

Reihe des α Naphtols gehörig sind also zu betrachten: Nitro-naphtalin, Naphtylamin, α Cyannaphtalin, α Naphtalinsulfosäure, Menaphtoxylsäure und deren Verbindungen; dem β Naphtol entsprechen β Sulfosäure und β Cyannaphtalin.

Es wird noch weiterer Daten bedürfen, damit, hiervon ausgehend, auch die Constitution der weiteren Abkömmlinge des Naphtalins festgestellt werden könne.

VI. Ueber krystallisirtes Algarothpulver und Antimonoxychlorür; von *L. Schaeffer*.

Wird Phosphorchlorür mit absolutem Alkohol behandelt, so entstehen, wie Menshutkin *) , Railton **) und Wichelhaus ***) gezeigt haben, Producte, die, je nach den Verhältnissen, in welchen beide Körper auf einander wirken, neben Phosphor 2 Atome Chlor und einmal die Aethoxylgruppe, oder 1 Atom Chlor und zweimal die Aethoxylgruppe, oder endlich dreimal die Aethoxylgruppe enthalten.

Da das Antimon in seinen chemischen Eigenschaften dem Phosphor so nahe steht, so versuchte ich durch Einwirkung von Antimonchlorür auf absoluten Alkohol jenen Phosphorverbindungen analoge Antimonverbindungen darzustellen.

Alkohol wirkt weder in der Kälte noch in der Siedehitze auf Antimonchlorür ein; werden aber beide im zugeschmolzenen

*) Diese Annalen CXXXIX, 343.

**) Dasselbst LXXXII, 348.

***) Dasselbst Suppl.-Bd. VI, 262.

Rohre auf 140 bis 150° erhitzt, so erfolgt Reaction. Wird 1 Mol. Antimonchlorür mit 3 Mol. Alkohol in dieser Weise behandelt, so entweicht beim Oeffnen des Rohres unter beträchtlichem Druck ein mit grünesäumter Flamme brennendes Gas — Chloräthyl —, dem etwas Salzsäure beigemischt ist. Der Röhreninhalt besteht aus einer Krystallkruste, die mit kleinen glänzenden Krystallen besetzt ist, und einer Flüssigkeit. Die letztere ist noch unzersetzte Lösung des Antimonchlorürs in Alkohol.

Die Krystalle wurden von der Flüssigkeit getrennt und so lange mit absolutem Alkohol gewaschen, bis das Filtrat kein Antimonchlorür mehr enthielt.

Die so erhaltenen Krystalle sind stark glänzend, farblos und sehr spröde; es konnte in ihnen nur Antimon und Chlor, aber keine organische Substanz nachgewiesen werden. Sie sind unlöslich in Alkohol und Wasser, werden aber beim Kochen mit letzterem zersetzt, indem Salzsäure in Lösung geht. Kohlensäure Alkalien entziehen ihnen alles Chlor und bilden Antimonoxyd. In Weinsäurelösung sind sie leicht und vollständig löslich.

Die quantitative Bestimmung ergab bei Anwendung von :

- 1) 0,2540 Grm. 0,1148 AgCl.
- 2) 0,2074 Grm. 0,0941 AgCl.
- 3) 0,3781 Grm. 0,3457 Sb₂S₃.

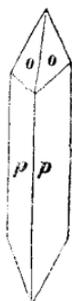
Daraus ergeben sich Zahlen, welche auf die Formel Sb₄O₅Cl₂ hinweisen.

	berechnet		gefunden		
			1)	2)	3)
Sb ₄	480	76,07	—	—	75,83
Cl ₂	71	11,26	11,18	11,21	—
O ₅	80	12,67	—	—	—
	<hr/>	<hr/>			
	631	100,00.			

Diese Zahlen stimmen aber auch ganz genau mit denen überein, welche man für die ziemlich allgemein angenommene Zusammensetzung des Algarothpulvers gefunden hat, schliesen

aber die Formel SbOCl dieses Körpers, welche ihm Rammelsberg (Grundrifs d. anorg. Chemie n. d. neueren Ans.) giebt, aus. Dafs das Product wirklich Algarothpulver ist, dafür spricht auch sein übriges Verhalten, das ganz dem des auf gewöhnlichem Wege dargestellten gleich ist.

Eine krystallographische Bestimmung, welche Hr. Prof. Rammelsberg die Güte hatte auszuführen, hat ergeben, dafs die Krystalle zum zwei- und eingliederigen System zu gehören scheinen. Es sind (nahe rechtwinkelige) rhombische Prismen p , auf deren scharfe Kanten ein Flächenpaar (Augitpaar) o mit schief laufender Kante aufgesetzt ist. Die Messungen ergaben :



$$p : p \text{ (vorn)} = 86^{\circ}30'$$

$$p : p \text{ (seitlich)} = 93^{\circ}30'$$

$$o : o = 106^{\circ}40'$$

$$o : p = 159^{\circ}30'$$

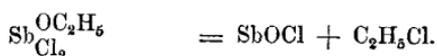
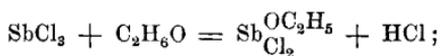
Die Kleinheit der Krystalle und die Beschaffenheit der Flächen erlauben nicht ganz genaue Messungen.

Messungen an Krystallen von Algarothpulver, die durch Fällen einer Lösung von Antimonchlorür mit Wasser und längeres Stehen der Flüssigkeit über dem Niederschlage erhalten worden waren, hat Johnston *) ausgeführt. Die Krystalle bilden nach ihm schiefe Prismen, deren spitzer Endwinkel $84^{\circ}40'$ betrug.

Die Einwirkung des Alkohols auf Antimonchlorür ist demnach eine ganz andere als die auf das Phosphorchlorür, denn es entsteht nicht unter Salzsäureentwicklung ein äthylirtes Product, sondern unter Bildung von Chloräthyl ein basisches Chlorid. Indessen scheinen als Zwischenproducte doch äthylirte Körper zu entstehen, und ist das Algarothpulver nur das Endproduct der stattfindenden Reactionen.

*) Journ. für prakt. Chem. VI, 55.

Versucht man, sich über die Bildung dieses Körpers Rechenschaft zu geben, so erscheint folgende Erklärung des Processes als wahrscheinlich. Wirkt 1 Mol. Antimonchlorür auf 1 Mol. Alkohol, so entsteht der Körper $\text{Sb}^{\text{O}}_{\text{Cl}_2}\text{C}_2\text{H}_5$ und Salzsäure. Bei der hohen Temperatur zersetzt sich dieser Körper sofort in SbOCl und Chloräthyl. Diese Umsetzung läßt sich durch die beiden folgenden Gleichungen ausdrücken:



Wirkt auf das Antimonoxychlorür ein weiteres Molecul Alkohol ein, so bildet sich wahrscheinlich ein Körper von der Zusammensetzung $\text{Sb}^{\text{O}}_{\text{OC}_2\text{H}_5}$, der sich mit 1 Mol. Antimonoxychlorür zu antimoniger Säure und Chloräthyl umsetzt, welche letztere sich dann mit 2 Mol. Antimonoxychlorür zu den Krystallen vereinigt.

Verläuft die Reaction in der angedeuteten Weise, so mußte es möglich sein, sie nach der Bildung des Antimonoxychlorürs zu unterbrechen und diesen Körper selbst darzustellen. Es war dann nur nöthig, auf das Antimonchlorür nicht mehr Alkohol wirken zu lassen, als zur Bildung des Oxychlorürs nöthig ist.

Zu diesem Zweck wurde ein Mol. Antimonchlorür mit einem Mol. Alkohol eingeschmolzen und mehrere Stunden auf 160° erhitzt. Es hatte sich nach dieser Zeit eine geringe Menge kleiner Krystalle gebildet, während beim Oeffnen des Rohres Chloräthyl und Salzsäure entwich. Die Krystalle wurden herausgenommen, auf einem Filter von dem noch unzersetzten Antimonchlorür durch Waschen mit absolutem Alkohol befreit und getrocknet.

Die so erhaltenen Krystalle bilden kleine, weifse, undeutlich würfelförmige, wenig glänzende Krystalle; in Alkohol, Aether und Wasser sind sie unlöslich, von siedendem Wasser werden sie langsam zersetzt, indem Salzsäure in Lösung geht und nach dem Erkalten sich ein geringer Niederschlag ausscheidet, der nur noch wenig Chlor enthält. Beim Erhitzen in einem Porcellantiegel werden sie zersetzt, indem Antimonchlorür sublimirt und antimonige Säure im Rückstande bleibt.

Bei der Analyse gaben :

- 1) 0,1387 Grm. 0,1142 AgCl.
- 2) 0,1880 Grm. 0,1838 Sb₂S₃.

Daraus ergeben sich Zahlen, die der Formel SbOCl entsprechen.

	berechnet		gefunden	
			1)	2)
Sb	120	69,97	—	69,84
O	16	9,34	—	—
Cl	35,5	20,69	20,40	—
	171,5	100,00.		

Die erhaltenen Krystalle sind also das gesuchte Antimonoxychlorür SbOCl, und die oben angedeutete Entstehung des Algarothpulvers, sowie dessen Natur als Doppelverbindung von Antimonoxychlorür und antimoniger Säure, scheint hierdurch begründet.

Das Antimon unterscheidet sich von dem Phosphor hinsichtlich der Oxychloridbildung; man hat SbOCl anstatt SbOCl₃ nach Analogie des Phosphoroxychlorids, und diese Antimonverbindung tritt mit antimoniger Säure zu dem sogenannten Algarothpulver in dem Verhältnifs zusammen, welches die oben gegebene Formel 2SbOCl, Sb₂O₃ andeutet.