitrag zur Valenztheorie.

(Bearbeitet mit den HHrn. J. Zedner, Knoch und Graf.)

[Aus dem Anorgan. und Elektrochem. Labor. d. Techn. Hochsch. zu Danzig.]
(Eingeg. am 2. Oktober 1909; mitget. in der Sitzung von Hrn. A. Stähler.)

Studien über den Verlauf der Bildung des Antimonpentafluorids aus Antimonpentachlorid und Fluorwasserstoff ($\text{SbCl}_5 + 5\text{HF} \rightleftharpoons \text{SbF}_5 + 5\text{HCl}$) veranlaßten uns zu einer Untersuchung von Gemischen des Antimonpentachlorids und -fluorids hinsichtlich ihrer Fähigkeit, mit einander Verbindungen zu bilden. Es gelang uns hierbei, die folgenden Verbindungen entweder als solche zu isolieren oder aber wenigstens als selbständige Phasen gegenüber ihren Schmelzen zu kennzeichnen:

- | | |
|---|--|
| 1. $(\text{SbF}_5)_3$ (SbCl_5) | 4. $(\text{SbF}_5)_2$ (SbCl_5) ₃ |
| 2. $(\text{SbF}_5)_2$ (SbCl_5) | 5. (SbF_5) (SbCl_5) ₂ |
| 3. (SbF_5) (SbCl_5) | 6. (SbF_5) (SbCl_5) ₃ |

Unsere früher ausgesprochene Ansicht über den stufenweisen Verlauf der oben erwähnten Reaktion fand hierdurch ihre Bestätigung²⁾.

¹⁾ Diese Berichte **40**, 5095—5096 [1907].

²⁾ Diese Berichte **37**, 678 [1904]; **39**, 4312 [1906]. (Die Analyse eines im Verlaufe von ca. 8 Stunden auf 60° gebrachten Reaktionsgemisches ergab nach dem Abtreiben der überschüssigen Flußsäure das Verhältnis 0.1128 g SbCl_5 : 0.2132 g SbF_5 bezw. in Mol. 1:2.6.)

Das Ergebnis unserer Arbeit dürfte aber vielleicht auch noch darüber hinaus von Interesse sein.

Durch ihr Molekulargewicht, ihre Zusammensetzung und Reihenentwicklung charakterisieren sich die sechs Verbindungen wohl eindeutig als Doppelverbindungen und nicht etwa als gemischte Halogenide, bezw. »Fluochloride«. (Als »Fluochlorid« bezeichnete auch Swarts die bisher allein bekannte Verbindung 4)¹⁾. Sie stellen in dieser Beziehung eine unter den gemischten Halogenverbindungen negativerer Elemente unseres Wissens bis jetzt noch nicht bekannte Verbindungsform dar, und legen den Gedanken nahe, auch einige andere gemischte Verbindungen, deren einfach molekulare Natur zurzeit noch nicht sicher erwiesen ist, in ähnlicher Weise zu untersuchen; unsere Verbindungen finden ihre Parallele in einer von mir gemeinschaftlich mit Ipsen beobachteten, aber nicht näher untersuchten Kombination von Titantetrafluorid und Titantetrachlorid²⁾, sowie in einer Reihe von Verbindungen stärker positiver Elemente, die in den letzten Jahren bekannt geworden sind, so z. B. den Verbindungen $\text{AgJ} \cdot (\text{AgNO}_3)_2$ ³⁾; $\text{HgCy}_2 \cdot \text{HgCl}_2$ ⁴⁾, $\text{CaF}_2 \cdot \text{CaCl}_2$, $\text{SrF}_2 \cdot \text{SrCl}_2$, $\text{BaF}_2 \cdot \text{BaCl}_2$ ⁵⁾ und einer ganzen Anzahl der verschiedensten Mineralien, wie z. B. Darapsit, Hanksit, Sulfoborit, Boracit, Wagnerit, Apatit, Dahllit, Dietzeit, Sva-bit, Pyromorphit, Vanadinit und anderen.

Besonders aber ergeben sich für die Frage nach der Art der Valenzbetätigung aus der Existenz unserer Verbindungen einige Gesichtspunkte, die so lange wohl Berücksichtigung verdienen dürften, als eine exaktere Behandlung dieser Frage in mehr quantitativer Weise noch nicht möglich ist.

Was zunächst die Affinität der bei der Bildung dieser Verbindungen betätigten Valenzen (Restvalenzen, Nebenvalenzen, Kontravalenzen) betrifft, so hatte uns unsere letzte Untersuchung über die Verbindungsformen des Antimonpentafluorids mit Brom, Jod, Schwefel und Antimoutrifluorid⁶⁾ zu dem Schluß geführt, daß das Antimonpentafluorid als negativer Komplex, etwa von der Stärke des elementaren Chlors, reagiert. Nachdem inzwischen von Lebeau⁷⁾ und von Karsten⁸⁾ dargetan worden ist, daß Chlor und Brom unter gewöhnlichen Druck- und Temperaturbedingungen überhaupt keine beständige

¹⁾ Bull. Acad. Roy. belg. [3] **29**, 874 [1895].

²⁾ Diese Berichte **36**, 1780 [1903].

³⁾ Ztschr. f. anorgan. Chem. **25**, 157 [1900].

⁴⁾ Gazz. chim. Ital. **28** [II], 113 [1898].

⁵⁾ Ztschr. f. phys. Chem. **58**, 350 [1907].

⁶⁾ Diese Berichte **39**, 4323 [1906]. ⁷⁾ Compt. rend. **143**, 589 [1906].

⁸⁾ Ztschr. f. anorgan. Chem. **53**, 365 [1907].

Verbindung bilden können, während das Antimonpentafluorid nach unseren Versuchen mit Brom eine wenig beständige Verbindung etwa der Zusammensetzung $\text{SbF}_5 \cdot \text{Br}$ eingeht, können wir die negative Affinität des Antimonpentafluorids jetzt noch genauer dahin definieren, daß sie zwischen derjenigen des elementaren Fluors und Chlors gelegen ist.

In ähnlicher Weise läßt sich nun aber auch die Affinität des Antimonpentachloridmoleküls schätzen. Dasselbe reagiert nicht mehr mit Brom, wohl aber mit Jod¹⁾ und bildet mit dem letzteren zunächst eine wenig beständige Verbindung, aus der schließlich unter Rückbildung von Antimonpentachlorid ein Antimonpentachlorid-Jodchlorid, etwa der Zusammensetzung $\text{SbCl}_5 \cdot 3(\text{JCl})$ und ein unbeständiges Antimonchlorojodid bzw. Antimontrichlorid und Chlorjod hervorgehen. Ein derartiger Umsatz läßt das Jod als den dem Antimonpentachlorid gegenüber positiveren Teil erscheinen, und wir schätzen danach die Affinität des Antimonpentachloridmoleküls negativer als diejenige des Jodmoleküls und ähnlich stark wie diejenige des Brommoleküls.

Wir kommen damit zu dem Schluß, daß die Verschiedenheit in der Affinität zwischen Antimonpentafluorid und Antimonpentachlorid eine ähnliche sein muß, wie zwischen Fluor und Brom oder Chlor und Jod und finden eine gewisse Bestätigung hierfür vor allem in der Zusammensetzung der Grenzform $(\text{SbF}_5)_3 \cdot \text{SbCl}_5$ (entsprechend F_3Br und Cl_3J); daß die Mannigfaltigkeit der Verbindungsformen im vorliegenden Fall eine noch weit größere ist als bei den Chlorjodverbindungen, dürfte in dem größeren Volumen der sich verbindenden Komplexe eine ungezwungene Deutung finden.

Es ist eine offenbar nicht zufällige Erscheinung, daß die negative Affinität unserer bis zur Grenze ihrer Aufnahmefähigkeit an Fluor bzw. Chlor gesättigten Antimonpentafluorid- und Antimonpentachloridmoleküle nur um ein wenig geringer ist als diejenige des Fluor- bzw. Chlormoleküls selbst. Die Bezeichnung der ihretwegen betätigten Valenzen als »Restvalenzen« oder »Nebervalenzen« erscheint uns deshalb wenig glücklich; die Stärke der Affinitäten weist vielmehr darauf hin, daß diese Valenzen an den mit Fluor bzw. Chlor gesättigten Molekülen nicht etwa als Rest blieben bzw. daselbst schon von vornherein vorhanden waren, sondern darauf, daß sie durch die Verbindung des Fluors bzw. Chlors mit dem Antimon eben erst erzeugt wurden. Die Erscheinung ist — um eine etwas anschaulichere Parallele zu ziehen — etwa dieselbe, als wenn eine elektrostatische,

¹⁾ 5 g Brom und 18 g Antimonpentachlorid zeigten nach dem Zusammenbringen keinerlei merkbare Wärmetönung; über die Reaktion zwischen Antimonpentachlorid und Jod werden wir noch eingehender berichten.

negative Aufladung des Antimonatoms und dann auch des Gesamtmoleküls durch die stark negativ geladenen Fluor- bzw. Chloratome bis zu solchem Betrag stattfände, daß schließlich die Ladungsdifferenzen der Moleküle SbF_5 und F_2 bzw. $SbCl_5$ und Cl_2 auch bei größtmöglicher Annäherung der Moleküle aneinander nicht mehr ausreichen, um eine weitere Anlagerung elementaren Fluors bzw. Chlors zu gestatten, trotzdem aber stark genug wären, hinreichend schwächer negative Atome oder Atomgruppen zu binden¹⁾.

¹⁾ Wollte man versuchen, derartige Anschauungen etwas weiter auszubauen, so hätte man sich etwa vorzustellen, daß die im Molekularverband befindlichen Atome auf ihrer Oberfläche elektrische Ladungen verschiedener Polarität oder auch nur verschiedenen Potentials tragen, dabei aber durch dielektrische Hüllen von einander getrennt sind; diese Ladungen bedingen, entsprechend der mehr oder minder großen Annäherung der Atome an einander und entsprechend ihren Potential- und Elektrizitätsdichte-Unterschieden den mehr oder minder festen Zusammenhalt der Verbindungen (es scheint uns in diesem Zusammenhange wesentlich, zu betonen, daß sich infolge von Induktion auch Atome mit Ladungen gleicher Polarität, aber verschieden hohem Potential bei gleicher Elektrizitätsdichte immer und bei verschiedener Dichte nur bei bestimmtem Verhältnis der Potentiale anziehen; es ergibt sich dies unter den hier gemachten Voraussetzungen aus einer Diskussion z. B. der von Thomson aufgestellten Formel für die Anziehung zweier elektrostatisch geladener Kugeln [Wiedemann, Lehre der Elektrizität, Bd. I, S. 84. Braunschweig 1893]). Die Ladungen würden sich der dielektrischen Hüllen wegen in der Verbindung nicht völlig ausgleichen, vielmehr infolge von Influenz einerseits zur Bildung elektrisch geladener Doppelschichten führen, deren Dicke gegenüber dem Atomdurchmesser nur gering sein könnte, andererseits aber auch die Entstehung eines elektrischen Kraftfeldes um das ganze Molekül veranlassen, dessen Potential und Polarität durch das Potential und die Polarität der stärker induzierenden Ladung bestimmt werden. Die Bildung eines solchen Kraftfeldes (die »freie chemische Energie« Michaels, bzw. »restliche Affinität« Flürscheims) würde ein Minimum werden, wenn die Ladungen der vereinigten Atome, auf ein gemeinschaftliches »Nullpotential« bezogen, gleich hohes Potential von entgegengesetztem Vorzeichen besäßen, und würde ausbleiben, wenn die Atome völlig zur Berührung kämen. Es würde dann allgemein der Grundsatz gelten, daß jeder freiwillig verlaufende chemische Vorgang einem Potentialminimum bzw. möglicher Neutralität zustrebe, entsprechend z. B. dem Neutralisationsgesetz Michaels. Es erscheint uns aber verfrüht, solchen Spekulationen weiter nachzugehen; denn, wenn sich auch vielleicht über Atomgröße, Atomentfernung, Elektrizitätsdichte und Potential der Ladung und das Dielektrikum bestimmte Annahmen machen ließen, so liegt schließlich doch die Hauptschwierigkeit, welche derartigen Vorstellungen im Wege steht, in der Wahl des Ortes, an dem die Ladungen an den Atomen wirkend gedacht werden sollen, in der Frage nach dem inneren Aufbau der Atome. Die aus der üblichen Elektrostatik übernehmbare Vorstellung von der Verteilung der

Die Dreizahl der gebundenen Pentachlorid- bzw. Pentafluoridmoleküle in den Grenzformen, welche als Endglieder obiger Reihe mit Werner kaum anders denn als »Ein-« bzw. »Anlagerungsverbindungen« gedeutet werden können, macht für die Antimonpentahalogenide die Zahl 3 als maximale Koordinationszahl wahrscheinlich. (Werner bezeichnete es nicht als ausgeschlossen¹⁾, daß bei einzelnen Elementen der Wert der maximalen Koordinationszahl bis 8 steigen könne.) — Dieselbe Zahl steht auch mit der von Abegg vertretenen Anschauung in Einklang, daß das Antimon maximal 8 Valenzen entwickle (5 positive und 3 negative); freilich macht Abegg [z. B. entsprechend der Formel $F_5Sb \begin{matrix} - & + \\ - & + \end{matrix} (Cl.SbCl_4)_3$] dabei die uns wenig sympathische Annahme, daß die Chloratome im Antimonpentachlorid den negativen Kontravalenzen des Antimons im Antimonpentafluorid gegenüber positive Kontravalenzen entwickeln²⁾. Ein engerer Anschluß an die zurzeit übliche Darstellungsweise solcher Reihen von Verbindungen höherer Ordnung nach ihren positiveren und negativeren Bestandteilen, etwa durch Ermittlung der Binfestigkeit der Antimon- bzw. Fluor- und Chloratome gegenüber Wasser dürfte in befriedigender Weise kaum zu erreichen sein, da unsere Verbindungen durch Wasser unter starker Wärmeentwicklung fast sofort soweit zersetzt werden, daß das Chlor und das an Chlor gebundene Antimon in der üblichen Weise schon in der Kälte quantitativ abgeschieden werden können, während das Fluor und das an Fluor gebundene Antimon sich ebenso wie im reinen Antimonpentafluorid verhalten, d. h. erst nach völliger Zerstörung des Komplexes, z. B. durch Auflösen in Schwefelammonium, in üblicher Weise quantitativ bestimmt werden können.

Experimentelles.

Ausgangsmaterialien. Für die Mehrzahl unserer Versuche verwendeten wir die aus Antimontrifluorid und flüssigem Chlor dar-

ladungen auf der Oberfläche von Leitern bringt in ihren Konsequenzen zahlreiche Widersprüche mit der bisher üblichen Deutung der Element-Molekeln und der Verbindungsformen höherer Ordnung, ebenso auch der Gedanke einer Lokalisierung dieser Ladungen auf bestimmten Stellen der Oberfläche. Einen wesentlichen Fortschritt sehen wir aber in dem Versuch Thomsons an der Hand seiner Korpuskulartheorie, eine bewegliche Verteilung der Ladungen zwischen der Oberfläche und dem Inneren der mehr oder minder vollkommen dielektrisch gedachten Atome anzunehmen; es hat sich mit solcher Annahme eine Reihe der oben erwähnten Schwierigkeiten als wohl überwindbar erwiesen. (Thomson, die Korpuskulartheorie der Materie. Braunschweig 1908.)

¹⁾ Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chem. 1909, Braunschweig, S. 111.

²⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. 20, 453 [1899].

stellbare Verbindung $(\text{SbF}_5)_2 \cdot \text{SbCl}_5$, über die wir weiter unten des näheren berichten. Fluorreichere Mischungen bereiteten wir daraus durch Zugabe von reinem Antimonpentafluorid, fluorärmere durch Zugabe von Antimonpentachlorid; die Darstellung fluorärmerer Mischungen geschah gelegentlich auch einfach durch Schütteln berechneter Mengen Antimontrifluorid und Antimonpentachlorid mit flüssigem Chlor im Überschuß im Schießrohr unter Zugrundelegung der folgenden Gleichungen:

- I. $5 \text{SbF}_3 + \text{SbCl}_5 + 5 \text{Cl}_2 = 3 (\text{SbF}_5 \cdot \text{SbCl}_5)$
- II. $10 \text{SbF}_3 + 5 \text{SbCl}_5 + 10 \text{Cl}_2 = 3 [(\text{SbF}_5)_2 (\text{SbCl}_5)_3]$
- III. $5 \text{SbF}_3 + 4 \text{SbCl}_5 + 5 \text{Cl}_2 = 3 [(\text{SbF}_5) (\text{SbCl}_5)_2]$
- IV. $5 \text{SbF}_3 + 7 \text{SbCl}_5 + 5 \text{Cl}_2 = 3 [(\text{SbF}_5) (\text{SbCl}_5)_3]$

War die Umsetzung nach 1—2 Tagen vollendet, so wurde das Schießrohr bei -40° geöffnet und dann der Chlorüberschuß durch allmähliche Steigerung der Temperatur bis auf ca. 90° entfernt.

Das Antimonpentafluorid erhielten wir nun auch kristallisiert.

Die Krystallisation des flüssigen Fluorids erreicht man durch Abkühlen auf -10 bis -15° ; sie beginnt nach etwa 6 Stunden, wird aber erst im Verlauf von 1—2 Tagen vollständig. Die weiße Krystallmasse zeigt dann einheitlich den Schmp. $+7^\circ$; derselbe kommt sowohl in der Schmelzkurve, als auch, wenigstens bei kurz vorher geschmolzenem Material, in der Erstarrungskurve scharf zum Ausdruck. War die Krystallisation des Fluorids nicht völlig beendet, so beobachtet man ein Ende des Schmelzens bei erheblich niedrigeren Temperaturen bis zu -9° ; dagegen gibt ein einmal völlig kristallisiertes Fluorid eine Schmelze, die bei $+7^\circ$ auch wieder erstarrt, sofern sie nicht längere Zeit und nicht bei höherer Temperatur flüssig gehalten wurde. Anscheinend geht der Krystallisation des Antimonpentafluorids eine Umwandlung der bei Zimmertemperatur stabilen flüssigen Form in eine bei niedrigerer Temperatur beständige, zweite flüssige Modifikation voraus.

Daß wir reines Antimonpentafluorid verwendet hatten, ergab die Analyse des erstarrten Produkts:

0.9367 g Subst.: 0.8465 g CaF_2 , 0.7407 g Sb_2S_3 .

SbF_5 . Ber. F 44.15, Sb 55.85.

Gef. » 44.02, » 56.24.

Das Antimonpentachlorid erhielten wir frei von gelöstem Chlor, indem wir 1 Stunde lang bei Zimmertemperatur einen trocknen Kohlensäurestrom durchleiteten. Es schmolz dann scharf bei $+2.8^\circ$ (korr.).

Wird es in geschlossenem Gefäß auf ca. 90° erhitzt, so geht etwas Chlor in den Dampfraum; kühlt man es dann wieder ab, so verdichtet sich das Chlor auf dem Antimonpentachlorid, ohne sich mit den Zersetzungsprodukten in der Schmelze wieder vollständig zu verbinden, und täuscht dann bei erneutem Schmelzen in der Zeit-Temperatur-Kurve einen Beginn des Schmelzens (event. mit ausgesprochenem Haltepunkt) bei -38° vor. Dieselbe Erscheinung

beobachteten wir an fast allen unseren Schmelzen mit mehr als 75 Mol.-Proz. Antimonpentachlorid.

Der von Kammerer¹⁾ gegebene Schmelzpunkt für das Antimonpentachlorid von -6° ist kein eigentlicher Schmelzpunkt, sondern ein Haltepunkt und bezieht sich auf ein bei Atmosphärendruck mit Chlor nahezu gesättigtes Antimonpentachlorid.

Die Analysen unserer Antimonpentafluorid-Antimonpentachlorid-Mischungen haben wir meist als Totalanalysen durchgeführt, da die Empfindlichkeit dieser Substanzen gegen Luftfeuchtigkeit und ihre Reaktionsfähigkeit mit dem Glas meist schon im Ausgangsmaterial einen gewissen Sauerstoffgehalt veranlaßten; derselbe stieg bei längerem Gebrauch der Schmelzen bis auf $1\frac{1}{2}\%$ und wurde bei der Berechnung der Zusammensetzung unserer Schmelzen als Antimonpentoxyd in Abzug gebracht. Nur bei frischen Destillaten haben wir uns mit Antimon- und Chlorbestimmungen begnügt, die bei sauerstofffreien Mischungen natürlich für sich allein schon zur Berechnung der Zusammensetzung ausreichten; doch überzeugten wir uns dann stets zuvor auch davon, daß die analysierten Produkte kein dreiwertiges Antimon enthielten.

Die Analysen wurden wie folgt durchgeführt:

Die Substanz wurde in verschlossenem Meßkolben mit reinem Wasser zersetzt; die bei einem Gehalt von mehr als ca. 60 Mol.-Proz. $SbCl_5$ auftretende Trübung war hinreichend fein und gleichmäßig verteilt, daß wir von deren Lösung Abstand nehmen konnten und den Kolben sofort mit reinem Wasser bis zur Marke füllten. In einem Teil der Lösung wurde das Chlor bestimmt, indem die Suspension durch Zugabe von etwas reiner, verdünnter Salpetersäure in Lösung gebracht und das Chlor durch Silbernitratlösung in der Kälte gefällt wurde (aus heißer Lösung wäre gleichzeitig Antimonsäure gefällt worden). Durch Umrühren wurde das Chlorsilber zum Zusammenballen gebracht, dann, wenn die Lösung völlig klar geworden war, abfiltriert und ausgewaschen, nochmals in Ammoniak gelöst, daraus erneut gefällt und in üblicher Weise zur Wägung gebracht.

Zur Bestimmung des Fluors und Antimons wurde ein anderer Teil der Lösung mit Schwefelammonium im Überschuß versetzt. Aus dieser Lösung konnte nach Zugabe von einigen Tropfen Ammoniumcarbonat (Natriumcarbonat veranlaßt die Fällung von Natriumpyroantimoniat) und etwas Calciumchloridlösung das Calciumfluorid-Calciumcarbonat-Gemisch antimonfrei gefällt werden und nach gründlichem Auswaschen mit Schwefelammonium zur Bestimmung des Fluors als Calciumfluorid in üblicher Weise Verwendung finden. Das Antimonsulfid im Filtrat wurde durch Zugabe von Salzsäure gefällt und dann in bekannter Weise als Trisulfid zur Wägung gebracht.

Bei einigen wenigen Analysen wurde das Antimon in der Ausgangslösung nach Zugabe von Schwefelnatrium und Cyankalium auch elektrolytisch

¹⁾ Diese Berichte 8, 507 [1875].

bestimmt; es wurden dann aber von den ermittelten Werten 0.6 % (etwa unseren Differenzen mit der Trisulfidbestimmung entsprechend) in Abzug gebracht.

Erstarren und Schmelzen.

Um ein möglichst einheitliches Bild von dem Existenzgebiet etwa vorhandener Verbindungen zu bekommen, haben wir Temperatur-Zeit- Erstarrens- und Schmelzkurven an einer großen Zahl von Antimonpentachlorid-Antimonpentafluorid-Mischungen aufgenommen. Die Schwierigkeiten, die wir bei diesem Teil unserer Untersuchung fanden, waren nicht unerheblich. Die große Empfindlichkeit der Materialien gegen Feuchtigkeit und deren Reaktionsfähigkeit mit dem Glas bedingten deren öftere Erneuerung und Analyse; die große Neigung der Schmelzen zur Unterkühlung, die Bildung von Mischkristallen und von bei Schmelztemperatur schon stark dissoziierenden Komplexen mit sehr geringer Schmelzwärme, daneben die kleine Reaktionsgeschwindigkeit, mit der die Bildung dieser Komplexe in den Schmelzen erfolgte, vereitelten alle Versuche, bei den Krystallisationszeiten der Haltepunkte exakt vergleichbare und reproduzierbare Resultate zu erzielen; wir suchten, dem Mangel durch eine größere Zahl von Versuchen zu begegnen, und hatten schließlich die Befriedigung, unsere Werte bei Wiederholungen wenigstens innerhalb 1—2° reproduzierbar zu finden. Zum Teil konnten auch einige der aus den Schmelzen sich ausscheidenden Verbindungen isoliert und analysiert werden, oder, wie bei den einzelnen Verbindungen dargetan werden wird, noch weiter gekennzeichnet werden, so daß damit unser Diagramm trotz Fehlens der Haltezeiten in seinen Hauptzügen ziemlich sichergestellt sein dürfte.

Unsere Zahlen entstammen 4 verschiedenen Versuchsreihen, die wir in der Tabelle durch Sterne verschiedener Zahl auseinander gehalten haben. Bei der ersten Versuchsreihe fand ein Quecksilberthermometer, das in die Schmelze tauchte, Verwendung, bei den anderen ein Kupfer-Konstantan-Element mit Lindescher Kompensationsschaltung (ein Skalenteil = 1.3°). Die Schmelzen befanden sich in doppelwandigen Glaszylindern, die seitwärts mit Ansätzen versehen waren, durch welche mit Hilfe einer kleinen Bürette mit langem, capillarem Ausfluß Antimonpentachlorid zugegeben werden konnte. Oben in den Zylindern war das Thermometer bzw. Thermoelement und ein unten geschlossenes, bis in die Schmelze tauchendes Glasröhrchen befestigt, das beim Abkühlen gelegentlich zum Eintragen von fester Kohlensäure diente, wenn die Krystallisation anders nicht zu erreichen war. Das Rühren geschah von Hand mit Hilfe eines luftdicht durch den Stopfen geführten Rührers.

Die Erstarrung der verschiedenen Schmelzen war, besonders in der Nähe von ca. 50 Mol.-Proz. SbF₅, nur durch starke Unterkühlung und mit viel Geduld zu erreichen. Das Schmelzen der erstarrten Gemische verfolgten wir meist zu wiederholten Malen für jede einzelne Mischung, in 3—4 verschie-

jenigen Punkte bezeichnet, bei denen die Schmelz- bzw. Erstarrungskurven eine Zeitlang horizontalen oder wenigstens fast horizontalen Verlauf zeigten. Als Punkte beendeten Schmelzens sind nur die letzten Wendepunkte der Kurven in unsere Tabelle aufgenommen worden, bei denen ein ausgesprochenes Ansteigen der Schmelzkurve das endgültige Verschwinden der letzt schmelzenden Krystallart bezeichnet. Einige Punkte, welche in den Kurven als Wendepunkte so schwach zum Ausdruck kamen, daß sie ebenso auf Unregelmäßigkeiten im Schmelzen zurückgeführt werden konnten, haben wir wohl in die Tabelle aufgenommen (in Klammern), aber nicht in das Diagramm eingezeichnet.

Gehalt an SbF_5 in Mol.-Proz.	Schmelzkurven			Erstarrungskurven		
	Beginnendes Schmelzen und erneut beginnendes Schmelz.	Haltepunkte	Beendetes Schmelzen	Beginn der Krystallisation	Haltepunkte	Ende der Krystallisation
	Grad	Grad	Grad	Grad	Grad	Grad
100	+5	+7	+7	+7	+7	+5
96.5*	-6.5	-6.3	(+4.8-)+6	-	-	-
91.8	-	-	-	kein Erstarren beobachtet		
86.1	-	-	-	» » »		
82.9	-6.5	-	40-41	40-41	-	-6.5
79.7	28.5	-	61.5	61.5	-	28.5
77.6	48.5	-	74.5	-	-	48.5
75.4	68.5	-	80	80	-	68.5
75*	ca. 78	-	81.5	unterkühlt bis 53		
73.2*	67	-	78	» » 44		
72.9	65	-	76-77	76-77	-	65
71.2	59	65	72.5	unterkühlt bis 46		
67.6	47	-	64	64	-	47
66**	26, 41, 60	63	64	unterkühlt bis 57		
64**	ca. 25, 40	-	56.5	» » 53		
61.5**	16.5, 24, 40(?)	-	47	» » 45		
61**	9, 24, 37	-	40	» » 2.5		
58**	9, 24.5	-	39	» » 33.5		
56*	24	-	30	30	-	-
55*	9	23.5	23.5	unterkühlt bis 2		
53**	24	-	27.5-29.6	unterk. bis 21.5 23.5		
50*	9, 23.6	-	27	unterkühlt bis 16.4		
48.5	24.5	-	32.5	32.5	-	24.5
48**	9, 23	-	32	32	-	-
46**	9, 24	-	38	unterk. bis 34.8 u. bis 17.5		
45*	24	-	41	unterkühlt bis 39		
44**	24	-	46	» » 41		
42**	ca. 24, (40.5?)	-	50.5	» » 46		
40*	(25?), 44.5	56	56.5	56.5	53, 44	-
39**	(26?), 46	57	59	unterkühlt bis 52.3		
37.7**	50	57	65	» » 63.5		
36.7	55	56.5	68	66	64	47
35*	58	-	70	68	67	56
33.3**	61	70.8	71	71	70.6	60
31*	70	-	78	75	75	-
30*	(65?), 71	-	77(?)	77	77	ca. 68
28**	72	-	79	79	78.2	71

Gehalt an SbF_5 in Mol.-Proz.	Schmelzkurven			Erstarrungskurven		
	Beginnendes Schmelzen und erneut beginnendes Schmelz.	Haltepunkte	Beendetes Schmelzen	Beginn der Krystallisation	Haltepunkte	Ende der Krystallisation
	Grad	Grad	Grad	Grad	Grad	Grad ¹
26**	72.5	—	79.4, (83.5)	unterkühlt bis 79.2	—	71
25*	73	—	79, (83)	—	79	70
24.5**	73	—	79.4, (83)	—	79	69
23**	73	—	78.5, (81.5)	unterkühlt bis 77	—	67
23***	71	—	79.5, (82.5)	79.2	79	70
21**	70	—	78, (81)	unterkühlt bis 77	—	70
20*	66	—	77, (80)	» » 75	—	63
18**	67	—	73.5	» » 73	—	—
16**	63	65 (?)	69	unterk. bis 68	66.8	—
15*	-5.5, 61	—	66.5	unterk. bis -10	-6	—
10*	-5.5	-5.5	ca. 50	unterkühlt bis 23 u. bis -7	—	—
9.7**	—	nicht beobachtet	—	49	-6.2	—
8*	ca. -3.0, 34	—	44	38	-3.2	—
7*	ca. -6	—	ca. 42	unterk. bis -3.2	-2	-6
5*	-5.8	-4	ca. 24	» » -6.5	-4.4	—
4*	-4.4	-4.2	ca. 20	• » -6.2	-4.4	—
2.5**	-4.8	-4.0	-2.5	unterkühlt bis -7	—	—
2*	-2.7	—	+1	» » -3.2	—	—
1*	-3	+2	+2	» » +1.5	—	—
SbCl_5 **	+2.8	+2.8	(+4)	» » -4	—	—

Bei den Mischungen mit 23—0 Mol. Proz. SbF_5 beobachteten wir Haltepunkte bei -38° und an den Mischungen mit ca. 30—15 Mol. Proz. SbF_5 schwach angedeutete Wendepunkte beendeten Schmelzens zwischen 75 und 85° . Wir haben die ersteren weder in der Tabelle, noch im Diagramm und die letzteren nicht im Diagramm zum Ausdruck gebracht, da der Haltepunkt von -38° , wie schon oben erwähnt, auch bei reinem, zuvor auf 80° erhitztem Antimonpentachlorid auftritt und wohl auf das Absieden verdichteten Chlors zurückzuführen ist, während das zwischen 75 und 85° beobachtete Schmelzen mit dem endgültigen Verschwinden einer Trübung in unseren Schmelzen zusammenfiel, die wir auf eine geringfügige Verunreinigung derselben mit sauerstoffhaltiger Substanz zurückführten. Der fast regelmäßigen Unterkühlung halber setzte die Krystallisation unserer Schmelzen auf den Erstarrungskurven fast stets mit einem Haltepunkt ein, und ebenso zeigte sich auch das Auftreten einer neuen Krystallart wieder durch einen Haltepunkt an, wenn bei gleichmäßiger Abkühlung überhaupt weiteres oder gar vollständiges Krystallisieren zu erreichen war; es konnten die Daten der Erstarrungskurven deshalb nur zur weiteren Kennzeichnung der in den Schmelzkurven auftretenden Unregelmäßigkeiten, z. B. als untere Grenzwerte der dort beobachteten Temperaturen, Verwendung finden.

Die Umstände, welche solche zum Teil abnormen Verhältnisse veranlaßten, finden im Zustandsdiagramm ihre Aufklärung.

Das Zustandsdiagramm zeigt zwei ausgesprochene Maxima *C* und *K*, den Verbindungen $(\text{SbF}_5)_3\text{SbCl}_5$ und $(\text{SbCl}_5)_3\text{SbF}_5$ entsprechend, und drei ebensolche Minima *B*, *N* und *L*. *B* gehört zu dem Eutektikum SbF_5 mit $(\text{SbF}_5)_3\cdot\text{SbCl}_5$, *L* zu dem Eutektikum $(\text{SbCl}_5)_3\cdot\text{SbF}_5$ mit SbCl_5 , und *N* dürfte lediglich infolge zu geringer Bildungsgeschwindigkeit von $\text{SbF}_5\cdot\text{SbCl}_5$ bei *G*, als Eutektikum von $(\text{SbF}_5)_2(\text{SbCl}_5)$ und $(\text{SbF}_5)_2(\text{SbCl}_5)_3$ zustande kommen. Ein viertes Minimum findet sich, allerdings nur angedeutet, bei *P* und entspricht dem Eutektikum der Verbindung $\text{SbF}_5\cdot\text{SbCl}_5$ mit $(\text{SbF}_5)_2\cdot(\text{SbCl}_5)$, fällt aber allerdings auch mit dem Schmelzpunkt der Verbindung $\text{SbCl}_5\cdot\text{SbF}_5$ fast zusammen. Die sonst im Diagramm ausgezeichneten Punkte *D*, *E*, *G*, *H* und *J* finden ihre Deutung in der Existenz von Verbindungen $(\text{SbF}_5)_2\cdot(\text{SbCl}_5)$, $(\text{SbF}_5)_3\cdot(\text{SbCl}_5)_2$ (?), $\text{SbF}_5\cdot\text{SbCl}_5$, $(\text{SbF}_5)_2\cdot(\text{SbCl}_5)_3$ und $(\text{SbF}_5)\cdot(\text{SbCl}_5)_2$.

Von diesen konnten unter besonders günstigen Verhältnissen die Verbindungen $\text{SbF}_5\cdot\text{SbCl}_5$, $(\text{SbF}_5)_2(\text{SbCl}_5)_3$ und $\text{SbF}_5\cdot(\text{SbCl}_5)_3$ aus Schmelzen isoliert und zur Analyse gebracht werden (s. u.), während $(\text{SbF}_5)_2\cdot\text{SbCl}_5$ durch die geringe Löslichkeit seiner Krystalle in flüssigem Chlor ausgezeichnet ist und sich darum aus erstarrten Mischungen mit 66.7—60 Mol.-Proz. SbF_5 durch Ausziehen dieser mit flüssigem Chlor in reiner Form gewinnen läßt. Die Verbindung $\text{SbF}_5\cdot(\text{SbCl}_5)_2$ ist in ihrer Krystallform von den Nachbarverbindungen deutlich zu unterscheiden. $\text{SbF}_5\cdot(\text{SbCl}_5)_3$ und $(\text{SbF}_5)_3\cdot\text{SbCl}_5$ lassen sich einheitlich verdampfen und wieder kondensieren, ohne ihre Zusammensetzung zu ändern (s. u.). Mischungen anderer Zusammensetzung liefern, auch in sehr gutem Vakuum, primär stets die Dämpfe dieser beiden Verbindungen.

Daß keine antimonpentachloridreicheren Verbindungen als $\text{SbF}_5\cdot(\text{SbCl}_5)_3$ im Gleichgewicht mit der Schmelze existieren, erwies eine Analyse der Krystalle, welche sich aus einer ca. 12 Mol.-Proz. SbF_5 haltenden Schmelze ausschieden. Sie hatten die Zusammensetzung $\text{SbF}_5\cdot(\text{SbCl}_5)_3$ (s. u.).

Für die Verbindung $(\text{SbF}_5)_3\cdot(\text{SbCl}_5)_2$ fanden wir, abgesehen von den Andeutungen in unseren Schmelzkurven, nicht nur keinerlei weitere Kennzeichen, sondern sogar einige Beobachtungen, die gegen deren Existenz gedeutet werden konnten (s. unten bei »die einzelnen Verbindungen«). Auch ihre Krystallform war von der der Nachbarverbindungen keinesfalls wesentlich verschieden; aber eine Ergänzung unserer Untersuchung durch eine einwandfreie Bestimmung der krystallographischen Beschaffenheit der aus den Schmelzen ausgeschiedenen Stoffe lag mit Rücksicht auf deren chemische Eigenschaften so ziemlich außerhalb des Bereiches des für uns Möglichen. Wir haben, um diesen Zweifeln auch im Diagramm Ausdruck zu geben, den Kurven-

teil bei *E* gestrichelt gezeichnet und daneben die von *D* nach *F* verlaufende Kurve voll ausgezogen.

Das völlige Erstarren bzw. beginnende Schmelzen fällt meist innerhalb des durch die gestrichelten Linien abgegrenzten Bezirks, außerhalb nur bei häufiger geschmolzenen und länger gebrauchten Mischungen. Inwieweit die meist geringfügigen Differenzen zwischen dem Beginn des Schmelzens und dem Ende der Krystallisation, sowie die Beobachtung von Krystallisationsintervallen an Stelle von Haltepunkten mit der Bildung von Mischkrystallen zusammenhängen, muß mit Rücksicht auf die Verschiedenheit der dabei mitwirkenden Umstände (s. u.) unentschieden bleiben.

Daß alle die genannten Verbindungen mit Ausnahme von $(\text{SbF}_5)_3 \cdot \text{SbCl}_5$ schon beim Schmelzen zum großen Teil wieder zerfallen, geht aus dem Fehlen ausgesprochener Maxima im Diagramm mit voller Sicherheit hervor, und es gilt dies in besonders hervorragendem Maße für die Verbindung $\text{SbF}_5 \cdot (\text{SbCl}_5)_3$.

Unter diesen Umständen ist in den Schmelzen wohl ein Gleichgewicht zwischen allen möglichen Verbindungen anzunehmen; welche von ihnen beim Abkühlen zur Ausscheidung kommt und inwieweit, hängt von ihrer Konzentration und Löslichkeit ab, aber auch von der mehr oder minder großen Bildungsgeschwindigkeit aus den übrigen. Ist letztere im Verhältnis zur Abkühlungsgeschwindigkeit klein, so kann, wenn die Temperatur hinreichend weit gesunken ist, der Fall eintreten, daß eine zweite Verbindung zur Ausscheidung kommt, die sich bei höherer Temperatur allmählich in die erste umgewandelt hätte, und schließlich eventuell daneben noch eine dritte. In der Schmelzkurve einer derart erstarrten Mischung würden sich dann unter Umständen das Eutektikum der dritten mit der zweiten Verbindung und dasjenige der zweiten mit der ersten Verbindung als Haltepunkte bzw. Wendepunkte zur Geltung bringen. Die Haltepunkte werden sich, wenn die Wärmetönung nur gering ist, gleichfalls als Wendepunkte geltend machen und dann einen Beginn und ein Ende immer wieder erneuten Schmelzens vortäuschen. So zeigen sich denn auch z. B. in unseren Kurven mit 66 Mol.-Proz. SbF_5 sechs Wendepunkte der Kurven; vier weniger ausgesprochene entsprechend dem Schmelzen der Eutektika bei 26° und 41° ($26-31.5^\circ$ und $41-50^\circ$) und zwei sehr deutliche entsprechend dem beginnenden und beendeten Schmelzen der Hauptmasse der Substanz, nämlich $(\text{SbF}_5)_2 \cdot \text{SbCl}_5$ ($60-64^\circ$).

Im Gegensatz hierzu findet das gelegentliche Auftreten eines Eutektikums bei *N* seine Erklärung offenbar in dem Umstande, daß die Neigung zur Bildung der Verbindung $\text{SbF}_5 \cdot \text{SbCl}_5$ aus den beiden Nachbarverbindungen besonders gering ist und zum gänzlichen Aus-

bleiben ihrer Bildung führen kann. In diesem Falle müssen die beiden Nachbarverbindungen unabhängig von der Verbindung $\text{SbF}_5 \cdot \text{SbCl}_5$ ein eigenes Eutektikum — eben das Eutektikum *N* — bilden.

Es ergibt sich aus solchen Überlegungen, daß die Punkte beginnenden Schmelzens immer, diejenigen »beendeten Schmelzens« aber nur dann bemerkenswert sind, wenn sie das wirkliche Ende des Schmelzens anzeigen.

In unserer Tabelle und Kurve haben wir darum auch nur die wie oben definierten Punkte beginnenden Schmelzens zum Ausdruck gebracht.

Gelegentliche Beobachtungen an einzelnen Krystallen der für sich isolierbaren Verbindungen im Schmelzröhrchen ergaben, auch bei langsamem Erhitzen, Temperaturen beendeten Schmelzens, die um einige Grade höher lagen, als die entsprechenden der Schmelzkurve: $(\text{SbF}_5)_3 \cdot \text{SbCl}_5$ ca. 84° , $(\text{SbF}_5)_2 \cdot \text{SbCl}_5$ ca. 66° , $\text{SbF}_5 \cdot \text{SbCl}_5$ ca. 27° , $(\text{SbF}_5)_2 \cdot (\text{SbCl}_5)_3$ ca. 62° , $\text{SbF}_5 \cdot (\text{SbCl}_5)_3$ ca. 81° ; es mag dies zum Teil an der größeren Einheitlichkeit der so untersuchten Substanzen liegen, zum größeren Teil liegt es an der verschiedenen Beobachtungsweise.

Verdampfen.

Das Verhalten aller Verbindungen ist ein gänzlich verschiedenes, je nachdem man bei Atmosphärendruck oder in gutem Vakuum beobachtet.

Erhitzt man bei Atmosphärendruck eine Mischung von Chlorid und Fluorid, so schmilzt sie zunächst und entwickelt dann Chlor, letzteres bei um so niedriger Temperatur, je reicher sie an Antimonpentachlorid ist, bei $\text{SbF}_5 \cdot (\text{SbCl}_5)_2$ schon von etwa 90° ab, bei $(\text{SbF}_5)_2 \cdot \text{SbCl}_5$ erst oberhalb 160° . Mit steigender Temperatur wird die Chlorentwicklung stärker, in den kühleren Teilen des Apparates setzen sich bei antimonpentachloridreicheren Mischungen Kryställchen von $\text{SbF}_5 \cdot (\text{SbCl}_5)_3$ an, und zwischen 165° und 215° (je nach der Zusammensetzung) destilliert eine Flüssigkeit, welche sowohl Antimonpentachlorid, als auch Antimonpentafluorid enthält, von ersterem um so mehr, je reicher die ursprüngliche Mischung daran war; das Destillat erstarrt in der Vorlage zu einem Krystallbrei oder bleibt flüssig, wiederum je nach seiner Zusammensetzung (s. Diagramm). Der nun in dem Fraktionierkolben befindliche Rückstand ist fast chlorfrei und enthält Verbindungen von Antimonpentafluorid und Antimontrifluorid, die im Platinkolben gleichfalls noch destilliert werden können, dann aber erst oberhalb ca. 380° übergehen. Die zuletzt erhaltenen Destillate entsprechen nach Eigenschaften und Analyse den von uns

früher beschriebenen Verbindungen des Antimonpentafluorids mit Trifluorid¹⁾.

Arbeitet man, statt bei Atmosphärendruck, in sehr gutem Vakuum, z. B. dem Vakuum einer rotierenden Quecksilberluftpumpe, so lassen sich alle Mischungen destillieren, ohne daß ein Rückstand hinterbleibt. Aus den Dämpfen scheiden sich aber primär, wie leicht zu beobachten ist und die nachstehend aufgeführte Versuchsreihe beweist, von den sechs Verbindungen nur zwei wieder ab, und zwar die beiden Grenzverbindungen $\text{SbF}_5 \cdot (\text{SbCl}_5)_3$ und $(\text{SbF}_5)_3 \cdot \text{SbCl}_5$, die erstere rein, in Form monokliner, stark lichtbrechender, glasklarer Krystalle, die letztere (sofern es sich nicht um die Destillation der reinen Verbindung selbst handelt) in Mischung mit der ersteren als wasserhelle, erst nach einiger Zeit erstarrende Flüssigkeit. Sekundär setzt sich die Flüssigkeit mit den Krystallen wieder mehr oder minder vollständig um, wodurch diese porzellanartig getrübt werden und ihre scharfen Umrisse verlieren.

Dies gilt ganz besonders von den Mischungen mit etwa 40—43 % Chlor, bei denen bei ca. 60° das Verhältnis der Partialdrucke der

¹⁾ Diese Berichte **37**, 673 [1904]. Das Verhalten der Verbindung $(\text{SbF}_5)_2 \cdot (\text{SbCl}_5)_3$ beim Destillieren unter Atmosphärendruck hat auch Swarts (l. c.) untersucht. Seine Beobachtungen weichen von den unseren nur insoweit ab, als Swarts im Destillationsrückstand von 200° nach seinen Analysen allein die Gegenwart von Antimontrifluorid annahm, während wir darin Verbindungen dieses mit Antimonpentafluorid feststellten. Der von Swarts beobachtete Siedepunkt des Rückstandes mit 360—380° widerspricht aber seiner eigenen Annahme, da Antimontrifluorid schon bei 319° siedet. Swarts hat seine Beobachtungen am $(\text{SbF}_5)_2(\text{SbCl}_5)_3$ durch einige Dampfdichtebestimmungen bei Atmosphärendruck nach V. Meyer bei 182.5°, 204.5°, 237.5°, 295° und 360° ergänzt, aber deren Ergebnis offenbar nicht ganz richtig bewertet. Er ging von der Annahme aus, daß in seiner Verbindung ein gemischtes Fluorid SbF_2Cl_3 vorläge, und fand hierfür eine Bestätigung in der Größe der bei 182.5 und 204.5° beobachteten Dampfdichten, welche Molekulargrößen von 289—260 (berechnet für SbF_2Cl_3 : 266) ergaben; bei höherer Temperatur wurde die Dampfdichte geringer, um bei 360° etwa auf den halben Betrag der ursprünglichen herabzugehen. Unseres Erachtens beweisen die Versuche von Swarts wenig für die Formel SbF_2Cl_3 , da ein entsprechend zusammengesetztes Gemisch von Molekülen SbCl_5 und SbF_5 dieselbe Molekulargröße ergeben würde; sie können auch nur mit Vorbehalt etwa für die Schlußfolgerung Verwendung finden, daß unsere Doppelverbindungen in Dampfform bei etwa 200° vollständig in die Einzelmoleküle zerfallen sind, weil mit der Verdampfung dieser Verbindungen bei Atmosphärendruck unter allen Umständen eine Abspaltung von Chlor und eine Bildung neuer Verbindungen verknüpft ist, bezüglich deren Umfang nur Vermutungen möglich sind.

beiden Grenzverbindungen anscheinend derart ist, daß die Zusammensetzung der Dämpfe nahezu diejenige der zu destillierenden Verbindung erreicht; wenn dann genügend langsam destilliert wird, so setzen sich die primär ausgeschiedenen Grenzformen in sekundärer Reaktion wieder zu festen Verbindungen von ähnlicher Zusammensetzung wie die Ausgangssubstanz um.

Es wurden je 1 g der Gemische mit 75, 66.7, 50, 33.3 und 25 Mol.-Proz. Antimonpentafluorid in Röhren gleicher Größe, welche in der Mitte etwas eingezogen waren und bis zu dieser Stelle in ein Schwefelsäurebad tauchten, bei 5–100 mm Druck erhitzt, und zwar in Versuch 3, 4 und 5 auf 60–70°, in Versuch 1 und 2 auf 100 bzw. 90°. Im oberen Teil der Röhren setzten sich dann die charakteristischen Krystalle von $\text{SbF}_5 \cdot (\text{SbCl}_5)_3$ fest, während die in Versuch 2, 3 und 4 gleichzeitig destillierende Flüssigkeit, zum Teil wenigstens, immer wieder nach dem unteren Rohrteil zurücklief. Wenn eine wesentliche Vermehrung der im oberen Teil des Röhrens sich ansetzenden festen Krystallmasse nicht mehr zu beobachten war, wurde, nachdem die Flüssigkeit aus dem oberen Teil durch Abschleudern möglichst vollständig entfernt worden war, der obere Teil vom unteren getrennt, der Inhalt jedes Teiles für sich gewogen und analysiert. Alle weiteren Daten ergeben sich aus nachstehender Tabelle:

	Mol.- Proz. SbF_5 in der Mischung		Im oberen Teil waren		Im unteren Teil waren		Bemerkungen
	% Cl		g	% Cl	g	% Cl	
1	75	18.8	0.2	19.0	0.8	18.6	Sublimat einheitlich fest
2	66.7	24.4	0.14	36.9	0.86	21.6	Sublimat von Flüssigkeit durchtränkt; Krystalle werden allmählich trübe
3	50	34.6	0.40	39.35	0.6	ca. 30	
4	33.3	43.75	0.85	42.3	0.15	—	Wie vorher, jedoch weniger Flüssigkeit
5	25	48.05	1.00	47.4	Spuren		Im Sublimat nur vereinzelte Tröpfchen

Molekulargewichte.

Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedemethode führten wir an den Verbindungen $(\text{SbF}_5)_2 \cdot \text{SbCl}_5$, $(\text{SbF}_5)_2 \cdot (\text{SbCl}_5)_3$ und $(\text{SbF}_5) \cdot (\text{SbCl}_5)_3$ aus, und zwar bei allen dreien in Sulfurylchloridlösung¹⁾.

Ein Versuch, eine Bestimmung an der Verbindung $(\text{SbF}_5)_2 \cdot \text{SbCl}_5$ in flüssigem Chlor durchzuführen, scheiterte an deren geringer Löslichkeit.

Die ermittelten Zahlen, welche in nachstehenden Tabellen niedergelegt sind, zeigen, daß die einzelnen Verbindungen durch das Sul-

¹⁾ Apparat nach Rupp, Ztschr. für phys. Chem. 53, 693 [1905].

furylchlorid um so stärker gespalten werden, je mehr Antimonpentachlorid sie enthalten; der Gang der Zahlen ist gleichwohl ein untrüglicher Beweis für den hochmolekularen Charakter dieser Verbindungen.

Bei der ersten Verbindung, dem $(\text{SbF}_5)_2 \cdot \text{SbCl}_5$, ist in verdünnter Lösung eine ziemlich weitgehende Dissoziation zu beobachten, es wird aber schon in etwa 10-prozentiger Lösung fast normales Molekulargewicht erhalten.

Die Verbindungen $(\text{SbF}_5)_2(\text{SbCl}_5)_2$ und $(\text{SbF}_5) \cdot (\text{SbCl}_5)_3$ liefern selbst in konzentrierten Lösungen nur Werte, die nicht viel mehr als etwa $\frac{1}{3}$ der theoretischen Molekulargröße entsprechen; es ist, als ob beide Verbindungen beim Lösen in Sulfurylchlorid in ähnlicher Weise einerseits in einen Antimonpentafluorid-reicheren Komplex, etwa $(\text{SbF}_5)_2 \cdot \text{SbCl}_5$ oder $(\text{SbF}_5)_3 \cdot \text{SbCl}_5$, und andererseits in Antimonpentachlorid zerfielen.

Siedepunktskonstante des Sulfurylchlorids bestimmt an Hexachlor-äthan.

g Subst. in 100 c	2.165	2.966	4.116	3.782
$\frac{\Delta}{M}$	0.320	0.511	0.813	0.758
$K = \frac{M \Delta}{g}$	35	41	47	47

K berechnet aus der Verdampfungswärme $[W = 52.4 (77^\circ) = 47]$.

$(\text{SbF}_5)_2 \cdot (\text{SbCl}_5)$, Mol.-Gew. 728.

g Subst. in 100 g	3.05	4.68	5.87	12.87	18.76
$\frac{\Delta}{M}$	0.493	0.541	0.520	0.840	1.195
$M = \frac{47 \cdot g}{\Delta}$	291	407	531	720	738

$(\text{SbF}_5)_2 \cdot (\text{SbCl}_5)_2$, Mol.-Gew. 1321.5.

g Subst. in 100 g	4.38	7.76	11.21	14.47	16.18	18.44	27.33
$\frac{\Delta}{M}$	0.615	1.033	1.234	1.553	1.765	1.863	2.752
M	332	353	427	438	431	465	467

$\text{SbF}_5 \cdot (\text{SbCl}_5)_3$, Mol.-Gew. 1106.5.

g Subst. in 100 g	2.71	4.59	7.23	8.51	21.4	21.5
$\frac{\Delta}{M}$	0.564	0.805	1.074	1.157	2.590	2.538
M	226	268	316	346	389	397

Spezifische Gewichte.

Solche wurden an den Verbindungen $(\text{SbF}_5)_2 \cdot \text{SbCl}_5$, $(\text{SbF}_5)_2 \cdot (\text{SbCl}_5)_2$, $(\text{SbF}_5) \cdot (\text{SbCl}_5)_3$ und $\text{SbF}_5 \cdot (\text{SbCl}_5)_3$ im Pyknometer bestimmt. Als einzige, unseren Verbindungen gegenüber wenigstens einigermaßen

widerstandsfähige Flüssigkeit, welche hierbei Verwendung finden konnte, erwies sich Nitro-benzol.

Wir fanden für:

$(\text{SbF}_5)_2 \cdot \text{SbCl}_5$. . .	$D_{20}^0 = 3.08$	(Mol.-Vol. 236)
$(\text{SbF}_5)_2 \cdot (\text{SbCl}_5)_3$. . .	$D_{20}^0 = 2.79$	(» 473)
$\text{SbF}_2 \cdot (\text{SbCl}_5)_2$. . .	$D_{20}^0 = 2.82$	(» 287)
$(\text{SbF}_5) \cdot (\text{SbCl}_5)_3$. . .	$D_{20}^0 = 2.73$	(» 406)

Das spezifische Gewicht von reinem Antimonpentafluorid hatten wir früher zu $D_{22.7} = 2.993$ (Mol.-Vol. 72) ermittelt; dasjenige von Antimonpentachlorid ist bei derselben Temperatur gleich 2.340 (Mol.-Vol. 127).

Ein Vergleich der letztgenannten Werte mit den an den Verbindungen ermittelten zeigt, daß die Bildung der Verbindungen aus den Einzelmolekülen mit einer nicht unerheblicher Volumenverminderung verknüpft ist.

Chemische Eigenschaften und Löslichkeit.

Die chemischen Eigenschaften unserer Verbindungen sind, soweit unsere Untersuchung reicht, bis auf ihr Verhalten gegen Brom und gegen Arsentrifluorid mit Brom kaum wesentlich verschieden von denjenigen, welche man von Mischungen aus Antimonpentafluorid und Antimonpentachlorid (unter Berücksichtigung ihres Mischungsverhältnisses und ihrer eben durch deren Vereinigung zu festen Verbindungen bedingten größeren Reaktionsträgheit) erwarten kann, und mögen darum, zusammen mit ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel, nur kurz besprochen werden.

Die Verbindungen sind sämtlich außerordentlich hygroskopisch, rauchen an feuchter Luft um so stärker, je höher ihr Gehalt an Antimonpentachlorid ist, und zerfließen rasch zu einer farblosen, dicken Flüssigkeit; sie lösen sich in Wasser um so klarer, je höher ihr Gehalt an Antimonpentafluorid ist und je geringer die dabei auftretende lokale Temperaturerhöhung. Mischungen mit höherem Antimonpentachloridgehalt scheiden schon beim Einwerfen in Wasser Antimonsäure aus, die zum Teil oder ganz bei längerem Stehen, leichter bei sofortigem Zusatz von Salzsäure oder Salpetersäure, wieder in Lösung geht. Alle Verbindungen lösen sich in Sulfurylchlorid, und wenn sie weniger denn 66 Mol.-Proz. Antimonpentafluorid enthalten, auch im flüssigen Chlor. Mit organischen Lösungsmitteln, abgesehen von Nitrobenzol, in dem sie wenig löslich sind, treten sie rasch, zum Teil sehr heftig in Reaktion, so z. B. mit Alkohol, Aceton, Äther, Benzol, Toluol, Petroäther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, wie wir dieses beim Antimonpentafluorid und Swarts für sein Fluochlorid ausführlich beschrieben haben.

Sehr heftig ist auch die Reaktion mit Ammoniak und mit Phosphor. Mit Schwefelchlorür: bilden die Verbindungen ihres Antimonpentachlorid-Gehaltes

wegen Chlorschwefel mit 70 % Cl, und mit Nitrosylchlorid im Überschuß setzen sie sich zu Nitrosylfluorid-Antimonpentafluorid und Nitrosylchlorid-Antimonpentachlorid um. In mehr oder minder heftiger Reaktion, je nach ihrem Fluorgehalt, bilden sie mit den Chloriden des Siliciums und Phosphors die entsprechenden Fluoride und mit Salzsäuregas Fluorwasserstoff. Mit Glas reagieren sie nur bei Zutritt von Feuchtigkeit oder bei höheren Temperaturen.

Brom gibt beim Mischen mit etwa dem Doppelten seines Gewichtes fein krystallinen $(\text{SbF}_5)_3 \cdot \text{SbCl}_5$ und $(\text{SbF}_5)_2 \cdot \text{SbCl}_5$ eine geringe, bei letzterem eben noch merkbare Wärmeentwicklung und löst gleichzeitig einen Teil dieser Stoffe auf; beim Mischen mit $(\text{SbF}_5)_2 \cdot (\text{SbCl}_5)_3$, $(\text{SbF}_5) \cdot (\text{SbCl}_5)_2$ und $\text{SbF}_5 \cdot (\text{SbCl}_5)_3$ dagegen beobachtet man eine erhebliche Abkühlung, und gleichzeitig tritt Verflüssigung ein.

Bei Zugabe von Arsen trifluorid und Brom entsteht bei keiner der Verbindungen mehr Arsenpentafluorid, während reines Antimonpentafluorid solches noch bildet. Das antimonhaltige Endprodukt der Reaktion zwischen reinem Antimonpentafluorid, Arsen trifluorid und Brom ist daher wahrscheinlich auch nicht SbF_4Br , wie wir früher annahmen, sondern wohl $(\text{SbF}_5)_3 \cdot \text{SbBr}_5$ ¹⁾.

Die einzelnen Verbindungen.

Hier sollen nur noch diejenigen Beobachtungen bezüglich Bildungsweise, Darstellung, Analyse und Eigenschaften mitgeteilt werden, welche im Vorstehenden keine Erwähnung gefunden haben.

$(\text{SbF}_5)_3 \cdot \text{SbCl}_5$ konnten wir in reiner Form nur durch Zusatz berechneter Mengen reinen Antimonpentafluorids zu Antimonpentachlorid oder einer der übrigen Verbindungen gewinnen, obwohl es in den letzt flüchtigen Anteilen aller Mischungen mit mehr als ca. 35 Mol.-Proz. SbF_5 die Hauptmasse bildet.

Durch fraktionierte Destillation der Verbindung 2 in gutem Vakuum erhielten wir z. B. zwischen 100—115° eine Fraktion mit ca. 72 Mol.-Proz. SbF_5 :
0.8098 g Subst.: 0.7065 g AgCl, 0.5680 g Sb_2S_3 und 0.4585 g CaF_2 , entsprechend 21.5 % Cl, 50.1 % Sb und 27.6 % F.

$(\text{SbF}_5)_3 \cdot \text{SbCl}_5$ läßt sich in gutem Vakuum bei 110—115° unzer setzt destillieren und verdichtet sich in der Vorlage zu einer farblosen, rasch strahligh-krystallin erstarrenden Flüssigkeit. Die Krystallmasse ist stark doppeltbrechend mit schiefer Auslöschung zur Richtung der Strahlen.

$(\text{SbF}_5)_2 \cdot \text{SbCl}_5$. Diese Verbindung, die an Stelle des reinen, kostbaren Antimonpentafluorids für die verschiedensten Reaktionen Verwendung finden kann, läßt sich aus Antimontrifluorid und flüssigem Chlor in Glasapparaten nach folgender Vorschrift bereiten:

¹⁾ Diese Berichte **39**, 68 [1906].

Über 50 g frisch destilliertem Antimontrifluorid verdichtet man in einer durch feste Kohlensäure gekühlten Filtrierschießröhre etwa 30 ccm Chlor, d. h. die etwa dreifache Menge der Theorie, bringt in deren Mitte trockne Glaswolle oder eisenfreien Asbest und schmilzt dann zu. Das Rohr wird nun in ein verschraubbares Eisenrohr verpackt, bei 40–60° in einem Schüttelschießofen etwa 24 Stunden lang bewegt, bis sich das feste Trifluorid in eine leicht gelb gefärbte Flüssigkeit verwandelt hat, welche, in dem überschüssigen Chlor nur wenig löslich, ihres hohen spezifischen Gewichtes wegen unter diesem eine besondere Schicht bildet. Diese bringt man durch Abkühlen des Rohres auf –10 bis –15° zum Erstarren und filtriert dann die Mutterlauge von den Krystallen durch die Glaswolle hindurch ab¹⁾, indem man die Röhre wendet. Zur Reinigung destilliert man 3–5 Mal etwas flüssiges Chlor aus der Mutterlauge durch Einstellen des unteren Rohrteiles in ca. 30° warmes Wasser in den die Krystalle enthaltenden, am besten durch eine Kältemischung zu kühlenden oberen Teil der Röhre und läßt danach die Waschflüssigkeit durch Kühlen des unteren und Erwärmen des oberen Teiles (höchstens Zimmertemperatur) wieder zurücklaufen. Schließlich wird der untere Teil des Rohres in fester Kohlensäure, noch besser in flüssiger Luft, abgekühlt und durch Absprengen der Röhre unterhalb des Asbestfilters entfernt; das Chloridfluorid in dem oberen Teil kommt an die Luftpumpe und wird dort von jeder Spur noch anhaftenden Chlors befreit.

So erhält man ca. 38 g völlig weißes Präparat, mit etwas weniger als 24.4 % (entsprechend 75 Mol.-Proz. SbF_3) Chlorgehalt, wenn es gut gewaschen war, mit mehr, wenn noch Mutterlauge daran haftete, und daneben noch ca. 31.5 g dickflüssige Mutterlauge (s. u.). Ist der Chlorgehalt geringer, als der Theorie entspricht, so rührt dies entweder von einem Gehalt des Präparates an Ferrichlorid (vom Asbest) her, das Präparat ist dann gelb und dessen Schmelze braun gefärbt, oder von einem Gehalt an Sauerstoff (aus dem Glas oder Asbest).

So fanden wir z. B. in einem sehr schönen Präparat:

0.1260 g Sbst.: 0.1246 g AgCl, in 0.2520 g Sbst. 0.1702 g Sb_2S_3 und elektrolytisch 0.1282 g Sb, sowie 0.0900 g SiF_4 .

(SbF_3)₂. SbCl_5 . Ber. Sb 49.5, Cl 24.4, F 26.1.

Gef. » 49.2, » 24.4, » 26.0.

In einem anderen Präparat:

1.3350 g Sbst.: 1.308 g AgCl, 0.9335 g Sb_2S_3 und 0.6935 g CaF_2 , entsprechend 49.9 % Sb, 24.2 % Cl, 25.3 % F.

In einem dritten:

0.4670 g Sbst.: 0.2461 g und 0.2455 g CaF_2 , 0.3184 g und 0.3166 g Sb_2S_3 , 0.4392 g und 0.4400 g AgCl, entsprechend 48.56 % Sb, 23.30 % Cl und 25.63 % F oder 65.73 Mol.-Proz. SbF_3 , 32.06 Mol.-Proz. SbCl_5 und 2.21 Mol.-Proz. Sb_2O_3 .

¹⁾ Sollte sich der Asbest hierbei verstopfen, so erwärmt man die Röhre an der den Asbest enthaltenden Verdickung durch Umlegen von heißen Filtrierpapierstreifen.

In der Chlor-Mutterlauge bleibt ein Fluorid-Chlorid-Gemisch, das nach dem Abdunsten des Chlors noch ca. 42 Mol.-Proz. SbF_3 enthält. Die Ausbeute an Antimonpentafluorid in der Doppelverbindung erreicht also, entsprechend der Gleichung



bis zu 75 % der theoretisch möglichen.

So erhält man $(\text{SbF}_5)_2 \cdot \text{SbCl}_5$ in Form doppeltbrechender, wahrscheinlich monokliner Kryställchen mit orientierter und schiefer Auslöschung, die meist zu größeren Aggregaten vereint, keine gut umgrenzten, einheitlichen Formen erkennen lassen.

$(\text{SbF}_5)_3 \cdot (\text{SbCl}_5)_2$ (?). — Leitet man über frisch destilliertes Antimontrifluorid bei Zimmertemperatur Chlor, so wird es unter Wärmeentwicklung langsam absorbiert, und es entsteht im Verlaufe von ca. 2 Tagen eine klebrige, noch antimontrifluoridhaltige Masse; erwärmt man das Antimontrifluorid dabei auf ca. 60° oder läßt die Reaktion mit etwas mehr als der berechneten Menge trockenem Chlor im trocknen Schießrohr vor sich gehen, so bildet sich schon im Verlaufe einiger Stunden eine farblose, dicke Flüssigkeit, die, nachdem die Röhre geöffnet und das überschüssige Chlor durch Erhitzen auf etwa 70° entfernt worden ist, wochenlang in unterkühltem Zustand als Flüssigkeit verharren kann, ehe sie fest wird. Wir erreichten die Krystallisation manchmal innerhalb einiger Tage, indem wir die Flüssigkeit wiederholt etwa 10 Minuten lang auf etwa 70—80° erhitzen und dann wieder in fester Kohlensäure abkühlten.

Wir haben die Verbindung rein als solche nicht erhalten (s. a. unten bei $(\text{SbF}_5)_2 \cdot (\text{SbCl}_5)_3$). Das erstarrte Produkt schmolz, soweit sich im Schmelzröhrchen beobachten ließ, stets wie eine Mischung der beiden Nachbarverbindungen zwischen 24 und 42° und enthielt, der Form nach zu urteilen, immer auch Krystalle der vorhergehenden Verbindung, erlaubte aber, weil zu klein krystallinisch, keine nähere Bestimmung seiner einzelnen Formen. In Anbetracht der Schwierigkeiten, welche die Bestimmung der Schmelzkurven an den Mischungen mit ca. 60—55 Mol.-Proz. SbF_5 machte, und bei dem Fehlen ausgesprochener Haltepunkte an den betreffenden Stellen unseres Zustandsdiagramms halten wir es darum nicht für ausgeschlossen, daß das Zusammenliegen zweier Wendepunkte und eines Punktes beendeten Schmelzens bei 40° auf mehr zufällige Umstände und nicht auf die Existenz der Verbindung $(\text{SbF}_5)_3 \cdot (\text{SbCl}_5)_2$ zurückzuführen ist.

$\text{SbF}_5 \cdot \text{SbCl}_5$. — Wir erhielten sie aus einer Schmelze molekularer Mengen SbF_5 und SbCl_5 einmal zu Winterszeit nach längerem Stehen bei 0—20° in mehreren mm großen, glasklaren Krystallen. An der Oberfläche der Schmelze fanden sich daneben noch kleinere opake Kryställchen, die leicht entfernt werden konnten.

Wir ließen die Mutterlauge durch Wenden der Röhre von den groben Krystallen nach Möglichkeit ablaufen, spülten die Krystalle noch mit etwas

eiskaltem Sulfurylchlorid ab, brachten sie dann in unseren Filtrierapparat¹⁾ und wuschen sie in demselben noch 2–3 Mal mit Sulfurylchlorid; schließlich wurden sie durch abwechselndes Evakuieren und Wiederzutretenlassen von trockner Luft getrocknet und analysiert.

1.2298 g Sbst.: 1.6845 g AgCl entsprechend 33.9 % Cl.

Theorie für $\text{SbF}_5 \cdot \text{SbCl}_5$. 34.6 % Cl.

(Bei den Beobachtungen für unsere Schmelzkurve wurden die Schmelzen so oft auf 70° erhitzt und in Kohlensäure-Alkohol-Mischung wieder abgekühlt, bis die Krystallisation erreicht war.)

Die Krystalle sinterten bei ca. 24° und waren bei ca. 27° völlig geschmolzen (s. a. unten).

$(\text{SbF}_5)_2 \cdot (\text{SbCl}_5)_3$. — Eine Schmelze solcher Zusammensetzung erhält man leicht aus Antimontrifluorid, überschüssigem flüssigem Chlor und Antimonpentachlorid im Schießrohr entsprechend der Gleichung II (s. Ausgangsmaterialien).

Das Schießrohr haben wir bei 40–50° geschüttelt, bis die Flüssigkeit völlig klar geworden war, dann geöffnet und, um das überschüssige Chlor zu entfernen, im Wasserbad auf ca. 70° erhitzt. Die Schmelze krystallisiert beim Erkalten vollständig und zwar, soweit sich einzelne Krystalle beobachten lassen, meist in doppeltbrechenden Domen und Platten. An rascher sich abkühlenden Stellen finden sich daneben eventuell auch quadratische Säulen, die aber der folgenden Verbindung angehören dürften, da sie bei nochmaligem Umschmelzen vollständig verschwinden.

Dieselbe Verbindung erhielten wir in kleineren Mengen gelegentlich auch aus einer Schmelze der Zusammensetzung $\text{SbF}_5 \cdot \text{SbCl}_5$, die einige Wochen im Eisschrank gehalten worden war.

Die ausgeschiedenen Krystalle wurden ebenso, wie wir dies bei der Verbindung $\text{SbF}_5 \cdot \text{SbCl}_5$ beschrieben haben, von der Mutterlauge befreit, mit Sulfurylchlorid gewaschen, getrocknet und analysiert.

0.7629 g Sbst.: 0.4850 g Sb_2S_3 , 1.1778 g AgCl, 0.2328 g CaF_2 und 0.0165 g BaSO_4 , entsprechend 45.38 % Sb, 38.17 % Cl, 14.86 % F und 0.59 % SO_2 bzw. in Molekülen: 42 Mol.-Proz. SbF_5 und 58 Mol.-Proz. SbCl_5 .

Der geringe Mehrgehalt an Antimonpentafluorid gegenüber 40 Mol.-Proz. im $(\text{SbF}_5)_2 \cdot (\text{SbCl}_5)_3$ dürfte von etwas Mutterlauge herrühren, die nicht vollständig entfernt werden konnte. Die Analyse fand noch eine Bestätigung im Schmelzpunkt, den wir im Schmelzröhrchen, nach vorausgegangenem Sintern von ca. 55° ab, zu ca. 62° fanden.

Aus der Mutterlauge von $(\text{SbF}_5)_2 \cdot (\text{SbCl}_5)_3$ krystallisierte, nachdem sie auf 70° erhitzt und dann in fester Kohlensäure abgekühlt worden war, im Eisschrank allmählich ein Gemisch wenigstens zweier anderer Verbindungen, deren eine in Form dünner, stark lichtbrechender Lamellen die Masse strahligh durchsetzte, wahrscheinlich $(\text{SbF}_5)_2 \cdot \text{SbCl}_5$, während die andere eine aus

¹⁾ Diese Berichte **34**, 1756 [1901]. Die Einlage haben wir jetzt durch einen mit feinen Löchern versehenen, eingeschmolzenen Glasboden ersetzt.

gleichmäßig durchsichtigen, farblosen Krystallen bestehende Grundmasse bildete (wahrscheinlich $\text{SbF}_5 \cdot \text{SbCl}_5$). Beim Versuch, die Krystalle aus der Schmelze herauszubringen und sie im Filtrierapparat von der ihnen noch anhaftenden Schmelze durch Waschen mit einigen Tropfen eiskalten Sulfurylchlorids zu befreien, schmolz deren weitaus größter Teil bezw. bildete mit dem Sulfurylchlorid eine rasch ablaufende Lösung (es blieben von etwa 12 g nur noch ca. 4 g zurück). Die zurückbleibende Krystallmasse schmolz zur Hälfte etwa schon bis ca. 27°, die andere Hälfte ging bis 45–46° allmählich in Lösung. Eine Totalanalyse der Masse ergab:

2.3058 g Sbst.: 2.728 g AgCl , 1.165 g CaF_2 und 1.5540 g Sb_2S_3 , entsprechend 29.25 % Cl , 24.61 % F und 48.11 % Sb bezw. 59 Mol.-Proz. SbF_5 und 41 Mol.-Proz. SbCl_5 .

Erst indem es uns in dem ersten Teile des vorstehend beschriebenen Versuches gelungen war, aus einer Schmelze anderer Zusammensetzung die Verbindung $(\text{SbF}_5)_2 \cdot (\text{SbCl}_5)_2$ als selbständige und einheitliche Krystallart zu isolieren, deren Existenz unsere Schmelzkurve voraussehen ließ, scheint uns der Beweis für die Existenz der von Swarts als Fluochlorid beschriebenen Verbindung auch wirklich erbracht.

Swarts hatte sein Fluochlorid durch langsame Sublimation einer ebenso zusammengesetzten Mischung bei ca. 60° erhalten; wie wir aber schon oben unter »Verdampfen« dargetan haben, beruht es lediglich auf dem glücklichen Zusammentreffen einer Reihe günstiger Umstände, wenn eine Mischung der Zusammensetzung SbCl_3F_2 beim Verdampfen wieder ein Sublimat ähnlicher Zusammensetzung gibt.

Die Verbindung krystallisiert vorzugsweise in wahrscheinlich monoklinen Domen, deren Auslöschung orientiert zu den unteren brechenden Kanten erfolgt, daneben auch in Tafeln mit orientierter Auslöschung zu den Längskanten.

$(\text{SbF}_5)_2 \cdot (\text{SbCl}_5)_2$ wird auf Grund der Gleichung III (s. Ausgangsmaterialien) wie die vorhergehenden Verbindungen im Schießrohr dargestellt.

Die Verbindung krystallisiert vorzugsweise in groben, quadratischen Säulen mit aufgesetzten Pyramiden, deren Auslöschung parallel oder senkrecht zur Prismenkante orientiert ist; aus der Schmelze erscheinen sie manchmal zu größeren Aggregaten vereint in stumpfen, mehrere Millimeter langen Säulen.

Die Verbindung aus einer Schmelze zu isolieren, gelang nicht, da die Nachbarverbindungen selbst sehr leicht krystallisieren; doch haben wir sie gelegentlich auch in Schmelzen der vorhergehenden Verbindung beobachtet (s. u.).

$\text{SbF}_5 \cdot (\text{SbCl}_5)_3$. — Deren Darstellung geschieht am besten wie bei den vorigen, entsprechend der Gleichung IV (s. Ausgangsmaterialien).

Die Verbindung kann auch noch aus Schmelzen mit nur ca. 10 Mol.-Proz. SbF_5 in großen, dicken Tafeln erhalten werden, deren Entfernung aus der

Schmelze und Reinigung in der oben beschriebenen Weise keine Schwierigkeiten macht. So ergaben Krystalle aus einer mit etwas Ferrichlorid verunreinigten (s. o.) Schmelze folgende Zahlen:

0.9347 g Sbst.: 1.7910 g AgCl, 0.5607 g Sb_2S_3 , 0.1622 g CaF_2 und 0.0077 g Fe_2O_3 , entsprechend 47.38 % Cl, 42.84 % Sb, 8.45 % F und 0.58 % Fe bezw. in Molekülen: 78.8 % SbCl_5 , 19.3 % SbF_7 , 0.9 % FeCl_3 .

Durch Sublimation in gutem Vakuum bei ca. 60° läßt sich die Verbindung leicht reinigen; man erhält sie dann in Form kurzer, prismatisch entwickelter, gelegentlich auch tafelförmiger Krystalle verschiedenster Form des wahrscheinlich monoklinen Systems, mit gerader und schiefer Auslöschung (bei den Tafeln orientiert nach der Tafelfläche).

0.1088 g Sbst.: 0.2114 g AgCl, entsprechend 48.05 % Cl [ber. für $\text{SbF}_5 \cdot (\text{SbCl}_5)_2$ 48.15].

Die Krystalle schmelzen im Schmelzröhrchen, nach vorausgehendem Sintern von ca. 70° ab, bei ca. $80\text{--}81^\circ$.

588. Milivoj S. Losanitsch: Über Mononitro-acetaldehyd-diäthylacetal.

[Aus dem I. Belgrader Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 11. Oktober 1909.)

Während die Nitroaldehyde der aromatischen Reihe in einer größeren Anzahl dargestellt sind, ist in der aliphatischen Reihe außer dem leicht veränderlichen Nitromalonsäurealdehyd¹⁾ nur noch der β -Nitroacetaldehyd²⁾ in Form einiger Derivate bekannt. Da diese beiden Körper nach ganz speziellen Reaktionen entstehen, so ist es von gewissem Interesse, nach anderen Darstellungsweisen zu suchen, um Körper mit zwei so reaktiven Gruppen auch in der Fettreihe näher kennen zu lernen. Zur Lösung dieser Aufgabe konnten zwei Wege eingeschlagen werden, entweder in die Aldehyde die Nitrogruppe einzuführen oder umgekehrt zu verfahren. Da aber schon V. Meyer³⁾ zeigte, daß die Nitroalkohole bei der Oxydation total verbrannt werden, so bot nur der erste Weg gewisse Aussicht auf Erfolg. Am nächsten lag es, in anbetracht der großen Empfindlichkeit der Aldehyde, statt des β -Jod-acetaldehyds selbst dessen Acetal nach V. Meyer mit

¹⁾ Henry B. Hill und Torrey, Chem. Zentralbl. 1900, II, 609.

²⁾ W. Meister, diese Berichte 40, 3435 [1907].

³⁾ Ann. d. Chem. 256, 41.