

Hofmann und Prandtl geben Daten über drei »Euxenit«-Vorkommen. Von diesen muß das mit dem Ursprung Brevik bezeichnete ohne weiteres ausgeschieden werden, denn in Brevik ist bisher noch nie Euxenit gefunden worden und, was entscheidend ist, ein Mineral mit 21% Kieselsäuregehalt (welchen Hofmann und Prandtl für dasselbe angeben) kann selbstverständlich nicht als Euxenit angesehen werden. Von den beiden andern Vorkommen, die von diesen Autoren untersucht worden sind, stimmt das als von Lindesnäs bezeichnete mit dem von uns unter 2 aufgeführten überein; wir konnten jedoch trotz vielfacher sorgfältigster Versuche niemals Zirkonerde in ihm nachweisen, auch dann nicht, wenn wir größere Mengen (bis zu 2½ kg) verarbeiteten. Ebenso wenig vermochten wir für die Existenz der angeblichen »Euxenit«-Erde von Hofmann und Prandtl irgend welche Anhaltspunkte zu gewinnen. Wir fassen unsere diesbezüglichen Erfahrungen dahin zusammen, daß in typischen Euxeniten Zirkonerde niemals in wesentlicher Menge vorkommt<sup>1)</sup>; die Frage der Existenz der Euxenerde muß so lange als eine offene bezeichnet werden, als dieselbe nicht besser analytisch und namentlich auch spektroskopisch charakterisiert ist.

Berlin, Anorgan.-chem. Laboratorium, Kgl. Techn. Hochschule.

#### 648. Fritz Ephraim und S. Weinberg:

#### Doppelhalogenide des drei-, vier- und fünfwertigen Antimons.

(Eingegangen am 8. November 1909.)

Man hielt bis vor kurzer Zeit das Antimon für ausschließlich drei- und fünfwertig, denn das sog. Antimontetroxyd,  $Sb_2O_4$ , kann bekanntlich aus verschiedenen Gründen nicht als Derivat des vierwertigen Antimons aufgefaßt werden. Eine Angabe von Setterberg<sup>2)</sup>, daß beim Behandeln einer Mischung von Tri- und Pentachlorantimon mit Caesiumchlorid ein durch seine schwarze Farbe ausgezeichneter Körper entstehe, welcher die Formel  $4CsCl, SbCl_3, SbCl_5$  oder aber  $2CsCl_2, SbCl_4$  besäße, hatte keine Beachtung gefunden, bis Wells

<sup>1)</sup> Es sei hier noch bemerkt, daß auch andere neuere Euxenit-Analysen an Material von zum Teil sehr verschiedenen Fundstätten, wie die Blomstrands (von Alvé), Christensens (von Karraakunguak), Hidden und Macintosh' (von Henderson Co.) keinen Zirkongehalt angeben, wodurch die obigen Resultate einen sehr hohen Grad von Sicherheit erhalten.

<sup>2)</sup> Oefversigt k. Vetensk. Akad. Förhandlingar 1882, 6.

und Metzger<sup>1)</sup> infolge eines Zufalles beim Versuche der Darstellung von Caesiumbleitetrachlorid durch Benutzung antimonhaltigen Materials gleichfalls dunkelgefärbte Salze beobachteten und durch Feststellung des Isomorphismus zwischen  $\text{Cs}_2\text{PbCl}_6$  und dem Antimondoppelsalz seine Vierwertigkeit erwiesen und sogar ein analoges, schwarzes Rubidiumdoppelbromid,  $\text{Rb}_2\text{SbBr}_6$  auffanden<sup>2)</sup>).

Ausführlicher wurden die Verbindungen des vierwertigen Antimons von Weinland und Schmid<sup>3)</sup> untersucht, welche zwar nur eine einzige Verbindung des ausschließlich vierwertigen Antimons, das Rubidiumsalz  $\text{Rb}_2\text{SbCl}_6$ , neu darstellten, dafür aber fanden, daß wenigstens in isomorpher Mischung mit den entsprechenden Salzen der Zinn- und Platinchloridchlorwasserstoffsäure auch das Kalium- und Ammoniumsalz des vierwertigen Antimons haltbar seien. Außerdem beobachteten sie eigentümliche Mischsalze des vierwertigen Antimons mit drei- oder mit fünfwertigem, die nicht schwarz, sondern braun gefärbt sind, und deren Zusammensetzung sehr weitgehend mit den Versuchsbedingungen zu wechseln scheint.

So waren also nur drei Verbindungen des ausschließlich vierwertigen Antimons bekannt, nämlich  $\text{Cs}_2\text{SbCl}_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{SbCl}_6$  und  $\text{Rb}_2\text{SbBr}_6$ , nicht etwa, weil es an Bemühungen gefehlt hätte, solche herzustellen, sondern wegen der großen Neigung, in solche des drei- und fünfwertigen Antimons zu zerfallen. Daher war es von Interesse, daß Ephraim und Barteczko<sup>4)</sup> feststellen konnten, daß das Thallo-doppelchlorid des vierwertigen Antimons größere Beständigkeit besitzt, als dasjenige des fünfwertigen. Sie gewannen durch Zersetzung von  $\text{TlSbCl}_6$  ein violettschwarzes Salz  $\text{TlSbCl}_5$  und durch Chlorieren eines Gemisches von Antimontrichlorid und Thallochlorid eine ebenso gefärbte Verbindung  $\text{TlCl}_3, 2\text{TlCl}, 2\text{SbCl}_4$ .

Wir haben nun diese durch ihre Farbe besonders interessante Verbindungsklasse näher untersucht und auch einige neue Vertreter derselben erhalten. Im ganzen aber konnten wir nur von neuem bestätigen, daß diese Verbindungen sehr labil sind. Das Gleichgewicht  $\text{SbCl}_3 + \text{SbCl}_5 \rightleftharpoons 2\text{SbCl}_4$  ist in hohem Maße abhängig von der Temperatur, was schon Weinland und Schmid erkannten, und von der Möglichkeit der Ionisation. Mittel, welche die Ionisation zurückdrängen, wie Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure oder von Salzen, begünstigen die Beständigkeit der schwarzen Verbindungen.

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Journ. **26**, 268 [1901].

<sup>2)</sup> Rein erhalten erst von Weinland und Feige, diese Berichte **36**, 289 [1905].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **38**, 1080 [1907].

<sup>4)</sup> Ztschr. f. anorg. Chem. **61**, 250 [1909].

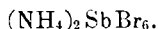
Vermischt man äquimolekulare Mengen von Antimontri- und -pentachlorid ohne Lösungsmittel und erwärmt, so färbt sich die Masse zwar braun, aber die Farbe ist nicht sehr intensiv, der Gehalt an vierwertigem Antimon daher nicht sehr bedeutend; beim Abkühlen tritt wieder Aufhellung ein. In ein solches Gemisch leiteten wir unter verschiedenen Bedingungen gasförmige Salzsäure, um vielleicht die freie Säure  $H_2SbCl_6$  zu erhalten; die Dunkelfärbung verstärkt sich aber nicht sehr, und beim Abkühlen kristallisierte Antimontrichlorid aus. Fügt man aber zu dem heißen geschmolzenen Gemisch von Antimontri- und -pentachlorid festes Ammoniumchlorid, so färbt sich dies sofort intensiv schwarz. Verwendet man viel Ammoniumchlorid, so färbt sich die gesamte Reaktionsmasse schwarz und erstarrt beim Abkühlen zu einer dunkelvioletten, zähen Masse, die bei Zimmertemperatur wieder heller und schließlich ganz weiß wird; eigentümlich ist, daß die Entfärbungsgeschwindigkeit der einzelnen Partikeln eine sehr verschiedene ist, da manche Teile sehr bald, andere erst nach Stunden oder Tagen weiß werden. Beim Wiedererwärmen der weiß gewordenen Masse wird die schwarze Färbung abermals hervorgerufen, verbleicht dann beim Erkalten wieder, usw. Kühlt man die schwarze Schmelze plötzlich ab, so behält sie ihre Farbe viel länger. Die schwarze Form ist offenbar dann metastabil, vergleichbar dem durch rasches Abkühlen erhaltenen plastischen Schwefel. Leider schlossen die schwarzen Teile im Innern noch unveränderte weiße Partien ein, so daß eine Analyse nicht ausführbar war. Es gelang aber, die schwarze Form recht stabil zu machen, wenn man die heiße Schmelze schnell in Chloroform goß, mehrmals mit diesem Lösungsmittel für Antimonchloride auswusch und dann im Exsiccator trocknete. So behandelt, ist das dunkelviolette Salz an trockner Luft bei höherer wie niederer Temperatur stundenlang haltbar. Ganz analoge Erscheinungen zeigten sich übrigens beim Behandeln von Kaliumchlorid mit den Antimonchloriden, nur muß die Schmelze noch höher erhitzt werden, und der Rückgang der Farbe erfolgt noch schneller. Verwendet man statt der Alkalichloride diejenigen des Calciums, Bleis, Quecksilbers oder Silbers, so tritt keine Schwarzfärbung ein. Auch Thallobromid zeigte, im Gegensatz zum Thallochlorid, die Reaktion nicht.

Eine schöne, haltbare und leicht in großer Menge darstellbare Verbindung des vierwertigen Antimons erhält man, wenn man die salzsaure Lösung von Antimontri- und -pentachlorid mit Ammoniumchlorid und festem Eisenchlorid versetzt. Die Formel der mehrfach dargestellten und analysierten Verbindung ist sehr merkwürdig:  $9NH_4Cl, 2FeCl_3, 3SbCl_5$ ; sie wird bei der unten folgenden Beschreibung des Körpers diskutiert werden.

Als leicht erhältlich erwies sich auch ein Doppelbromid des vierwertigen Antimons,  $(\text{NH}_4)_2\text{SbBr}_6$ . Dies erhält man nicht nur aus wäßriger, bromwasserstoffsaurer Lösung, sondern besonders gut durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure, in welcher es ganz unlöslich und unveränderlich ist. Einmal glauben wir auch aus diesem Salze und konzentrierter Bromwasserstoffsäure die freie Säure  $\text{H}_2\text{SbBr}_6 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  erhalten und analysiert zu haben; doch versuchten wir vergebens, die Darstellung zu wiederholen.

Doppeljodide des vierwertigen Antimons ließen sich, wie übrigens zum voraus wahrscheinlich war, nicht erhalten. Ebenso wenig gelang uns die Darstellung von Verbindungen des vierwertigen Antimons mit Alkylaminbasen, doch erhielten wir hier eine größere Reihe bisher unbekannter Salze des drei- und fünfwertigen Antimons.

### I. Doppelhalogenide des vierwertigen Antimons.



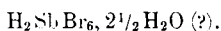
Man löst 14.3 g Antimontribromid in wenig konzentrierter Bromwasserstoffsäure, fügt in der Kälte 1 ccm freies Brom hinzu und versetzt dann mit einer Lösung von 7.8 g Ammoniumbromid in konzentrierter Bromwasserstoffsäure. Nach einigen Minuten beginnt die Krystallisation eines prachtvollen, schwarzen Salzes, welche in etwa einer halben Stunde beendet ist. Es besteht aus glänzenden Oktaedern, ist an der Luft sehr gut haltbar, darf aber nicht zu lange in der Mutterlauge belassen werden, da es sonst durch ein zweites, rotes Salz verunreinigt wird. Die Verbindung kann, um völlig rein erhalten zu werden, aus warmer Bromwasserstoffsäure umkrystallisiert werden. Die Ausbeute ist gut und kann noch verbessert werden, wenn man die Mutterlauge vorsichtig mit kalter, konzentrierter Schwefelsäure behandelt und den hierbei ausfallenden Niederschlag mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure auswäscht. Das so erhaltene Salz ist noch reiner, da beim Umkrystallisieren aus warmer Bromwasserstoffsäure etwas Brom verloren geht<sup>1)</sup>, wie aus Folgendem ersichtlich ist:

Umkrystallisiert: 0.8365 g Sbst.: 0.2019 g  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , 1.4679 g AgBr; 0.2021 g  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , 1.4668 g AgBr. — 0.2788 g Sbst.: 0.0155 g  $\text{NH}_4$ , 0.0156 g  $\text{NH}_4$ .

Nicht umkrystallisiert: 0.5176 g Sbst.: 0.1249 g  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , 0.9163 g AgBr. — 0.4587 g Sbst.: 0.0258 g  $\text{NH}_4$ . — 0.7205 g Sbst.: 0.1755 g  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , 1.2758 g AgBr. — 0.4940 g Sbst.: 0.0273 g  $\text{NH}_4$ . — 0.4491 g Sbst.: 0.0577 g Br (mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  titriert).

<sup>1)</sup> Über eine ähnliche Beobachtung bei den Stanniddoppelchloriden vergl. Biron, Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **36**, II, 492 [1904].

$(\text{NH}_4)_2\text{SbBr}_6$ .	Ber. $\text{NH}_4$ 5.68,	Sb 18.90.	Gesamt-Br 75.42.
Nicht umkrystallisiert.	Gef. » 5.64, 5.52,	» 19.06, 19.24.	» 75.17, 75.36.
Umkrystallisiert.	» » 5.57, 5.61,	» 19.06, 19.08.	» 74.68, 74.63.
	Ber. akt. Br 12.58.	Gef. akt. Br. 12.84.	



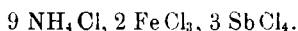
Während das Ammoniumsalz,  $(\text{NH}_4)_2\text{SbBr}_6$ , wie erwähnt im allgemeinen weder durch Bromwasserstoffsäure, noch durch konzentrierte Schwefelsäure verändert wird, wurde ein einziges Mal beim Umkrystallisieren desselben aus sehr konzentrierter Bromwasserstoffsäure ein schwarzes, mikrokrystallinisches Produkt erhalten, das frei von Ammoniak war und folgende Analysen ergab:

0.4367 g Sbst.: 0.1045 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 0.7613 g AgBr.

$\text{H}_2\text{SbBr}_6, 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Sb 18.58, Br 74.14.

Gef. » 18.91, » 74.20.

Wir betrachten die Existenz dieser Verbindung als noch nicht einwandfrei erwiesen, da eine Wiederholung ihrer Darstellung bisher nicht gelang und die Werte für Antimon und Brom denen des Ammoniumsalzes nahe liegen.



Diese Verbindung entstand bei Versuchen, das Ammoniumchlorid-doppelsalz aus seiner salzsauren Lösung mittels Ferrichlorid »auszusalzen«. Zur Darstellung wurde eine Lösung von Ammoniumchlorid in konzentrierter Salzsäure mit einem Gemisch von Antimontri- und -pentachlorid versetzt und sodann festes Eisenchlorid-Hexahydrat in reichlicher Menge eingetragen. Dieses löst sich leicht auf, und alsbald entsteht eine Fällung eines schön schwarzen Salzes, das aus Oktaedern besteht, die schon mit bloßem Auge als Krystalle erkennbar sind. Die Fällung vermehrt sich stundenlang, und die Krystalle sind um so größer und schöner, je langsamer sie entstehen. Auch die Mutterlauge dieses Salzes krystallisiert nach Zusatz von konzentrierter Salzsäure weiter, wobei der im Laufe von Stunden entstehende Niederschlag wieder die gleiche Zusammensetzung zeigt. Zur Analyse wird das Salz mit konzentrierter Salzsäure ausgewaschen, in der es nicht unlöslich ist. Während dieses Auswaschens wird, wie besonders festgestellt wurde, die Zusammensetzung des Rückstandes nicht verändert. Eine nicht ausgewaschene, nur auf Ton getrocknete Probe gab folgende Werte:

0.7074 g Sbst.: 0.1976 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 0.0786 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . -- 0.4907 g Sbst.: 1.2151 g AgCl. -- 0.4793 g Sbst.: 0.0464 g  $\text{NH}_4$ . -- 1.1265 g Sbst.: 0.3187 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 2.7607 g AgCl. -- 1.4148 g Sbst.: 0.1572 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . -- 1.0327 g Sbst.: 0.0980 g  $\text{NH}_4$ .

3 NH <sub>4</sub> Cl, FeCl <sub>3</sub> , SbCl <sub>4</sub> .			
Ber. Fe 9.57,	Sb 20.51,	NH <sub>4</sub> 9.23,	Cl 60.68.
9 NH <sub>4</sub> Cl, 2 FeCl <sub>3</sub> , 3 SbCl <sub>4</sub> .			
Ber. Fe 7.07,	Sb 22.60,	NH <sub>4</sub> 10.10,	Cl 60.13.
Gef. » 7.77, 7.77,	» 22.07, 22.34,	» 9.68, 9.49,	» 60.37, 60.61.

Die Formel 3 NH<sub>4</sub>Cl, FeCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>4</sub> wäre ja erheblich einfacher, doch stimmen die Analysenwerte der wiederholt dargestellten Substanz besser auf die kompliziertere Formel, die durch die Schreibweise 3 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SbCl<sub>4</sub> + 3 NH<sub>4</sub>Cl, 2 FeCl<sub>3</sub> vielleicht übersichtlicher wird. Die gleiche Verbindung fällt übrigens auch aus, wenn man die Komponenten in berechneter Menge zusammenbringt.

1.0441 g Sbst.: 0.1173 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.2954 g Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.5456 g AgCl. —  
0.2193 g Sbst.: 0.0208 g NH<sub>4</sub>.

9 NH <sub>4</sub> Cl, 2 FeCl <sub>3</sub> , 3 SbCl <sub>4</sub> .	Ber. Fe 7.07,	Sb 22.60,	NH <sub>4</sub> 10.10,	Cl 60.13.
	Gef. » 7.85,	» 22.00,	» 9.96,	» 60.24.

Die trockne Verbindung hält sich im geschlossenen Gefäß monatelang unverändert, beim Liegen an der Zimmerluft färbt sie sich allmählich braun.



Hr. Prof. Weinland machte uns gütigst darauf aufmerksam, daß für diese von Ephraim und Barteczko aufgefundene Verbindung sehr wohl auch die Formel 2 TiCl, SbCl<sub>4</sub>; TiCl, SbCl<sub>3</sub> in Betracht kommen könnte.

I. 2 TiCl, TiCl <sub>3</sub> , 2 SbCl <sub>4</sub> .	Ber. Ti 46.62,	Sb 18.28,	Cl 35.09.
II. 2 TiCl, SbCl <sub>4</sub> ; TiCl, SbCl <sub>3</sub> .	» » 47.90,	» 18.81,	» 33.29.
Gef. von Ephraim und Barteczko.	» 46.91,	» 18.06,	» 34.05.

Auf seinen Vorschlag ermittelten wir den Gehalt an aktivem Chlor, welcher für die erstere Formel 10.8 %, für die zweite nur 8.09 % beträgt, indem wir die Substanz bei Gegenwart von Salzsäure mit Kaliumjodid behandelten und das hierbei frei werdende Jod mit Thiosulfat titrierten.

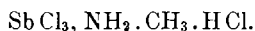
0.2567 g Sbst.: 16.3 cem Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vom Titer 7.6290.

Ber. I. akt. Cl 10.8.	Gef. akt. Cl 11.24.
» II. akt. Cl 8.9.	

Die erstere Formel ist somit die wahrscheinlichere.

## II. Verbindungen der Antimonhalogenide mit Alkylammoniumhalogeniden.

### A. Verbindungen mit Methylamin.



Man vermischt die Lösungen berechneter Mengen der Komponenten in wenig konzentrierter Salzsäure und verdunstet über Schwe-

felsäure. Aus der stark konzentrierten Flüssigkeit krystallisieren prachtvolle, durchsichtige, mehrere Zentimeter lange und etwa 1 mm breite, farblose Prismen aus, die an den Enden abgeschrägt sind. Sie sind in Alkohol und Äther leicht löslich; mit Wasser zersetzen sie sich. An der Luft sind sie etwas hygroskopisch, zerfließen aber nicht. Ein Salz von anderem Typus aus den Komponenten darzustellen, wurde nicht versucht.

0.3994 g Sbst.: 0.2059 g  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , 0.7721 g AgCl. — 0.1873 g Sbst.: 6.47 ccm  $\frac{n}{10}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — 0.4651 g Sbst.: 0.2402 g  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , 0.9033 g AgCl. — 0.2079 g Sbst.: 6.90 ccm  $\frac{n}{10}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

$\text{SbCl}_3, \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3, \text{HCl}$ . Ber. Sb 40.82, Cl 47.96, N 4.76.  
Gef. » 40.73, 40.79, » 47.81, 48.03, » 4.83, 4.67.

$\text{SbCl}_5, \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{HCl}$ .

Fügt man zu einer salzsauren Lösung von Antimonpentachlorid eine eben solche von Methylamin, so scheidet sich in sehr guter Ausbeute fast augenblicklich ein weißer, sehr voluminöser, körniger Niederschlag aus. Ist die Lösung nicht zu verdünnt, so erstarrt alles zu einer festen Masse. Auf Ton zu trocknen. Die kleinen Kryställchen des Körpers erscheinen unter dem Mikroskop durchsichtig; sie sind in wasserfreiem Alkohol und Äther sehr leicht unzersetzt löslich, Wasser zersetzt sie allmählich. Diese charakteristische Verbindung entsteht auch bei Anwendung eines erheblichen Überschusses des Amins.

0.4078 g Sbst.: 0.1709 g  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , 0.9575 g AgCl. — 0.3986 g Sbst.: 0.1320 g  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , 0.9398 g AgCl. — 0.3764 g Sbst.: 9.94 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

$\text{SbCl}_5, \text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2, \text{HCl}$ . Ber. Sb 32.97, Cl 58.24, N 3.85.  
Gef. » 33.10, 33.14, » 58.06, 58.31, » 3.70.

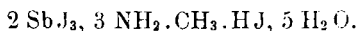
$2 \text{SbBr}_3, 3 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{HBr}, 3 \text{H}_2\text{O}$ .

Diese Verbindung fiel aus, als zum Versuch der Darstellung einer Verbindung des vierwertigen Antimons berechnete Mengen angewandt wurden. 3.6 g Antimontribromid wurden in konzentrierter Bromwasserstoffsäure gelöst, die Lösung in der Hitze mit 0.8 g Brom und darauf sofort mit 2.24 g bromwasserstoffsauerm Methylamin versetzt. Es schied sich augenblicklich ein schön citronengelbes, aus sechsseitigen Blättchen bestehendes Salz aus, welches auf Ton getrocknet wurde.

0.3806 g Sbst.: 0.1033 g  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , 0.5832 g AgBr. — 0.6541 g Sbst.: 0.1756 g  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , 0.9991 g AgBr. — 0.1981 g Sbst.: 5.4 ccm  $\frac{n}{10}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — 0.1698 g Sbst.: 4.64 ccm  $\frac{n}{10}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

$2 \text{SbBr}_3, 3 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{HBr}, 3 \text{H}_2\text{O}$ .

Ber. Sb 21.62, Br 64.87, N 3.78.  
Gef. » 21.43, 21.20, » 65.01, 65.22, » 3.82, 3.83.

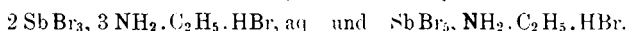


Entsteht sofort beim Vereinigen der Komponenten in beliebigem Verhältnis in jodwasserstoffsaurer Lösung; bei ungenügender Verdünnung erstarrt die ganze Masse. Die goldglänzende Verbindung flimmert in der braunen Mutterlauge prächtig. Sie besteht aus mikroskopischen, im durchfallenden Lichte gelblichroten Blättchen, die sich in Alkohol sehr schwer mit gelber Farbe lösen, durch Wasser unter Abscheidung von Antimonoxyjodiden verhältnismäßig langsam zersetzt werden. Die Verbindung ist auf Ton zu trocknen, aber nicht zu lange an der Luft liegen zu lassen, da sie sonst Jod verliert; Filtrierpapier darf zum Abpressen nicht verwendet werden.

0.4540 g. Sbst. 0.0907 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 0.6086 g AgJ. — 0.8484 g Sbst.: 0.1698 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . — 0.2189 g Sbst.: 4.12 ccm  $\frac{1}{10}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — 0.3068 g Sbst.: 5.58 ccm  $\frac{1}{10}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

2 SbJ<sub>3</sub>, 3 NH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>·HJ, 5 H<sub>2</sub>O. Ber. Sb 15.31, J 72.83, N 2.67.  
Gef. » 15.77, 15.81, » 72.43, » 2.64, 2.55.

### B. Verbindungen mit Äthylamin.



Vermischt man die bromwasserstoffsauren Lösungen von Antimontribromid und Äthylamin so fällt sofort ein gelber Niederschlag aus, der zweifellos das Analogon der beschriebenen Methylaminverbindung,  $2 \text{ SbBr}_3, 3 \text{ NH}_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{HBr}, 3 \text{ H}_2\text{O}$ , ist. Dieser Niederschlag geht beim Erhitzen und beim Zusatz von mehr Bromwasserstoffsäure in Lösung. Versetzt man diese Lösung mit einem Überschuß an Brom, so krystallisiert nunmehr die Pentabromidverbindung. Man gießt nach 12 Stunden die Mutterlauge ab und trocknet die ausgefallenen, dunkelroten, sechsseitigen Blättchen schnell. Wie viele Doppelbromide des fünfwertigen Antimons verliert die Verbindung sehr leicht Brom, wodurch ihre Analyse erschwert wird. Sie geht dabei in ein gelbes Salz über. In Alkohol und Äther ist das Salz löslich, durch Wasser wird es zersetzt.

0.4193 g Sbst.: 0.1039 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 0.7123 g AgBr. — 0.3626 g Sbst.: 0.0866 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 0.6141 g AgBr. — 0.2521 g Sbst.: 3.73 ccm  $\frac{1}{10}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

$\text{SbBr}_3, \text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{HBr}$ . Ber. Sb 18.60, Br 74.30, N 2.20.  
Gef. » 19.56, 18.86, » 72.01, 72.08, » 2.10.



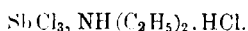
Darstellung und Eigenschaften sind analog denen der entsprechenden Methylaminverbindung. Das Salz ist in Alkohol und Äther löslich. Es wurde vor der Analyse bei 85° getrocknet.

0.3855 g Sbst.: 0.0793 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , — 0.5831 g Sbst.: 0.8158 g AgJ. — 0.2283 g Sbst.: 0.3205 g AgJ. — 0.3113 g Sbst.: 6.02 ccm  $\frac{1}{10}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — 0.3236 g Sbst.: 6.16 ccm  $\frac{1}{10}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

2 SbJ<sub>3</sub>, 3 NH<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·HJ. Ber. Sb 15.78, J 75.20, N 2.76.  
Gef. » 16.25, » 75.50, 75.85, » 2.71, 2.67.



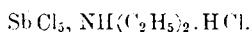
## C. Verbindungen mit Diäthylamin.



Wird analog der entsprechenden Monomethylaminverbindung dargestellt. Es bildet lange, durchsichtige Nadeln, die bei längerem Verweilen an feuchter Luft ihre Durchsichtigkeit verlieren. Sie sind in Alkohol und Äther leicht löslich. — Es wurde nicht versucht, andere Verbindungen dieser Komponenten darzustellen.

0.9131 g Sbst.: 0.4127 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 1.5426 g AgCl. — 0.7408 g Sbst.: 0.3343 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 1.2689 g AgCl. — 0.6479 g Sbst.: 15.26 ccm  $n_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ .

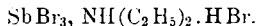
$\text{SbCl}_3, \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{HCl}$ . Ber. Sb 35.76                      Cl 42.19,                      N 4.17.  
Gef. » 35.69, 35.64, » 41.89, 42.36, » 4.01.



Ganz analog der entsprechenden Methylaminverbindung. Die Verbindung zeigt unter dem Mikroskop lange, durchsichtige Nadeln. Sie ist äußerst leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Äther. Bei wiederholtem Erhitzen mit Alkohol tritt Aldehydgeruch auf.

0.7399 g Sbst.: 0.2887 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . — 0.4877 g Sbst.: 0.1924 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 0.9853 g AgCl. — 0.3591 g Sbst.: 9.2 ccm  $n_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ . — 0.3129 g Sbst.: 7.77 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

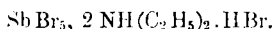
$\text{SbCl}_3, \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{HCl}$ . Ber. Sb 31.10,                      Cl 49.75 N 3.63.  
Gef. » 30.82, 31.16, » 49.96, » 3.52, 3.47.



Man fügt eine Lösung von Antimontribromid in konzentrierter Bromwasserstoffsäure zu einer eben solchen von Diäthylamin. Nach längerem Stehen scheiden sich gelbliche Kryställchen aus, die unbeständig und zerfließlich sind und sich schwer von der Mutterlauge trennen lassen.

0.8358 g Sbst.: 0.2500 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . — 0.2682 g Sbst.: 4.95 ccm  $n_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ . — 0.4058 g Sbst.: 6.67 ccm  $n_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ . — 0.5479 g Sbst.: 0.7944 g AgBr, 0.1025 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

$\text{SbBr}_3, \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{HBr}$ . Ber. Sb 23.38                      Br 62.22, N 2.73.  
Gef. » 23.62, 23.69, » 61.71, » 3.01, 2.91.



Man löst gesondert berechnete Mengen von Antimontribromid und Diäthylamin in Bromwasserstoffsäure, versetzt die Lösung des Tribromids mit überschüssigem Brom und erwärmt, da in der Kälte auch andere Salze ausfallen können. Vereinigt man nunmehr die beiden Lösungen, so fällt die Doppelverbindung schnell aus, wenn die Lösungen konzentriert waren; andernfalls erfolgt die Krystallisation innerhalb 12 Stunden. Es scheidet sich ein tief-schwarzes, in dünnen Splintern rotviolett durchscheinendes Salz aus, das unter dem Mikroskop bei abgeblendetem Licht stark glänzt. Bei langem Liegen an der Luft wird es violett. Es ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther: durch Wasser wird es zersetzt. Die große Beständigkeit dieses Pentabromid-doppelsalzes ist bemerkenswert.

0.5210 g Sbst.: 0.0920 g  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , 1.0427 g AgBr. — 0.6521 g Sbst.: 0.8268 g AgBr. — 0.2649 g Sbst.: 6.08 ccm  $n_{10}^{\circ}\text{-H}_2\text{SO}_4$ . — 0.3491 g Sbst.: 7.85 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

$\text{SbBr}_3$ , 2  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{HBr}$ . Ber. Sb 14.98, Br 67.63, N 3.39.  
Gef. » 13.99, » 67.54, 68.05, » 3.21, 3.15.

$\text{SbBr}_3$ ,  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{HBr}$ .

Löst man Antimontribromid und Diäthylamin in äquimolekularem Verhältnis in Bromwasserstoffsäure, so fällt kein Niederschlag aus. Fügt man dann aber zu der Lösung ein wenig Brom, so entsteht sofort eine schwarze Fällung. Das ausfallende Salz besteht aus prachtvollen, rechtwinkligen Kristallen, die in dünnen Schichten granatrot, in dicken schwarz sind. Es ist sehr unbeständig und verändert sich unter den Händen, indem es Brom abgibt und seine Farbe verliert. Hieraus erklären sich zweifellos die mangelhaften Analysenresultate.

0.2212 g Sbst.: 0.0471 g  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , 0.3631 g AgBr. — 0.2237 g Sbst.: 3.83 ccm  $n_{10}^{\circ}\text{-H}_2\text{SO}_4$ .

$\text{SbBr}_3$ ,  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{HBr}$ . Ber. Sb 17.79, Br 71.17, N 2.23.  
Gef. » 16.81, » 69.87, » 2.39.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

#### 649. Fritz Ephraim und Leonid Heymann: Über Doppel-fluoride des einwertigen Thalliums.

(Eingegangen am 8. November 1909.)

Aus theoretischen Gründen war es uns wünschenswert, Doppel-fluoride kennen zu lernen, deren positiveres Metallatom eine möglichst geringe Wertigkeit und ein möglichst hohes Atomgewicht besaß. Hierzu waren die Thallofluoride sehr geeignet, welche bisher nur von Ephraim und Barteczko<sup>1)</sup> einigermaßen untersucht worden sind. Die Reihe der von diesen erhaltenen Thallodoppel-fluoride wurde um einige weitere Körper vermehrt; auf die theoretische Bedeutung des gesammelten Materials soll heute noch nicht eingegangen werden, da es noch vergrößert werden soll.

Mangano-mangani-doppelfluorid.

5  $\text{TlFl}$ , 2  $\text{MnFl}_2$ ,  $\text{MnFl}_2$  oder 2[2  $\text{TlFl}$ ,  $\text{MnFl}_2$ ];  $\text{TlFl}$ ,  $\text{MnFl}_2$ .

Deussen<sup>2)</sup> hat gezeigt, daß der früher für Ferrifluorid,  $\text{FeFl}_3 + 4.5\text{H}_2\text{O}$ , gehaltene Körper in Wirklichkeit ein Ferroferri-

<sup>1)</sup> Ztschr. f. anorgan. Chem. **61**, 238 [1909].

<sup>2)</sup> Monatsh. f. Chem. **28**, 163 [1907].