

ginnt eine lebhafte Gasentwicklung, bei  $190^{\circ}$  ist die Zersetzung vollständig.

$C_7H_7JOFl_2$ . Ber. O 11.77, Fl 13.98.

Gef.  $\times$  11.85,  $\times$  14.13, 14.04.

### 3. *p*-Toluoljodofluorid.

Das *p*-Toluoljodofluorid krystallisirt sehr leicht in schönen, glänzenden Nadeln. Verpuffungspunkt:  $206^{\circ}$  (*p*-Jodotoluol nach Willgerodt <sup>1)</sup>  $228^{\circ}$ , nach Bamberger und Hill <sup>2)</sup>  $221^{\circ}$ ). Bei sehr schnellem Erhitzen fanden wir den Verpuffungspunkt einmal bei  $198^{\circ}$ .

$C_7H_7JOFl_2$ . Ber. O 11.77, Fl 13.98.

Gef.  $\times$  11.6, 12.1,  $\bullet$  13.9, 13.7.

München, 4. August 1901.

## 406. R. F. Weinland und Fr. Schlegelmilch: Ueber Doppelsalze des Antimonpentachlorids.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität München.]

(Eingegangen am 5. August 1901.)

Die im periodischen System benachbarten Elemente Zinn und Antimon zeigen bekanntlich in vieler Hinsicht grosse Aehnlichkeit; es war daher möglich, dass die für das Zinntetrachlorid charakteristische Fähigkeit, sich mit positiven Metallchloriden zu verbinden, auch bei dem entsprechenden Antimonpentachlorid sich zeigen werde. Dies ist in der That der Fall; wir fanden, dass auch das Antimonpentachlorid zur Bildung von Doppelsalzen grosse Neigung besitzt.

Derartige Salze schienen bis jetzt nicht dargestellt worden zu sein; in der Zusammenstellung der Chlorosalze von A. Werner <sup>3)</sup> ist kein solches Salz aufgeführt, auch nicht in den Handbüchern von Gmelin-Kraut und Dammer. Aus der kürzlich erschienenen Abhandlung von H. L. Wells und F. J. Metzger <sup>4)</sup> über Antimontrifluorid-Caesiumfluorid-Doppelsalze und einige andere Antimondoppelsalze ersahen wir jedoch, dass ein Antimonpentachlorid-

<sup>1)</sup> l. c.

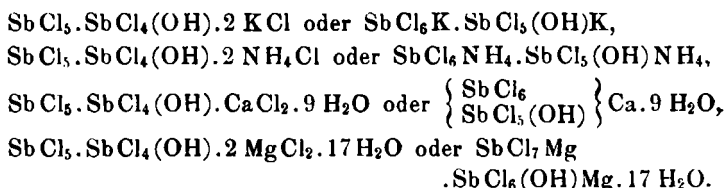
<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 533 [1900].

<sup>3)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 19, 158 [1898].

<sup>4)</sup> Sillim. Americ. Journ. of Science 11, 451 [1901]. (Juniheft); Chem. Centralbl. 1901, II., 166.

Caesiumchlorid der Formel  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{CsCl}$  von Setterberg<sup>1)</sup> bereits früher (1882) erhalten worden war. Wells und Metzger constatirten auf's Neue seine Existenz und Formel.

Den bis jetzt von uns beobachteten Verbindungen des Antimonpentachlorids mit Kalium-, Ammonium-, Calcium- und Magnesiumchlorid kommen folgende Formeln zu:



Das Kaliumsalz (und ebenso dasjenige des Ammoniums) erscheint so als Doppelverbindung von 1 Mol. des Kaliumsalzes der Hexachlorantimonsäure,  $\text{SbCl}_6\text{H}$ , und von 1 Mol. des Kaliumsalzes der Pentachlorantimonsäure,  $\text{SbCl}_5(\text{OH})\text{H}$ . Die Salze der letzteren Säure würden den von A. Miolati und J. Bellucci<sup>2)</sup> dargestellten Pentachlorplatinaten,  $\text{PtCl}_5(\text{OH})\text{R}_2$  entsprechen. Die Calciumverbindung stellt das Calciumsalz der beiden genannten Säuren dar. Dem Magnesiumsalz liegen die beiden zweibasischen Säuren  $\text{SbCl}_7\text{H}_2$  und  $\text{SbCl}_6(\text{OH})\text{H}_2$  zu Grunde; Salze dieser letzteren Säuren sind von den Alkalimetallen bis jetzt nicht beobachtet worden.

Zur Darstellung der Salze fügt man das positive Chlorid zum Antimonpentachlorid (vom Letzteren 1 Mol., vom Ersteren  $\frac{1}{2}$  Mol.) und setzt dann unter Erhitzen tropfenweise soviel verdünnte Salzsäure (von etwa 15 pCt.) hinzu, bis völlige Lösung eingetreten ist. Die entstehende tiefgelbe Flüssigkeit liefert beim Erkalten — beim Calcium- und Magnesium-Salz muss auch noch abgekühlt werden — die Salze in guter Ausbeute und schön krystallisirt.

Die Verbindungen besitzen die blassgrünlich-gelbe Farbe des Chlora. Sie lösen sich in wenig kaltem Wasser trübe, in viel Wasser dagegen fast ganz klar auf. Die Lösungen reagiren sauer, es findet somit hydrolytische Spaltung statt; auch die zunächst klaren Lösungen trüben sich allmählich, und im Laufe von 24 Stdn. scheidet sich das gesammte Antimon als Antimonsäure ab. Kocht man die Lösungen, so findet dies in kurzer Zeit statt. Im Gegensatz hierzu kann die

<sup>1)</sup> Oefversigt k. Vetenskaps Akademiens Förhandlingar, 1882, 6, 27. Ueber diese Arbeit Setterberg's wurde in dem Jahresbericht von Kopp-Liebig und in den Berichten der Deutsch. Chem. Gesellschaft nicht referirt, und daher mag es wohl rühren, dass das Caesiumchlorantimoniat in den oben genannten Handbüchern sich nicht aufgeführt findet.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 26, 209 [1901].

concentrirte Lösung des Ammoniumchlorstannates bis zum Sieden erhitzt werden, ohne Veränderung zu erleiden.

Erhitzt man die Antimonpentachloriddoppelsalze, so verflüchtigen sich Wasser, Salzsäure und Antimonchlorid, im Rückstand bleiben Antimoniat und Chlorid.

Es sei noch erwähnt, dass das von Setterberg sowie von Wells und Metzger erhaltene Caesiumchlorantimoniat, sowie die von uns dargestellten Salze die einzigen, bis jetzt bekannten Doppelverbindungen von Pentachloriden zu sein scheinen. Werner führt in der oben citirten Abhandlung über Chlorosalze keine derartigen Verbindungen an, und wir konnten in der Literatur auch sonst keine Angaben darüber finden<sup>1)</sup>. Von Molybdänylchlorid,  $\text{MoOCl}_5$ , haben neuerdings P. Klason und J. Nordenskjöld<sup>2)</sup> Doppelsalze dargestellt.

1.  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{K} \cdot \text{SbCl}_5(\text{OH})\text{K}$ .

Dieses Salz bildet unregelmässig sechseitige, dicke Blättchen, zuweilen auch ungleichseitige Pyramiden. Es ist hygroskopisch.

$\text{Sb}_2\text{Cl}_{11}(\text{OH})\text{K}_2$ . Ber. Sb 33.15, K 10.78, Cl 53.73.

Gef. » 33.1, » 10.9, » 53.6.

2.  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{SbCl}_5(\text{OH})\text{NH}_4$ .

Sehr gut ausgebildete, länglich sechseitige Täfelchen, sowie sargdeckelartige Krystalle. Zerfliesst nicht an der Luft.

$\text{Sb}_2\text{Cl}_{11}(\text{OH})(\text{NH}_4)_2$ . Ber. Sb 35.19,  $\text{NH}_4$  5.28, Cl 57.04.

Gef. » 35.2, » 5.1, » 56.6.

3.  $\left\{ \begin{array}{l} \text{SbCl}_5 \\ \text{SbCl}_5(\text{OH}) \end{array} \right\} \text{Ca} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ .

Dieses Salz krystallisirt sehr gut in mehrere cm langen Prismen. Es zerfliesst an der Luft und verwittert über Schwefelsäure.

$\text{Sb}_2\text{Cl}_{11}(\text{OH})\text{Ca} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ . Ber. Sb 28.31, Ca 4.71, Cl 45.90.

Gef. » 28.4, » 4.8, » 46.1.

4.  $\text{SbCl}_7 \cdot \text{Mg} \cdot \text{SbCl}_5(\text{OH})\text{Mg} \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$ .

Theils lange Prismen, theils Blättchen. Ist sehr hygroskopisch.

$\text{Sb}_2\text{Cl}_{13}(\text{OH})\text{Mg}_2 \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$ . Ber. Sb 22.41, Mg 4.54, Cl 42.94.

Gef. » 22.7, » 4.3, » 43.4.

Mit der weiteren Untersuchung der obigen Salze sind wir zur Zeit noch beschäftigt.

München, den 4. August 1901.

<sup>1)</sup> Pentafluorid-Doppelsalze sind dagegen bekannt, z. B. vom Arsen- und Antimon-Pentafluorid mit Alkalifluoriden.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 148 und 1572 [1901].