

Das System ($\text{SbCl}_3\text{—HCl—H}_2\text{O}$).

Von

J. M. VAN BEMMELEN

unter Mitwirkung von Dr. P. A. MEERBURG und Dr. U. HUBER NOODT.

Mit 6 Figuren.

Inhalt: Abschnitt I. Historische Einleitung. § 1. Untersuchungen von DAVY und BERZELIUS S. 272. § 2. Spätere Untersuchungen S. 279.

Abschnitt II: Neue Untersuchung. § 1. Einleitung S. 285. § 2. Bereitung und Analyse S. 286. § 3. Einwirkung von Wasser auf SbCl_3 ; neues Oxychlorür S. 289. § 4. Die regelmäßigen Krystalle S. 296. § 5. Die Lösungskurve von SbCl_3 bei verschiedenen Temperaturen S. 298. § 6. Die Isothermen bei 20° und 50° mit $\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{SbOCl})^2$ als feste Phase S. 300. § 7. Die Isotherme bei 20° mit SbOCl und mit dem neuen Oxychlorür als feste Phase S. 301. § 8. Die Isotherme bei 20° mit SbCl_3 als feste Phase S. 303. § 9. Nähere Betrachtung der Isotherme bei 20° S. 304. § 10. Zusammenfassung S. 307.

Vor einigen Jahren ist im hiesigen Laboratorium von Dr. C. HOITSEMA das System ($\text{HgO—SO}_3\text{—H}_2\text{O}$)¹ und vor kurzem das System ($\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—N}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$) durch Dr. G. RUTTEN untersucht.² Ich habe jetzt mit den Herren MEERBURG und HUBER NOODT die Einwirkung von Wasser auf Antimontrichlorür, mit und ohne Chlorwasserstoff, einer näheren Untersuchung unterzogen.

I. Historische Einleitung.

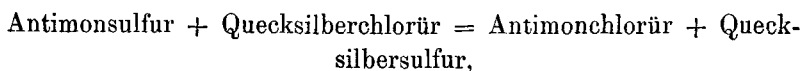
§ 1. Ältere Untersuchungen von Berzelius und Davy.

Früher als die meisten chemischen Prozesse ist die Bildung von SbCl_3 und die Einwirkung von Wasser auf dasselbe erklärt und begriffen worden. Die Methode von SbCl_3 zu bereiten ist noch älter, denn BASILIUS VALENTINUS (erste Hälfte des 15. Jahrhunderts) beschreibt dieselbe schon, sowohl durch Destillation von Spießglanz

¹ *Phys. Chem.* **17** (1895), 651.

² *Z. anorg. Chem.* **30** (1902), 342.

mit totem Quecksilber (HgCl_2), als aus Spießglanz, Kochsalz und Vitriol, ja selbst aus Flores Antimonii (Sb_2O_3) und Salzsäure. Es ist höchst merkwürdig, daß wir bei GLAUBER — und, soviel wir wissen, zum erstenmal — die richtige Erklärung finden, welche der jetzigen Formel entspricht:



wenn man unter dem Spiritus, der sich bei dem Mercurius sublimatus befindet, Chlor versteht.

Die Beschreibung des Prozesses ist deutlich:¹ „Das schwere und dicke Oleum Antimonii, welches man Butyrum nennt und vom Mercurio sublimato und Antimonio (= Ant. crudum Sb_2S_3) ist gemacht worden, ist nichts anderes als ein Spiritus Salis (Salzsäure), darin der Regulus solviert ist. Denn wenn der Mercurius sublimatus, mit Antimonio vermischt, die Hitze empfindet, so greiffen die Spiritus, welche bei dem Mercurius sublimatus seynd, den Antimonium lieber an und lassen also den Mercurius wieder fallen, und steigt also ein dickes Oleum über. Der Sulphur antimonii (der Schwefel in dem Antimonium crudum) aber konjugirt sich mit dem Mercurio vivo (Quecksilber) und giebt einen Cinnober, welcher im Halse der Retorte bleibet. Der übrige Mercurius bleibet zum Theil zurück bei dem Capite mortuo, zum Theil steigt mit über, doch wenig.“

Die Bereitung durch die Destillation von Flores antimonii und Salzsäure ist ihm ebenso deutlich. Er hat beobachtet, daß erst ein Phlegma (das Wasser mit einer Spur Salzsäure), bei Erstarkung des Feuers ein schwacher Spiritus (Salzsäure mit Wasser) übergeht, und bei noch stärkerer Erhitzung das dicke Öl (SbCl_3), welches ganz dem Butyrum ähnlich ist. Da nun die Flores antimonii aus Butyrum erhalten sind durch Behandlung mit vielem Wasser, so muß das Butyrum aus Regulus Antimonii (Sb) und Geist von Salz (Salzsäure) bestehen. Wie sich die Flores zum Regulus verhalten, bleibt hier unerklärt. GLAUBER nimmt an, daß bei der Bildung der Flores Antimonii aus Butyrum, das Antimon wieder vom Spiritus salis getrennt wird, weil er beobachtet hat, daß die Flores, wenn sie in einem Tiegel geschmolzen werden, teilweise in Vitrum Anti-

¹ Novi furni philosophici Frankfurt 1659, S. 23. Die erste Ausgabe ist von 1648.

monii,¹ teilweise in einen Regulus übergehen. Es fragt sich hier, wie und wodurch bei dieser Schmelzung eine Reduktion von Sb_2O_3 zu Sb stattgefunden hat.

Es ist nicht zu verwundern, daß wir diese Erklärung von GLAUBER in den späteren chemischen Lehrbüchern, wie die *Pyrosophia* (1698) von BARCHUSEN, Professor zu Utrecht,² und die *Elementa chemiae* (1732) von BOERHAAVE, Professor zu Leiden,³ wiederfinden, und zwar noch besser begriffen und deutlicher ausgedrückt. BOERHAAVE sagt in der beigefügten Ätiologia des Prozesses (die chemische Erklärung), daß der Prozeß leicht zu begreifen ist, weil wir die Zusammensetzung des Antimonium crudum und des Mercurius sublimatus genau kennen.⁴ Auch bemerkt er, daß nur Queck-

¹ Wie bekannt wurde das Vitrum erhalten durch Rösten des Antimonium crudum an der Luft, jedoch nicht vollkommen, und darauf durch Glühen desselben in einem Tiegel, bis die Masse geschmolzen war, und Ausgießen. So entstand ein Glas aus Sb_2O_3 und Sb_2S_3 bestehend.

² JOHANNES CONRADUS BARCHUSEN lehrte am Ende des 17. und im Anfang des 18. Jahrhunderts die Chemie an der Universität zu Utrecht (Niederlanden). Sein Lehrbuch: *Pyrosophia succincte et breviter Jatrochemiam, rem metallicam (quibus subjuncta est confectura lapidis philosophici) et chrysopociam pervestigans* (1698 Lugduni Batavorum impensis CORN. BOUTESTEIN) war auch der Leitfaden seiner Vorlesungen. Am Ende des Buches giebt er unter dem Namen: *Elenchus laborum chemicorum in Laboratorio exantlandorum* den Inhalt an seiner Demonstrationes in den zwei Semestern von 1695, 1696 und 1697 (S. 444—457). Über die Erklärung der Bereitung des Butyrum schreibt er folio 222: *Butyrum igitur antimonii natales trahit ab acido salis et particulis regulinis antimonii, quae minuter corrosae poris salis internataut. Mercurium quam lubentissime sulphuri nubi, sub mercurio fatus sum. Mercurius sulphurem antimonii arripit eique nubit, quae ib ignis interventu in unum corpus coalescunt jugiter: cinnabarim nobis dictum; qui originem ut dictum petivit ex sulphure antimonii pariter atque mercurio vivo; sicut praeterea id exhibet analysis ejus, quum in haec gemina demum dividatur, perinde ac supra deurationi mercurii cinnabaris analysis quoque inserui.*

³ *Elementa chemiae*. Lugd. Batav. apud Is. Severinum 1732, Tom II, Fol. 521.

⁴ *Dum ignis movet Mercurium sublimatum, Aqua regia, quae in illo (das Chlor) unit se parti mercuriali, metallinae, regulinae (das Antimonium), deseritque mercurium, cui prius jungebatur, qui currit in fundo. Sublimatur regulus (das Sb) cum spiritu illo salis, et fit vitriolum volatile Antimonii, dictum Butyrum, constans purissimo Stibii regulo et spiritu Salis marini, in vitriolum adunatis. Haec ubi separata et sublimata sunt, restat Sulphur Stibii in retorta, excusso Regulo, et restat Mercurius purus, acido liber, quae bina calore coeunt, et sublimantur in Cinnabarim Liquescit facile in humido aëris, tum amittit pelluciditatem, albet, et pulverem candidum praecipitat.*

silber in der Retorte zurückbleibt, wenn das Butyrum aus dem Regulus und Sublimat bereitet wird, „quia tum sulphur non adest“. Nur bleibt die Kenntnis des Chlors noch fehlen. Man betrachtete das Sublimat als eine Verbindung von Quecksilber mit der aus Kochsalz bereiteten Salzsäure (Spiritus Salis), oder mit der Säure der Aqua regia, und spricht also von der Aqua regia (bei Abkürzung statt des Spiritus in der Aqua regia), welche im Mercurius sublimatus ist. Zwischen diesen beiden Spiritus wird nicht gehörig unterschieden.

Das Produkt der Einwirkung von Wasser auf das Butyrum ist schon von BASILIUS VALENTINUS beobachtet. PARACELsus (1493 bis 1541) hielt es irrtümlich für eine Quecksilberverbindung: Mercurius vitae. Dieser Name ist noch lange gebraucht worden, denn BARCHUSEN und BOERHAAVE erwähnen denselben, und nicht den Namen: Pulvis Algaroti. VICTOR ALGAROTUS hat den Mercurius vitae am Ende des 16. Jahrhunderts als Medicamentum eingeführt und Pulvis Angelicus genannt. Nach ihm ist es später Pulvis Algaroti genannt und unter diesem Namen bekannt geblieben. GLAUBER nannte es Flores antimonii vomitivi albi.

GLAUBER beschreibt die Bereitung aus Butyrum und soviel Wasser, bis keine weißen „Flores“ mehr niederfallen. BARCHUSEN erklärt diese Erscheinung dadurch, daß die Säure aus dem Butyrum durch das Wasser gelöst wird, denn er findet diese Säure bei der Eindampfung des Wassers zurück und nennt dieselbe sehr eigentümlich Spiritus salis resuscitatus. Er sagt: Das Pulver enthält kein Quecksilber und wird irrtümlich Mercurius vitae genannt. BOERHAAVE¹ giebt die nämliche Erklärung, kann jedoch ebensowenig davon Rechenschaft geben, warum ein Metallkalk von Antimon entsteht. Er sagt nur, daß dieses Pulver einen reinen „Regulus Antimonii“ enthält.²

Wie ich oben sagte, ist diese Erklärung der Prozesse bei der Bereitung des Butyrums und des Algarotpulvers und bei einigen analogen Wirkungen eine der ersten gewesen, wobei von einer chemischen Einsicht der Wechselwirkungen die Rede ist. Sie bildet den Glanzpunkt der Chemie in der zweiten Hälfte des 17. Jahrhunderts. In derselben finden wir jetzt anerkannt, daß Substanzen

¹ Bd. 2, S. 523.

² Pulvis ille nihil habet omnino mercurii in se, quicquid bonus Billi-
chius pugnet in Paradoxia Psychiatricis, sed purissimum Stibii regulum.

wie Zinnober, Antimonium crudum, Mercurius sublimatus (im allgemeinen Sulfure und Chlorüre) aus „Elementa“ bestehen, die mit einander bis in ihren kleinsten Teilen verbunden sind. Diese Elementa sind angegeben. In den Wörtern: conjungere, nubere, calescere, adunire, coire, erkennen wir die chemische Verbindung, in: deserere, in gemina dividere die chemische Zersetzung. Wenn GLAUBER sagt, dafs derjenige, welcher sich gut auf die Bereitung versteht, alles Quecksilber (aus dem Merc. subl.) als Zinnober zurückerhalten kann, dann erkennen wir darin nicht allein die chemische Ersetzung (Substitution), sondern zu gleicher Zeit das Geständnis, dafs die Elemente mit ihrem vollen Gewichte in eine Verbindung eingehen und auch wieder daraus kommen, oder in eine andere Verbindung übergehen unter Auswechselung eines anderen Elementes — also den Begriff der „Erhaltung des Gewichtes“! In GLAUBER'S Worten: dafs „der Spiritus salis aus dem Mercurius sublimatus lieber das Antimon angreift und den Mercurius fallen läfst“, erkennen wir den Begriff der Wahlverwandtschaft (Affinitas elativa). Bei BOERHAAVE kommen die Wörter: amor, amicitia, copulae cupido, vor, um diese Verwandtschaft zwischen zwei Elementen, die sich verbinden, auszudrücken.

Jedoch diese Begriffe: Element, chemische Verbindung — Zersetzung — Ersetzung, welche wir in ihren Erklärungen lesen, konnten sie noch nicht ableiten. Die Entdeckungen, welche in ihren Erklärungen und Arbeiten sozusagen am Tage lagen, blieben ihnen verborgen. Wir wundern uns jedoch nicht, dafs sie nicht dazu gekommen sind, denn es ist in ihren Gedanken nicht aufgekommen, dafs diese Wörter als Begriffe generalisiert werden konnten. Sie haben noch keine charakteristischen Wörter ausgedacht und in Gebrauch genommen, sondern Wörter von unbestimmter Bedeutung benutzt. Es ergiebt sich auch hier ein typisches Beispiel, dafs erst, wenn ein Begriff einer allgemeinen Erscheinung mit einem Worte ausgedrückt wird, welches scharf umschrieben ist und seitdem allgemein benutzt wird, indem es die früheren unbestimmten Wörter verdrängt, dafs erst dann ein grofser Fortschritt gemacht wird. Diesen Fortschritt hat besonders LAVOISIER gemacht, als er die Worte: Element, chemische Verbindung und Zersetzung u. s. w. als allgemeine Begriffe hervorhob.

Auf die oben behandelten chemischen Prozesse hat er jedoch seine Theorie nicht angewandt. In seinem „Traite Elementaire de chimie“ beschreibt er die Chlorüre allein als Salze. Das Antimon-

chlorür steht also in der Tabelle der Sels de l'acide muriatique als Verbindung der „base salifiable l'oxyde d'antimoine“ mit „l'acide muriatique“ (Tome I, p. 253). Die Bildung aus Regulus Antimonii mit „l'acide muriatique oxygéné“ (Chlor) war ihm wahrscheinlich unbekannt.¹

§ 2. Spätere Untersuchungen.

1. Zusammensetzung des Algarotpulvers.

Erst im Anfang des vorigen Jahrhunderts, nachdem DAVY das Chlor als Element erkannt hat, ist die Zusammensetzung des Butyrums und ihre Formel festgestellt von DAVY, GÖBEL und im Jahre 1825 von H. ROSE.² Die Zusammensetzung der Produkte, die durch Wasser aus dem Butyrum entstehen, ist sehr lange ungewiß geblieben, ebenso wie es mit dem Magisterium Bismuthi gegangen ist.³ BERZELIUS gibt in seinem Lehrbuch⁴ eine Formel $\text{SbCl}_3 \cdot 3\text{SbO}_3 \cdot 3\text{HO}$, welche nach der heutigen Schreibweise ist: $(\text{SbCl}_3)_2 \cdot (\text{Sb}_2\text{O}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})^3$. Im Handwörterbuch von LIEBIG, POGGENDORFF und WÖHLER (1842) finden wir erwähnt, daß das Algarotpulver eine Verbindung von Sb_2O_3 mit SbCl_3 in verschiedenen Verhältnissen ist, jedoch keine Formeln.

Es hat bis zum Jahre 1871 gedauert, ehe die hintereinanderfolgende Bildung von zwei Oxychlorüren entdeckt wurde: SbOCl und $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2 = \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SbOCl}$. Die älteren Analysen stimmen alle auf das zweite Oxychlorür oder auf ein Zersetzungsprodukt desselben durch längere

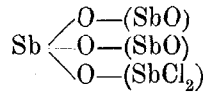
¹ Was LAVOISIER mitteilt über die Bildung von Salzen aus „l'acide muriatique oxygéné“ und den „Bases salifiables“, welche BERTHOLLET bereitet hat, hat Bezug auf die Hypochlorite oder Chlorate (S. 257). Darunter kommt auch eine Antimonverbindung vor, augenscheinlich nur der Analogie wegen angegeben.

² Der Chlorgehalt (berechnet 45.15) wurde gefunden von DAVY 39.6 %, GÖBEL 45.0 % und H. ROSE 46.7 %. (P. A. 3, 441). BERZELIUS gibt in seinem Lehrbuch keine Zahlen, nur die Formel.

³ Das System ($\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$). G. RUTTEN, Z. anorg. Chem. 30 (1902), 343—349.

⁴ Lehrbuch der Chemie. Übersetzt von WÖHLER, 1832, Bd. IV, S. 703. Er sagt, daß diese Formel auf einer Analyse von PHILLIPS beruht (1816). Die prozentische Formel verlangt 70.07 Sb, 15.47 Cl, 10.52 O, 3.94 H_2O . Jedoch PHILLIPS gibt 7.80 % Cl an.

Einwirkung von Wasser.¹ In der 5. Auflage von GMELIN's Handbuch steht dann auch eine Formel, die mit der jetzigen $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ übereinstimmt.² In GEUTHER's Lehrbuch der Chemie von 1890 wird nur ein Oxychlorür erwähnt und daran zuerst eine Strukturformel gegeben:



Diese Formel hat für die Struktur wohl keinen Wert, wenn man bedenkt, daß GEUTHER auf alle anorganischen Verbindungen eine Strukturformel anwandte, indem er den Elementen jedesmal diejenige Valenz gab und diejenigen Radikale annahm, welche für die Formel erheischt wurde.

Obleich PÉLIGOT dem Niederschlag, der durch Behandlung von SbCl_3 mit kaltem Wasser entstand (nachdem derselbe nach einigen Tagen krystallinisch geworden und mit kaltem Wasser ausgesüßt war) die Zusammensetzung $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ gab, so vermutete er doch, daß der durch kaltes Wasser zuerst erhaltene Niederschlag eine einfachere Zusammensetzung als das Algarotpulver besafs und der Formel SbOCl entsprach. ($\text{Cl} = 19.6\%$ nach den alten Atomgewichten, jetzt 20.65% .) Er gab jedoch keinen Beweis, so daß der Berichterstatter im Jahresbericht von 1847—48³ richtig bemerkt: Eine solche Zusammensetzung ist für Algarotpulver bisher nicht nachgewiesen.

1	Berechnet	Gefunden							
		BUCHOLZ 1806	DUFLOS	JOHNSTON 1835	MALAGUTI 1835	PÉLIGOT 1847	PHILLIPS 1816	GROU- VELLE	
	nach den alten Atomgewichten $\text{O} = 8, \text{Sb} = 129$								
	Sb_4 77.38	—	—	76.82	76.8	76.5	76.8	—	79.02
	Cl_2 10.62	10.05	10.37	11.25	11.5	11.1	11.4	7.80	8.11
	O_5 12.00	—	—	—	—	—	—	—	—

JOHNSTON gibt eine Formel, die jetzt gleichsteht mit $4\text{SbCl}_3 \cdot 9\text{Sb}_2\text{O}_3$, GROUVELLE eine Formel gleichstehend mit $2\text{SbCl}_3 \cdot 7\text{Sb}_2\text{O}_3$.

² GMELIN schreibt: $\text{SbCl}_3(\text{SbO}_3)^5$. Bd. II, S. 771. Nach den neuen Atomgewichten ist diese Formel $(\text{SbCl}_3)^2(\text{Sb}_2\text{O}_3)^3 = 3(\text{Sb}_4\text{Cl}_2\text{O}_5) = 3[(\text{SbOCl})^2 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3]$.

³ J. B. von LIEBIG und KOPP. S. 247.

2. Bildung und Zusammensetzung des ersten Oxychlorürs.

Im Jahre 1868 erhielt L. SCHAEFER¹ durch Erhitzung von 1 Mol. SbCl_3 mit 1 Mol. absolutem Alkohol auf 160° in einem geschlossenen Rohr während mehrerer Stunden Krystalle, welche 20.7 % Cl enthielten, und welche durch Lösung in heißem Wasser Salzsäure abgaben und Algarotpulver absetzten. Also war zuerst die Verbindung SbOCl bereitet und krystallinisch erhalten. SCHAEFER behauptete dabei, daß sie auf andere Weise nicht zu erhalten war. Aus einem Gemisch von 1 Mol. SbCl_3 und 3 Mol. Alkohol entstanden auf obige Weise Krystalle von $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ (= 11.26 % Cl).²

Im Jahre 1871 endlich hat SABANEJEV³ zuerst angezeigt, daß die Verbindung SbOCl das erste Produkt der Einwirkung von Wasser auf SbCl_3 , und daß aus dieser durch größere Mengen Wasser der Pulvis Algaroti ($\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$) entsteht. Die Zersetzung von SbCl_3 ist also keine allmähliche, sondern sie geht sprungweise.

Er bereitete das SbCl_3 aus Sb_2S_3 durch Lösen in Salzsäure und dreifache Destillation, und behandelte 1 Mol. desselben mit $1\frac{1}{2}$, 2, 3 u. s. w. bis 10 und mehr Mol. Wasser. Es ergab sich, daß bei wenig Wasser (bis 2 Mol.) das SbCl_3 vollständig gelöst wird, und daß diese Lösung über Schwefelsäure wieder Krystalle von SbCl_3 absetzt. Bei mehr Wasser entstanden amorphe Niederschläge, die nach einigen Wochen krystallinisch wurden, wenn die Menge Wasser zwischen 2 und 8 Mol. Wasser betrug. Gemische mit 9 und 10 Mol. lieferten einzelne Krystalle in der amorphen Masse; in Gemischen mit mehr Wasser blieb der Niederschlag monatelang amorph.

Die Analysen der zwischen Löschpapier ausgeprefsten und schwefelsäuretrockenen Niederschläge ergaben keine befriedigenden Zahlen (obgleich die krystallinischen fast mit SbOCl stimmten), bevor sie mit CS_2 oder mit Äther ausgewaschen waren. Das anhängende SbCl_3 wurde dadurch gelöst, ohne daß das Oxychlorür angegriffen wurde, und die Zusammensetzung entsprach jetzt genau der Formel SbOCl :

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1, 135.

² Im Jahre 1877 wurden diese Versuche wiederholt durch COOKE, und beide Oxychlorüre erhalten. Gefundener Chlorgehalt in SbOCl : 20.37 %. Siehe: „Contributions from the Chem. Labor. of Harvard College“ in den „Proceedings of the American Acad. of Arts and Sciences“ Vol. 133, p. 71. (*Jahresbericht* 1877, 284.)

³ *Zeitschr. f. Chem.* 1871, 204.

Berechnet: Gefunden:

Sb	70.04 %	69.84 %	— Mittel aus 4	Bereitungen,
Cl	20.64 %	20.42 %	— „ „ 12	„

Dagegen ergaben alle Gemische von 1 Mol. SbCl_3 auf 62 bis 620 Mol. Wasser (= 1 auf 5 bis 50 Gewichtsteile) einen Niederschlag, welcher der Formel $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ entsprach:

Berechnet: Gefunden:

Cl	11.22 %	11.24 %	— Mittel aus 6	Bereitungen.
----	---------	---------	----------------	--------------

Diese Niederschläge, erst amorph, änderten sich langsam in seidartige Nadeln.

Eine Erhöhung der Temperatur begünstigt die Bildung des zweiten Oxychlorürs, so daß bei Erhitzung der Gemische von 1 Mol. SbCl_3 und 12—36 Mol. Wasser die Gallerte in Krystalle desselben umgesetzt wird.

3. Andere Oxychlorüre.

Diese sind wohl in der Litteratur erwähnt, jedoch ist ihre Existenz nicht bewiesen, wie die folgende kurze Übersicht lehrt.

SCHNEIDER¹ hat 1 Teil Sb_2O_3 in 15 Teile SbCl_3 bei Siedehitze gelöst und eine perlgraue krystallinische Masse bekommen von der Zusammensetzung $\text{Sb}_3\text{OCl}_{22} = (\text{SbCl}_3)_7 \cdot \text{SbOCl}$, welche durch Behandlung mit Alkohol übergeht in $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, das zweite Oxychlorür. WILLIAMS² sollte durch Einwirkung von siedendem Wasser auf SbCl_3 erhalten haben $(\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2)^{10}\text{SbCl}_3$. Ohne Zweifel ist das Produkt von SCHNEIDER unreines Butyrum und das Produkt von WILLIAMS unreines Algarotpulver. Eine Verbindung also die zwischen SbCl_3 und SbOCl , oder die zwischen SbOCl und $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ steht, ist bis jetzt noch nicht gefunden.

4. Die weitere Zersetzung des zweiten Oxychlorürs durch Wasser.

Durch wiederholtes Kochen mit erneutem Wasser wird das Algarotpulver zu chlorfreiem Oxyd, ebenso wie das Magisterium Wismuthi zu Bi_2O_3 . HENRY, DUFLOS, MALAGUTI haben schon diese Beobachtung gemacht, und SABANEJEW hat dieselbe bestätigt. Das

¹ *Pogg. Ann.* **108** (1859), 411.

² *Chem. News* **24**, 255; *Jahresbericht 1871*, 328.

Oxyd erhielt er in prismatischen Krystallen, als er SbCl_3 mit Wasser auf 150° erhitzte.

Es bleibt die Frage, ebenso wie beim Wismuthnitrat, ob zwischen dem zweiten Oxychlorür und dem Oxyd noch Verbindungen bestehen können. Eine Verbindung mit 5.65 % Cl, die der Formel $(\text{Sb}_2\text{O}_3)^3(\text{SbOCl})^2$ entsprechen würde, wird von COOKE erwähnt, aber nicht bewiesen.¹ SABANEJEW erhielt aus 1 Mol. SbCl_3 mit 940 Mol. H_2O eine undeutliche krystallinische Masse, die unter dem Mikroskope prismatische Krystalle von $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ nebst amorphen Massen zeigte. Er hielt diese letzten für Sb_2O_3 , hat aber nicht bewiesen, daß sie chlorfrei waren. Im Gegenteil fand er, daß die amorphen Massen, aus 1 Mol. SbCl_3 und 1250 Mol. Wasser gebildet, noch 5.65 % Cl enthielten.

5. Ältere Versuche über das System (SbCl_3 , HCl , H_2O).

Schon vor 1840² hatte man beobachtet, 1. daß bei der Bildung von SbOCl aus SbCl_3 die freigewordene Menge Salzsäure einen Teil des letzteren in Lösung hält, 2. daß eine Zufügung von mehr Salzsäure mehr SbCl_3 gelöst hält, 3. daß eine zu große Menge Wasser einen Teil des entstandenen Niederschlages wieder in Lösung bringt.

Im Jahre 1856 fand BAUDRIMONT, daß man durch Salzsäure den Niederschlag von SbOCl wieder in Lösung bringen kann, und daß 1 Mol. HCl auf 75 Mol. des Wassers dazu genügend waren. Diese Stärke besitzt Salzsäure von 2.6 % HCl und diese Säure würde also eine Grenzstärke haben und SbCl_3 ohne Zersetzung auflösen. Eine Zufügung von etwas Wasser bringt darin wieder einen Niederschlag hervor; eine Zufügung einiger Tropfen Salzsäure (stärker als 2.6 %) löst diesen Niederschlag wieder. BAUDRIMONT konnte diese Zufügungen wohl zwanzigmal wiederholen, bemerkte jedoch, daß allmählich eine größere Menge Wasser nötig war, um wieder einen Niederschlag zu erzeugen.

¹ Er erhielt es, als er SbCl_3 mit vielem Wasser zersetzte, mit etwas Weinstensäure versetzte, und während eines Sommers an die Sonne stellte. Teilweise wurde es zu krystallinisch kleinen monoklinen oder rhombischen Nadeln. Die Absonderung der Krystalle und die Analyse ist sehr wahrscheinlich ungenau gewesen.

² Handwörterb. von LIEBIG, POGGENDORFF und WÖHLER, 1842, Bd. I, S. 190.

Es ist zu beachten, daß diese Versuche nur für die gewöhnliche Temperatur gelten.

DITTE¹ hat auch gemeint, eine Grenzstärke bestimmen zu können. Er giebt an, daß, wenn soviel SbCl_3 durch Wasser zersetzt ist, daß das Wasser 159 g HCl im Liter Flüssigkeit enthält (wobei sich SbOCl abgesetzt hat und SbCl_3 gelöst ist), diese Lösung im stande ist, weitere Mengen von SbCl_3 ohne Zersetzung zu lösen. Diese Lösung enthält nach meiner Berechnung 1 Mol. HCl auf 12.5 Mol. H_2O (= 6 Mol. HCl auf 100 Mol. H_2O). Nimmt man Salzsäure verschiedener Stärke und bringt darin ein Übermaß von SbOCl , dann findet man nach DITTE: Jede Flüssigkeit, die eine kleinere Menge HCl enthält als oben angegeben, zersetzt noch zugefügtes SbCl_3 , und zwar so lange, bis die Grenzstärke erreicht ist. Dagegen: Jede Flüssigkeit, die mehr Salzsäure enthält, setzt wieder SbOCl zu SbCl_3 um, und löst es, bis die Grenzstärke erreicht ist. Bei einer gegebenen Temperatur bleibt also diese Grenzstärke konstant und regelt allein den Gang der Reaktion.

Diese Vorstellung stimmt überein mit derjenigen, welche DITTE über die Grenzstärke der Salpetersäure gegenüber Wismutnitrat gegeben hat.² Wie bei dieser, kann diese Grenzstärke allein dann gelten, wenn DITTE dabei ein Gleichgewicht erhalten hat zwischen den anwesenden zwei festen Phasen (im vorliegenden Falle SbCl_3 und SbOCl) und der Flüssigkeit (die SbCl_3 und HCl gelöst enthält). Denn in diesem einzigen Falle ist ein Quadrupelpunkt² verwirklicht, wobei nur eine einzige Lösung möglich ist, d. h. ein einzelnes Verhältnis zwischen den Bestandteilen der Lösung (SbCl_3 , HCl und H_2O).

Jedoch, es ist unsicher, ob er diesen Fall erreicht hat. Jedenfalls ist es unrichtig, daß in einem ternären System die Zusammensetzung der Lösung (an HCl und H_2O) unabhängig werden kann von dem Gehalt derselben an SbCl_3 — wie DITTE zu meinen scheint — und daß also eine Säure der obigen Grenzstärke, welche sich aus der Zersetzung von SbCl_3 durch Wasser gebildet hat, nachher noch SbCl_3 ohne Zersetzung lösen kann.

Die Untersuchungen von BAKHUIS BOOZEBOOM (1885) nach GIBBS' Phasenregel waren damals noch unbekannt, und so fehlte es DITTE noch ganz an einem theoretischen Leitfaden.

Die Behauptung von BERTHELOT (1887),³ daß SbCl_3 bei der

¹ *Compt. rend.* 79 (1874), 959.

² Wo das System invariant ist.

³ *Ann. Chem. Phys.* [6] 10, 133.

gewöhnlichen Temperatur in jedem Verhältnis in einer Salzsäure von 1 Mol. HCl auf 3.73 Mol. H₂O¹ ohne Zersetzung löslich ist, teile ich nur der Vollständigkeit wegen mit. Hier ist allein von der festen Phase SbCl₃ die Rede, und also kann SbCl₃ nicht in jedem Verhältnis gelöst werden. Es muß ein bestimmter Gehalt an SbCl₃ und HCl in der Lösung entstehen, wonach sich das feste SbCl₃ nicht mehr löst. Diese gesättigte Lösung bildet dann einen Punkt der Tripelkurve (SbCl₃ fest — Lösung — Dampf) bei der gewöhnlichen Temperatur.

So spät noch wie im Jahre 1891 und 1898 hat CAUSSE² über diese Grenzstärke gehandelt, ohne Kenntnis der Phasenregel. Aus Versuchen mit Sb₂O₃ und Salzsäure hat er gemeint, diese Grenzstärke der Säure (worin also SbCl₃ sich unzersetzt löst) ableiten zu können und findet dafür 150 g HCl in 1 Liter Flüssigkeit, ungefähr wie DITTE. Da bei seinen Versuchen Sb₂O₃ die feste Phase ausmacht, und es ungewiß ist, ob dabei auch festes SbOCl sich befunden hat, und weil die Stärke der Säure nicht konstant gewesen ist, kann diesen Versuchen schwerlich einiger Wert zuerkannt werden.³

¹ = 35 % HCl, spez. Gew. 1.1785.

² *Compt. rend.* 113 (1891), 142; *Ann. Chim. Phys.* 14 (1898), 531.

³ CAUSSE nahm Salzsäure zunehmender Stärke (Spalte I), und bestimmte wieviel Sb₂O₃ darin zu lösen war (Spalte II), indem er ein Übermaß davon zufügte und das nicht gelöste zurückwog. Weil 1 Mol. Sb₂O₃ 6 Mol. HCl verlangt, also 288 Gewt. Sb₂O₃, 222 Gewt. HCl verlangen, wurden die Zahlen der Spalte II mit $\frac{222}{288} = 0.76$ multipliziert, und dadurch die Zahlen der Spalte III erhalten; durch Subtraktion dieser Zahlen von denen der Spalte I wurde Spalte IV erhalten.

I	II	III	IV
In 100 ccm Gramm HCl	Gelöstes Sb ₂ O ₃	HCl, welches SbCl ₃ gebildet hat	Freies HCl
5	0.280	0.212	4.788
10	2.128	1.617	8.383
15	5.530	4.850	10.150
20	13.000	9.930	10.070
25	18.768	14.263	10.737
30	24.300	18.468	11.532
35	30.800	23.424	11.576

Wie deutlich hervortritt, nimmt die Menge freier Salzsäure fortwährend zu, wenn auch in abnehmender Menge. Es ist unsicher, ob ein Gleichgewicht erhalten ist, und welches.

6. Die Versuche von LE CHATELIER.

Der einzige, der bis jetzt über das System ($\text{Sb}_2\text{Cl}_3 - \text{H}_2\text{O}$) brauchbare Versuche angestellt hat, ist LE CHATELIER gewesen (1885).¹

Er begriff schon, daß bei der Zersetzung von Salzen durch Wasser (wie HgSO_4 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, SbCl_3), wobei ein basisches Salz entsteht, die Menge des aufgelösten Salzes von der Menge Säure abhängig ist, welche sich bildet und in Lösung kommt. Er verwarf also schon die unrichtige Meinung seiner Vorgänger, daß: sobald eine gewisse Stärke der Säure erreicht ist, das Salz sich danach unzerstört lösen kann. Er meinte jedoch, daß Salz und Säure in Unbestimmte wachsen können, wie seine Versuche scheinbar lehrten. Er wußte damals noch nicht, daß eine Grenzstärke für beide Bestandteile bestehen muß, wenn zwei feste Phasen — in diesem Falle $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ und SbOCl , oder SbOCl und SbCl_3 — neben der Lösung anwesend sind und diese Lösung mit beiden in Gleichgewicht gekommen ist.²

Er fand auch schon, daß die Konzentration der Lösung an Salz und Säure von der Zusammensetzung des Oxychlorürs (SbOCl oder $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$) abhängig war — also wie wir jetzt sagen, von der Zusammensetzung der festen Phase.

LE CHATELIER bestimmte die Stärke einiger verdünnten Lösungen bei zwei Temperaturen (15° und 50°), also einige Punkte auf diesen Isothermen (siehe unten die Tab. III u. IV S. 300 u. 302). Er fand, daß bei 15° , die stärkste Säure, welche mit $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ ins Gleichgewicht gebracht ist, die meist verdünnte Säure ist, welche mit SbOCl im Gleichgewicht bestehen kann, und daß dieser Punkt der Isotherme irgendwo gelegen ist zwischen den Konzentrationen 37 und 27 Mol. H_2O auf 1 Mol. HCl .

Da muß also die Säure mit beiden festen Phasen ein Gleichgewicht bilden. Diesen Punkt nennen wir jetzt Quadrupelpunkt. Bei 50° fand LE CHATELIER, daß derselbe zwischen 50° und 42° Mol. H_2O gelegen ist. Bezeichnet A das Gewicht der freien Säure, S das Gewicht des gelösten Salzes, so leitete er aus seinen Beobachtungen die folgende Formel für die zwei Isothermen ab:

$$A^{0.8} = kS \quad . . . \quad A^8 = k'S,$$

wo k und k' Konstanten sind.

¹ *Compt. rend.* **100**, 737.

² Durch BAKHUIS ROOZBOOM schon nachgewiesen im „Recueil d. Trav. Chim. des Pays-Bas“ **6** (1887), 292.

Außerdem fand er seinen Grundsatz bestätigt, der bekanntlich lautet: Wenn eine chemische Wirkung Wärme erzeugt, muß diese Wirkung ab- oder zunehmen, wenn die Temperatur zunimmt oder abnimmt; umgekehrt, wenn die Wirkung Wärme verbraucht, wird sie zu- oder abnehmen, wenn die Temperatur zu- oder abnimmt.

Also muß die Zersetzung eines gelösten Salzes zu- oder abnehmen durch die Erhöhung der Temperatur, je nachdem diese Zersetzung Wärme verbraucht oder erzeugt. Die Zersetzung von SbCl_3 durch Wasser erzeugt Wärme; also muß sie abnehmen bei Erhöhung der Temperatur, was durch seine Beobachtungen bestätigt wurde. Das Umgekehrte fand er damals für HgSO_4 , dessen Zersetzung durch Wasser Wärme verbraucht.

Da diese Bestimmungen LE CHATELIER's ein wirkliches Gleichgewicht ergeben, sind unsere Untersuchungen den seinigen angeschlossen. Stärkere Lösungen als von 6.8 Mol. SbCl_3 und 5.2 Mol. HCl in 100 Mol. H_2O ¹ hat er nicht analysiert; die unserigen waren alle stärker.

II. Neue Untersuchungen.

§ 1. Einleitung.

Nach der Phasenregel muß bei jeder Temperatur, zwischen bestimmten Grenzen, eine Reihe von Lösungen existenzfähig sein, im Gleichgewicht mit den festen Phasen $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, SbOCl , SbCl_3 — also drei Isothermen.

Bei diesen Systemen sind vier Stoffe, entweder:

SbCl_3 , SbOCl , H_2O , HCl ,
oder: SbOCl , $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, H_2O , HCl .

Da jedoch zwei derselben immer aus den zwei anderen entstehen können, brauchen nur drei Komponenten in Rechnung gezogen zu werden für die Phasenregel. Da die Zahl der Komponenten also drei beträgt, kann für jede Temperatur eine Tripelkurve in drei Zweigen bestehen, und die stabileren Teile der Zweige müssen

¹ Umgerechnet nach L. CH. Angaben: 85 T. und 10.7 T. auf 100 T.

durch Quadrupelpunkte getrennt sein. Die Quadrupelpunkte bei verschiedenen Temperaturen bilden Quadrupelkurven.

Die Lösungen mit $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ als feste Phase sind schon für zwei Temperaturen (15° und 50°) von LE CHATELIER bestimmt; die Quadrupelpunkte, wo $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ und SbOCl die festen Phasen sind, bestimmte er annähernd (siehe unten S. 300).

Die folgenden Untersuchungen betreffen bis jetzt nur die Tripelkurve für die Löslichkeit von SbCl_3 in Wasser bei verschiedenen Temperaturen, und die Isotherme bei 20° der Lösungen bei Anwesenheit der festen Phasen SbOCl , SbCl_3 und einer neuen festen Phase: eine Verbindung von SbCl_3 mit SbOCl .

§ 2. **Bereitung und Analyse.**

Das SbCl_3 wurde nach HENSGEN bereitet.¹ Auf diese ausgezeichnete Weise werden lose, ganz trockene Krystalle erhalten, die ohne Berührung mit feuchter Luft in eine Flasche gesammelt und später aus dieser wieder in eine Wägeflasche übergebracht werden können. Die Beobachtung ist dabei gemacht, daß das richtige Sublimieren zu losen Krystallen nicht gelingt, wenn nur Spuren von Feuchtigkeit der zu sublimierenden Masse anhängen.

Die Analyse der Lösungen oder der festen Phase geschah auf verschiedene Weise.

A) Lösen der festen Phase mit Hilfe von gesättigter NaCl -Lösung. Fällendes Antimons in den Lösungen mit H_2S und Bestimmung desselben auf die gewöhnliche Weise als Sb_2S_3 . Titrieren der Salzsäure im Filtrat mit Kalilösung, nachdem das H_2S unter sanfter Erwärmung durch einen Luftstrom ausgetrieben war. Indikator: Phenolphthalein. Bei der Filtration wurde die verbrauchte Lösung nicht gemessen, sondern immer gewogen.

B) Versetzen der gewogenen Lösung (die mit Wasser in einen Kolben übergebracht ist) so lange mit kleinen Mengen NaHCO_3 unter sanfter Erwärmung, bis alles Oxychlorür zu Sb_2O_3 zersetzt ist und die Flüssigkeit alkalisch reagiert. Verdünnte Salpetersäure zufügen, bis die Flüssigkeit sauer ist durch freie Kohlensäure. Dekantieren und Filtrieren derart, daß der Niederschlag soviel wie möglich im Kolben zurückbleibt. Auswaschen mit 5%iger Salpetersäure, zuletzt mit Wasser. Fällendes Chlors als AgCl im Filtrat

¹ Beschrieben im „*Rec. d. Trav. Chim. d. Pays-Bas*“ 9 (1890), 301. Sur la prépar. et la sublim. du SbCl_3 .

und wägen (was noch genauer war als die Titration nach VOLLHARD). Lösen des Niederschlages von Sb_2O_3 in ± 10 ccm. gesättigter Lösung von Weinsteinsäure, unter Erwärmung; verdünnen und mit Salzsäure versetzen. H_2S durchleiten u. s. w.

Wenn es sich nötig erwies, wurde im Filtrat des Chlorsilbers, nach Entfernung des überschüssigen Silbers mit Salzsäure, Spuren von Antimon durch H_2S gefällt und bestimmt.

Die folgenden Probeanalysen wurden gemacht mit Lösungen von 2 bis 3 g SbCl_3 und 2 g Salzsäure von 10%. (H. N. = HUBER NOODT, M. = MEERBURG.)

A) Titrieren nach VOLLHARD.

	I (H. N.)			II (H. N.)		
	Ber.	Gef.	Differ.	Ber.	Gef.	Differenz
At. Sb	9.11 ¹	9.16	+0.05	9.04	} 32.41	-0.02 ⁸ HCl
At. Cl	27.30 ⁸	} 32.67	-0.11	27.12		
Mol. HCl	5.30 ⁴			5.32		

B) Wägen des Chlorsilbers.

	I (H. N.)			II (H. N.)		
	Ber.	Gef.	Differ.	Ber.	Gef.	Differenz
At. Sb	9.05	9.06	+0.01	8.93	8.94	+0.01
At. Cl	27.15	} 32.43	-0.2	26.79	} 32.5	+0.02 HCl
Mol. HCl	5.45			5.66		

	III (M.)			IV (M.)		
	Ber.	Gef.	Differ.	Ber.	Gef.	Differenz
At. Sb	6.35 ⁴	6.36 ⁶	+0.01 ²	11.18 ⁹	11.20 ⁸	+0.01 ⁴
At. Cl	19.06 ²	19.01 ³	-0.05 ⁸	33.57 ⁰	33.48 ⁷	-0.08

Hieraus erhellt, dass der Fehler der Analyse, nämlich im Chlorgehalt, bis zu 0.2 mg At. Cl (= 7 mg) steigen kann, wenn er auch (in diesen sechs Probeanalysen) meist unter 0.1 mg At. ist. Man muss dabei in Betracht ziehen, dass eine große Genauigkeit nötig ist. Denn in den nachfolgenden Bestimmungen des Gehaltes der Lösung an freier Salzsäure muss der Wassergehalt berechnet werden durch Subtraktion der Summe von SbCl_3 und HCl vom Gesamtgewicht der Lösung. Die Summe der Bestimmungsfehler von Sb und Cl häuft sich also auf das Wasser an. Deren Einfluss auf das Wasser und also auf die Berechnung des Gehaltes an SbCl_3 und HCl auf 100 Mol. Wasser ist groß; um so größer, je nachdem die

Menge Wasser geringer und also die Konzentration der analysierten Lösung größer ist. Bei konzentrierten Lösungen, wie sie in der Tabelle IV (Seite 302) unter Nr. 9 bis 20 vorkommen, kann die Menge HCl und SbCl₃ wohl 1—2 Mol. zu wenig oder zu viel betragen auf 100 Mol. Wasser.¹

¹ Der Einfluss eines Fehlers im Atomgehalte auf den Gehalt an Chlorwasserstoff, auf 100 Mol. Wasser (Einheit: 1 mg-Mol.) wird dargestellt durch die Formel:

$$\frac{dy}{da} = \frac{-A - (a + b) \times \frac{3}{120} \times 100 + \left\{ \frac{b - \frac{3a}{120} \times 35.4}{35.4} \times 100 \right\} \frac{1}{18}}{\left(\frac{A - (a + b)}{18} \right)^2}$$

y = Mol. ClH auf 100 Mol. H₂O.

A = Gewicht der Lösung.

a = Gewicht des Antimons.

C = Gewicht des Chlors.

Dieselbe Formel gilt für $\frac{dx}{dC}$, wenn x bedeutet die Zahl der At. Sb auf 100 Mol. Wasser.

Man sieht aus der Formel, dafs, wie kleiner der Nenner, also die Zahl der mg-Mol. Wasser $\left(\frac{A - (a + b)}{18} \right)$ in der Lösung ist, um so größer der Einfluss des Fehlers auf die Chlorbestimmung (= dy) ist. Da die Probeanalysen gelehrt hatten, dafs die Fehler wohl $\frac{1}{10}$ mg-At. betragen konnten, habe ich den Einfluss davon für verschiedene Mengen Wasser berechnet.

Ein Versuch hatte ergeben bei einer Menge Wasser von ungefähr 20 mg-Mol. Wasser in der analysierten Menge Flüssigkeit:

61.3 mg-At. Sb
6.5 mg-Mol. HCl } auf 100 mg-Mol. Wasser.

Die Berechnung, wie diese Zahlen werden, wenn man annimmt, dafs die Fehler $\frac{1}{10}$ mg-At. zu viel oder zu wenig im Sb- oder im Cl-Gehalt betragen, oder in beiden, ergibt, dafs das Ergebnis der Analyse in diesen Fällen zu hoch (+) oder zu niedrig (–) ist:

Nr.	Für einen Fehler von	Mol. SbCl ₃	Mol. HCl	Bemerkung
1	$\frac{1}{10}$ At. Sb zu viel	+2.3	–1.3 ³	Die Atome und Moleküle sind mg-At. und mg-Mol.
2	$\frac{1}{10}$ At. Sb zu wenig	–2.8	+1.4	
3	$\frac{1}{10}$ At. Cl zu viel	+2.5	+0.7 ⁶	
4	$\frac{1}{10}$ At. Cl zu wenig	–0.6	–0.6	
5	$\frac{1}{10}$ At. zu viel von beiden	+3.0	–0.7 ⁴	
6	$\frac{1}{10}$ At. zu wenig v. beiden	–1.6	+0.6	
7	$\frac{1}{10}$ At. Sb zu viel und $\frac{1}{10}$ At. Cl zu wenig	+1.4	–2.2	
8	$\frac{1}{10}$ At. Sb zu wenig und $\frac{1}{10}$ At. Cl zu viel	–0.2	+1.8	

§ 3. Die Einwirkung von Wasser auf SbCl_3 . Ein neues Oxychlorür.

Wie auf S. 279 erwähnt, löst sich das SbCl_3 in geringen Mengen Wasser ohne Abscheidung von SbOCl . Es zerfließt dann auch an der Luft, zuerst zu einer klaren Flüssigkeit, und bei Zunahme des angezogenen Wasserdampfes bildet sich ein kolloidaler Niederschlag oder bilden sich Krystalle.

Diese Bildung ist abhängig von der Menge Wasser und der Temperatur. Bei Zimmertemperatur kann die Menge Wasser steigen bis $\pm 4\text{H}_2\text{O}$ auf 1 Mol. SbCl_3 , bevor die Opalisation gleich anfängt. Der Übergang des Kolloids in Krystalle geschieht allmählich und nimmt eine um so längere Zeit in Anspruch, je nachdem die Menge Wasser größer ist.

$T \pm 15^\circ$	Abscheidung des Kolloids	Bildung der Krystalle
Gesättigte Lösung $\text{SbCl}_3 + 1.38\text{H}_2\text{O}$	Keine	Nach einig. Wochen fängt die Absetzung von Krystallen an
$\text{SbCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	Nach 2 Tagen	Nach 8 Tagen ist der Niederschlag ganz krystallinisch
$\text{SbCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	Nach $\frac{1}{2}$ Stunde	Nach 2 Wochen ist der Niederschlag ganz krystallinisch
$\text{SbCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$	Die Opalisation fängt gleich an. Nach einigen Minut. ein kolloidaler Niederschlag der nach ± 1 Stde. abgesetzt ist.	Nach ± 6 Wochen ist d. Niederschlag ganz krystallinisch
$\text{SbCl}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$	Gleich ein kolloidaler Niederschlag	Nach ± 10 Wochen ist d. Niederschlag ganz krystallinisch

Die Fehler in den gefundenen Konzentrationen können also sehr groß sein: ± 0.6 bis ± 3 At. Sb und 0.6 bis 2.2 Mol. HCl. Beträgt die Menge Wasser ± 33 Mol., wie in verschiedenen Analysen der Fall war, dann ist der Einfluss geringer. Bei einer Analyse, welche ergab:

$$\left. \begin{array}{l} \text{At. Sb} \quad 10 \\ \text{Mol. HCl} \quad 2.83 \\ \text{Mol. H}_2\text{O} \quad 33.3 \end{array} \right\} \text{ Also auf } 100 \text{ Mol. H}_2\text{O} \left\{ \begin{array}{l} 30 \text{ At. Sb} \\ 8.5 \text{ Mol. HCl,} \end{array} \right.$$

berechnet sich, daß, unter denselben Annahmen, in den äußersten Fällen der Gehalt an HCl 0.8 Mol. zu hoch, oder 0.7 Mol. zu niedrig gefunden ist. Wo in den Versuchen die Menge, 50 bis 100 Mol. betrug, kann ein Fehler von $\frac{1}{10}$ mg-At. Sb oder Cl nur einen Fehler von < 0.5 Mol. HCl in der Zusammensetzung der Lösung zur Folge haben.

Bei $4\text{H}_2\text{O}$ ist ungefähr die Grenze, wo der kolloidale Niederschlag, der beim Vermischen zuerst entsteht, durch Umschütteln wieder verschwindet. In den ersten 5 Minuten fängt die Opalisation an und ist nach 10' schon stärker geworden. Nach 30' ist die Flüssigkeit ganz trübe, nach 45' ist schon ein Niederschlag da, welcher nach $1\frac{1}{2}$ Stunden abgesetzt ist, so daß die Lösung sich geklärt hat.

Eine Erhöhung der Temperatur beschleunigt die Zersetzung durch Wasser, denn wenn ein Mol. SbCl_3 mit 4 Mol. H_2O vermischt wird bei 15° und danach auf 50° erwärmt, so ist nach 10' die Trübung schon stark und nach 50' der Niederschlag schon abgesetzt. Hat die Vermischung bei 50° statt, so verschwindet der zuerst entstandene Niederschlag beim Umschütteln nicht mehr vollständig und ist schon ganz abgesetzt nach 25'. Auch der Übergang des kolloidalen Niederschlages in Krystalle wird durch die Temperatur beschleunigt. In vier Tagen war der durch $2\text{H}_2\text{O}$ hervorbrachte Niederschlag, bei 50° , ganz krystallinisch geworden. Die klaren Lösungen von SbCl_3 in Aq. stellen also ein labileres Gleichgewicht dar, als wenn das Oxychlorür sich daraus abgesetzt hat.

Bei welchen Verhältnissen zwischen SbCl_3 und H_2O sich SbOCl oder $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ absetzt, ist durch SABANEJEW schon beschrieben (S. 279). Jedoch bei der Bestimmung der Isotherme von 20° wurde für die sehr konzentrierten Lösungen eine Zusammensetzung erhalten, die mit der Bildung von SbOCl nicht stimmte, wenn die Menge Wasser weniger als 3 oder als $2\frac{1}{2}$ Mol. betrug. Es drang sich die Hypothese auf, daß in diesem Falle eine krystallinische Verbindung von SbCl_3 mit SbOCl entstand und sich absetzte. Nun hatte Herr HUBER NOODT bemerkt, daß bei diesen konzentrierten Lösungen die Krystalle eine etwas andere Form besaßen, daß sie mit der Mutterlauge ($8\text{H}_2\text{O}$) kein Gleichgewicht machten, und (von der Mutterlauge befreit) für Wasser empfindlicher waren als SbOCl . Eine genaue Untersuchung lehrte das folgende:

Krystalle von SbOCl . Aus Lösungen von 8, 4, 3 H_2O entstehen pseudorhomboëdrische Krystalle (Fig. I D), zweiachsig, mit einem zentrischen Achsenbild und einem Auslösungswinkel von $42^\circ 30'$, und einem Brechungsindex, der höher ist als von einer Lösung von Schwefel in Methylenjodür. Die Analyse dieser Krystalle

¹ Im folgenden benenne ich zur Abkürzung die Mutterlauge der Mischungen von 8, 4, 2, 1.4 Mol. H_2O mit 1 Mol. SbCl_3 mit den Zahlen: 8, 4, 2 und gesättigt.

geschah, nachdem der erst entstandene kolloidale Niederschlag vollkommen krystallinisch geworden war. Sie wurden abfiltriert, ausgepresst und auf einem porösen Stein im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

1. Aus SbCl_3 und $8\text{H}_2\text{O}$ entstanden:
 - 274 mg ergaben 69 % Sb (HUBER NOODT)
 - 302 „ „ 69.3 % „ „
2. Aus SbCl_3 und $4\text{H}_2\text{O}$ entstanden:
 - 268 mg ergaben 70 % Sb (H. N.)
 - 312 „ „ 68 % „ „

Die Krystalle waren also SbOCl , das 70% Sb enthält. Sowohl makroskopisch als mikroskopisch wurden sie durch Wasser während zwei Tagen nicht angegriffen, am dritten Tage waren sie zerfallen.

In verdünnter Salzsäure ($\frac{1}{10}$) lösten sich die kleinen Krystalle (unter dem Mikr.) bald, die größeren langsam, so daß sie nach einer Stunde noch nicht ganz gelöst waren.

Krystalle aus den konzentrierten Lösungen. Verbindung von SbOCl mit SbCl_3 . Aus den Lösungen $2\text{H}_2\text{O}$ und $1.38\text{H}_2\text{O}$ (die gesättigte) entstanden, unterscheiden sich diese von den vorigen, indem sie Säulen bilden mit zwei scharfen Spitzen (Fig. II). Sie zeigen kein zentrisches Achsenbild; der Auslösungswinkel beträgt $39^\circ 50'$.¹ Zur Abkürzung nenne ich dieselben Krystalle X.

1. Versuch. Zuerst wurde eine Menge von 1.430 g Krystalle analysiert, welche sich aus einer gesättigten Lösung abgesetzt hatten und $1\frac{1}{2}$ Jahr alt waren. (MEERBURG.) Sie wurden zwischen Filtrierpapier gepresst und soviel wie möglich von Mutterlauge befreit.

Tabelle I.

	Gefunden in %	I Berechnet für $(\text{SbOCl})_2.\text{SbCl}_3$	II Berechnet für $(\text{SbOCl}).\text{SbCl}_3$	III Berechnet für $(\text{SbOCl})^{1.6}.\text{SbCl}_3$
Sb	62.0	63.24	60.36	62.3
Cl	32.2	31.14	35.64	32.57
Also O	5.8	5.62	4.0	5.12
	100.0	100.0	100.0	100.0

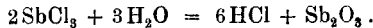
¹ Sie differieren also fast 3° mit den vorigen. Diese Werte sind Mittelzahlen aus zwei Reihen von 20 Beobachtungen. Die Summen der beiden Reihen differieren für die Krystalle von SbOCl (welche analysiert sind) $1\frac{1}{2}^\circ$, für die neuen Krystalle 1° . (H. N.)

Die Analysezahlen stehen näher bei der Formel von 2 Mol. SbOCl auf 1 Mol. SbCl_3 und entsprechen ungefähr der dritten Berechnung: 1.6 Mol. SbOCl auf 1 Mol. SbCl_3 . Da noch eine kleine Menge Mutterlauge zwischen den Krystallen eingeschlossen gewesen sein kann und eine hohe Genauigkeit nicht zu erwarten ist, so ist die erste Formel die wahrscheinlichste.

Auch wurde die Lösung sowohl wie die daraus abgesetzten Krystalle mit anhängender Mutterlauge analysiert. Aus diesen zwei Analysen wurde nach der von SCHREINEMAKERS angegebenen graphischen Methode¹ die Zusammensetzung der Krystalle abgeleitet.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **11**, 81. Schon angewandt von RUTTEN bei seiner Untersuchung über das System (Bi_2O_3 , N_2O_5 , H_2O). *Zeitschr. phys. Chem.* **30** (1902), 352.

In unserem Fall diene dazu ein Viereck (Fig. IV), dessen Seiten in 100 Tle. verteilt sind. Die Eckpunkte A, B, C, D stellen vor: A 100 Mol. $(\text{H}_2\text{O})^3$, B 100 Mol. $(\text{HCl})^6$, C 100 Mol. $(\text{SbCl}_3)^3$, D 100 Mol. Sb_2O_3 in Übereinstimmung mit der Formel:



Die Punkte auf der Seite AB stellen also vor: alle Gemische von Mol. $(\text{H}_2\text{O})^3$ und $(\text{HCl})^6$, BC alle Gemische von Mol. $(\text{HCl})^6$ und $(\text{SbCl}_3)^3$, u. s. w. für CD und DA ; die Punkte im Dreieck ABC alle Gemische von $(\text{H}_2\text{O})^3$, $(\text{HCl})^6$ und $(\text{SbCl}_3)^3$; die Punkte im Dreieck CDA alle Gemische von $(\text{SbCl}_3)^3$, Sb_2O_3 , $(\text{H}_2\text{O})^3$; die Diagonale AC alle Gemische von $(\text{SbCl}_3)^3$ und $(\text{H}_2\text{O})^3$. Die Summe der Mol. in jedem Punkte beträgt 100.

Auf der Seite CD hat der Punkt E die Zusammensetzung von SbOCl , der Punkt F die Zusammensetzung des zweiten Oxychlorürs $(\text{SbOCl})^2\text{Sb}_2\text{O}_3$. Verbindungen oder Gemische von SbOCl und SbCl_3 entsprechen Punkten zwischen C und E ; Gemische von SbOCl mit Sb_2O_3 entsprechen Punkten zwischen E und D .

Zuerst wurde die Lösung analysiert, und die erhaltenen Zahlen von Sb und Cl als $(\text{SbCl}_3)^3$, $(\text{HCl})^6$ und $(\text{H}_2\text{O})^3$ auf eine Summe von 100 Mol. berechnet. Diese drei Werte ergaben als Ordinate einen Punkt a im Dreieck ABC . Die Analysezahlen der Krystalle mit anhängender Mutterlauge konnten nicht auf den Gehalt an 1° fester Phase, 2° gelöstem SbCl_3 und HCl , und 3° Wasser berechnet werden, weil es unbekannt war, wie groß die Menge Mutterlauge bei den Krystallen war. Jedoch diese Kenntnis war entbehrlich, um den Punkt im Dreiecke zu finden, welcher dem analysierten Komplex von Krystallen mit Mutterlauge entsprach. Im allgemeinen: wenn die Analyse dieses Komplexes mehr Cl ergibt, als zur Formel SbCl_3 nötig, dann entspricht die Zusammensetzung des Komplexes einem Punkt im Dreieck ABC ; wenn sie aber (wie wohl immer der Fall sein wird) weniger Cl ergibt, so entspricht die Zusammensetzung einem Punkte im Dreiecke CDA . Wir brauchen also die gefundene Menge Sb und Cl nur auf $(\text{SbCl}_3)^3$ und auf Sb_2O_3 zu berechnen, und die Summe dieser Mengen von dem Gewicht des analysierten Komplexes ab-

2. Versuch. 2 Mol. Wasser auf 1 Mol. SbCl_3 . Analyse der Lösung und der Krystalle nach 7 Wochen. (M.)

3. Versuch. Gesättigte Lösung von SbCl_3 . Analyse nach 1 Jahr. (M.)

Die Krystalle in beiden Versuchen zeigten die Form von X unter dem Mikroskop. Die Zusammensetzung der Lösung und des Komplexes von Krystallen mit etwas Lösung wird graphisch in Fig. IV vorgestellt durch die Punkte a und b (Versuch 2), a' und b' (Versuch 3); die Schnittpunkte der durch a und b , oder durch a' und b' gezogenen Gerade mit der Seite CD , e und e' , geben die Zusammensetzung der Krystalle oder feste Phase an. Diese Punkte entsprechen:

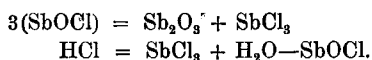


also den Formeln: 2 und 1 Mol. SbOCl auf 1 Mol. SbCl_3 .

Obgleich die Formel $(\text{SbOCl})^2\text{SbCl}_3$ nicht unwahrscheinlich ist nach den Analysen der Versuche 1 und 2, so weist Versuch 3 auf SbOCl.SbCl_3 . Die Zusammensetzung von X bleibt also noch ungewiß, obgleich es feststeht, daß X eine Verbindung von SbOCl mit SbCl_3 darstellt. Kann diese Verbindung sich in verschiedenen festen Verhältnissen oder können sich Mischkrystalle bilden? Eine viel ausführlichere Untersuchung ist nötig, um diese Frage zu lösen, und diese wird sehr beschwerlich sein, weil das Erreichen des Gleichgewichts noch so viel Unsicherheit darbietet, weil die Krystalle sich so langsam bilden, und wegen der hohen Genauigkeit der Analysen, die erheischt wird. Einige neue Versuche darüber, die wir im Gange gestellt haben, werden wir erst später mitteilen können.

Eigenschaften und Bildung der Krystalle von X . Sie sind für Wasser empfindlicher als SbOCl . Unter dem Mikroskope mit einer kleinen Menge Wasser zusammengebracht, wurden sie

zuziehen, um das Wasser $(\text{H}_2\text{O})^a$ zu berechnen. Mit diesen Ordinaten wird im Dreieck CDA der Punkt b konstruiert, welcher der Zusammensetzung des Komplexes ganz entspricht. Denn wenn auch kein Sb_2O_3 , sondern SbOCl in den Krystallen und HCl in der Lösung anwesend ist, so können diese als Sb_2O_3 und SbCl_3 berechnet werden. Denn:



Zieht man nun eine Gerade durch die Punkte a und b , so muß diese die Seite CD in einem Punkte e schneiden, welcher der Zusammensetzung der festen Phase entspricht. Der Punkt e wird also ausgemessen, und dessen Gehalt an $(\text{SbCl}_3)^b$ und Sb_2O_3 umgerechnet auf SbOCl und SbCl_3 .

nach einigen Stunden merkbar angegriffen. Unter eine dünne Schicht Wasser gestellt und von der Luft abgeschlossen, waren sie am nächsten Tage zersetzt. Dies wurde wiederholt beobachtet bei aus verschiedenen Versuchen erhaltenen Krystallen. Was am wichtigsten scheint, ist, daß sie durch die Mutterlauge von SH_2O angegriffen wurden, wie unter dem Mikroskop wiederholt beobachtet ist. Die Lösung also, welche mit SbOCl in Gleichgewicht gekommen, war mit der Verbindung X nicht im Gleichgewicht, sondern zersetzte dieselbe. Nach einer halben Stunde waren die Krystalle merkbar kleiner geworden und die Form geändert, insofern als die Spitzen verschwanden. Nach drei Stunden waren alle Krystalle in SbOCl -Krystalle umgesetzt, insoweit sich das aus ihrer Form ableiten liefs.

Nun war wiederholt beobachtet, daß, wenn SbOCl und SbCl_3 als feste Phasen in eine gesättigte Lösung gebracht wurden, die Menge Krystalle von SbCl_3 allmählich, und zwar makroskopisch, abnahm. Die mikroskopische Beobachtung ergab dann X -Krystalle, die sich also aus SbOCl und SbCl_3 gebildet haben.¹ Für diese Umwandlung ist eine lange Zeit nötig.

Auch wenn Krystalle von SbOCl in eine gesättigte Lösung gesät sind, findet man diese nach einigen Wochen in die X -Form übergegangen und noch vermehrt, indem sich eine neue Menge aus der Lösung abgesetzt hat.

Es wurde wiederholt versucht, ob diese Absetzung von X durch das Einsäen beschleunigt wird, doch wurde davon nichts bemerkt.

Mit diesen Ergebnissen stimmen die folgenden mikroskopischen Beobachtungen von Krystallen von SbCl_3 , von SbOCl und X , und von Mutterlauge, welche der Luft ausgesetzt oder über Schwefelsäure gestellt wurden.

Gesättigte Lösung über Schwefelsäure. SbCl_3 krystallisierte wieder aus. Nach 3 Tagen war kein Chlorwasserstoffgas im Exsikkator bemerkbar. Wurde nach einigen Tagen der Exsikkator noch zweimal geöffnet, so war das erste Mal eine Spur, das zweite Mal eine geringe Menge HCl bemerkbar, was wahrscheinlich dem Eintritt der feuchten Luft zuzuschreiben war. Die gesättigte Lösung von SbCl_3 verdampft also bei $\pm 15^\circ$, ohne daß HCl frei wird und entweicht. Dies ist dagegen der Fall bei der:

¹ Die Veränderung von SbOCl war makroskopisch nicht zu beobachten. Die Krystalle sind zu wenig verschieden.

Mutterlauge ($8\text{H}_2\text{O}$) über Schwefelsäure. Der Exsikkator füllt sich mit HCl -Gas, je nachdem die Flüssigkeit verdampft, und nach einigen Tagen bleibt eine trockene Masse, die unter dem Mikroskop Krystalle von SbCl_3 zeigt; Krystalle von SbOCl oder von X konnten dabei nicht gut unterschieden werden, obgleich sie sich in der Masse vorfinden mußten.

Gesättigte Lösung an der Luft. Wenn diese bereitet oder durch Zerfließen von Krystallen an der Luft entstanden ist, und dann unter dem Mikroskop beobachtet wird, so wird zuerst noch mehr Wasser aus der Luft angezogen. Oft entsteht am Rande des Tropfens ein mehr oder weniger amorpher Niederschlag. In der Mitte entstehen in der ersten Stunde zuerst einzelne kleine reguläre Krystalle (Fig. III, Oktaëder, Tetraëder, Rhombendodekaëder, hexagonale Platten).¹ Allmählich entstehen daneben höchst kleine Stäbchen, welche wachsen (Fig. I A), so daß nach zwei Stunden das Feld mit Säulchen erfüllt ist (Fig. I B). Die regelmässigen Krystallformen sind dann größtenteils verschwunden. Am Tage nachher sind die Säulchen weiter gewachsen zu den Rhomben von SbOCl (Fig. I C). Bisweilen bleiben einzelne Oktaëder noch sichtbar. Nach 1—2 Tagen ist der Tropfen eingetrocknet. Die Mutterlauge von $2\text{H}_2\text{O}$ zeigte ganz dieselben Erscheinungen.

Diese Beobachtungen unter dem Mikroskop sind wiederholt gemacht worden.

Wie dieselben lehren, ist die durch das angezogene Wasser aus SbCl_3 entstandene verdünnte Salzsäure an der Luft verdampft, zu gleicher Zeit als das Wasser, und dabei alles SbCl_3 in SbOCl umgewandelt, so daß eine trockene Masse zurückbleibt.

Die Bildung von X scheint nicht oder nur in dickeren Schichten auf dem Objektgläschen sichtbar zu werden, weil die Wasseranziehung so schnell vor sich geht. Bei einer (wiederholten) Beobachtung in einer dickeren Schicht wurden nach $\frac{1}{4}$ Stunde einige Krystalle von X (Fig. II) beobachtet,² jedoch die meisten waren nach 4 Stunden verschwunden oder hatten ihre Spitzen verloren, indem nur SbOCl zur Ansicht kam, ganz auf dieselbe Weise wie oben beschrieben

¹ Diese regelmässigen Krystalle sind wahrscheinlich durch eine Ursache von außen entstanden, und also kein Oxychlorür. Wir verweisen dafür nach Seite 296.

² Auch einige oktaëdrische Formen bildeten sich, die später teilweise verschwanden, indem die nach einiger Zeit übrigbleibenden unter den Säulchen schwer zu finden waren; sie wurden jedoch am Tage nachher noch erkannt.

(Fig. I A B C). Einen Tag später waren noch nicht alle X-Krystalle in SbOCl übergegangen, nach zwei Tagen wohl; erst nach drei Tagen war der Tropfen ganz eingetrocknet und nur die ausgewachsenen Krystalle von SbOCl übrig (Fig. I C).¹

Aus allen diesen Beobachtungen folgt:

1. Dafs aus den konzentrierten Lösungen von SbCl₃ in Wasser (1 Mol. SbCl₃ auf $\pm 2-1,4$ Mol. H₂O) sich bei $\pm 15^\circ$ nach längerer Zeit eine krystallinische Verbindung von SbCl₃ mit SbOCl absetzt. Das Verhältnis dieser beiden Bestandteile ist noch nicht gewifs.

2. Dafs SbOCl sich in einer gesättigten Lösung von SbCl₃ in diese Verbindung umsetzt, umsomehr, als festes SbCl₃ und SbOCl in dieser Lösung zusammen sind.

3. Dafs diese Verbindung in verdünnteren Lösungen in SbOCl übergeht. Aus Lösungen von SbCl₃ in mehr als $2\frac{1}{2}$ Mol. H₂O wird SbOCl abgesetzt, zuerst als amorpher kolloidaler Niederschlag, welcher um so langsamer krystallinisch wird, je nachdem die Lösung verdünnter ist.

4. Dafs aus den gesättigten und sehr konzentrierten Lösungen von SbCl₃ sich zuerst einige regelmässige Krystalle absetzen, wenn diese Lösungen Wasser aus der Luft anziehen, oder wenn reines SbCl₃ an der Luft zerfließt; diese regelmässigen Krystalle werden im folgenden Paragraph besprochen.

§ 4. Die regelmässigen Krystalle.

Wir haben auf verschiedenen Wegen versucht, die Zusammensetzung derselben nachzuspüren. Es wäre möglich, dafs sie ein krystallinisches Hydrat von SbCl₃ wären;² es wäre auch möglich, dafs sie durch Ammoniak oder Salmiak aus der Luft entstanden wären. Denn 1. aus einer Lösung von 1 Mol. SbCl₃ und 2 Mol. NH₄Cl, und ebenso bei der Zumischung eines Tropfens Salmiaklösung zu den wässerigen Lösungen von SbCl₃, bekamen wir unter

¹ Aus einem Fläschchen mit gesättigter Lösung worin X abgesetzt war, und das einen Rifs bekommen hatte, worin Luft allmählich eindrang, wurde die Krystallmasse mit anhängender Mutterlauge unter dem Mikroskop beobachtet. Es zeigten sich einige Nadeln, Oktaëder, Krystalle von X, und von SbOCl. An der Luft verschwanden die drei ersten, und vermehrten sich die Krystalle von SbOCl und wuchsen.

² So bildet SnCl₄ mit Wasser Hydrate in vier Verhältnissen.

dem Mikroskope Tetraëder und Oktaëder mit gelbem Schein,¹ 2. bei der Untersuchung des Systems (Fe_2Cl_6 , NH_4Cl , H_2O) haben BAKHUIS-BOOZEBOOM und MOHR² die Erfahrung gemacht, daß der Salmiak der Luft in einer Lösung von Fe_2Cl_6 eine Bildung von Krystallen $(\text{Fe}_2\text{Cl}_6)_2(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ hervorrufen kann.³

Da die oktaëdrischen Krystalle nicht abzusondern und in genügender Menge zu bekommen waren, wurde erst versucht, ob sie in einer reineren Luft, als die des Laboratoriums, nicht entstanden. An zwei verschiedenen Tagen wurden im Garten Krystalle aus der Vorratflasche genommen, auf ein Objektgläschen gelegt, und dort, sobald sie zerflossen waren, unter dem Mikroskop beobachtet. Keine Oktaëder zeigten sich.

Einige reine Krystalle von SbCl_3 wurden gestellt:

1. im Garten, und dort unter dem Mikroskop beobachtet;
2. über ausgekochtem Wasser, in einem ammoniakfreien Exsikkator;
3. über Wasser, das auf 150 ccm einen Tropfen gewöhnlichen Ammoniak enthält;
4. in einem abgeschlossenen Raume neben 1 Mol. Wasser (auf 1 Mol. SbCl_3).

In 1. und 2. wurden keine Oktaëder beobachtet; der Verlauf der Erscheinungen beim Trockenwerden der verflüssigten Krystalle war übrigens wie oben. In 3. war nach einer halben Stunde schon ein kolloidaler Niederschlag gebildet, und unter dem Mikroskop ent-

¹ DÉHERAIN hat durch Leiten von NH_3 über SbCl_3 schwarzes SbCl_3NH_3 und weißes (mit gelbem Schein) krystallinisches $\text{SbCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ erhalten. Aus dem ersten hat er durch HCl erhalten: $\text{SbCl}_3\text{NH}_4\text{Cl}$ in langen weißen Nadeln; aus dem zweiten: „un beau chlorosel jaune en lames hexagonales“.

JACQUELAIN und auch POGGIALE hat aus einer Lösung von SbCl_3 in Salmiaklösung durch langsames Eindampfen erhalten: „hexaédres ou pyramides hexaédres d'une régularité parfaite“ (DÉHERAIN, *Compt. rend.* 52 (1861), 735; POGGIALE, *Compt. rend.* 20 (1845), 1181).

Wir haben aus einer Lösung von 2 Mol. NH_4Cl und 1 Mol. SbCl_3 , über Schwefelsäure eingeengt, prächtige regelmäßige Krystalle bekommen: Würfel, viel Tetraëder und andere reguläre Formen.

² Siehe die Beschreibung dieses höchst interessanten Falls: Gleichgewichtstudien über das System: Wasser, Salmiak, Eisenchlorid von E. C. J. MOHR (1898). *Zeitschr. phys. Chem.* 27, 206. 209 u. 211.

³ In einem Tropfen von 1 ccm braucht nur $\frac{0.05}{1000}$ mg Salmiak vorhanden zu sein, um Krystalle dieser Verbindung zu liefern. *Zeitschr. phys. Chem.* 27, 211.

standen in der Flüssigkeit prächtige Oktaëder neben einigen Säulchen. Später erschienen auch an den Rändern des kolloidalen Niederschlages Gruppen von feinen Nadeln.¹ Der Ammoniak hatte sich natürlich mit der Salzsäure verbunden, welche bei der Bildung von SbOCl (im Exsikkator) freigeworden war.

Obgleich in diesem Fall die Oktaëder aus dem Salmiak entstanden sind, beweist solches noch nicht, daß die in den obigen Fällen beobachteten Krystalle es enthalten. Nur die Abwesenheit derselben im Falle 1 und 2 spricht dafür, umsomehr, weil Herr MEERBURG in der Ferienzeit zweimal keine oktaëdrische Krystalle im Laboratoriumzimmer beobachtet hat und wir dagegen an einem Tage, als mehrere Laboranten anwesend waren und qualitative Analysen machten (wobei Ammoniak benutzt wurde), eine schnelle und starke Bildung von oktaëdrischen Krystallformen unter dem Mikroskop beobachteten.

In Versuch 4 verflüssigte sich das SbCl_3 allmählich, indem es das Wasser anzog. Als das Wasser (1 Mol.) verdampft war, ergab es sich, daß keine neuen Krystalle entstanden waren, und also auch kein Hydrat von SbCl_3 mit 1 Mol. H_2O . Die Flüssigkeit zeigte danach unter dem Mikroskop alle oben beschriebenen Erscheinungen.

Wir haben also bis jetzt keinen Beweis gefunden, welcher der Hypothese widerspricht, daß die regelmässigen Krystalle ein Doppelsalz sind von SbCl_3 und H_4NCl .

§ 5. Die Lösungskurve von SbCl_3 in Wasser bei verschiedenen Temperaturen.

In dem System ($\text{SbCl}_3, \text{H}_2\text{O}$) können wir die Salzsäure aufser Betracht lassen, wenn es auch möglich ist, daß nicht alle Mol. SbCl_3 unzersetzt gelöst (mehr oder weniger ionisiert), sondern auch einige dissociert zu SbOCl und 2HCl in Lösung sind. Von dem Zustande einer Substanz wie SbCl_3 in wässriger Lösung wissen wir nichts Genaues.

SbCl_3 ist hier die feste Phase; mit der Lösung und dem Dampf sind also zwei Komponenten in drei Phasen zusammen. Das System ist monovariant. Es bildet in der graphischen Vorstellung² eine

¹ DÉHERAIN beschreibt lange weiße Nadeln von der Zusammensetzung $\text{SbCl}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$, die aber sehr hygroskopisch sind.

² In einem dreieckigen gleichseitigen Prisma, auf die bekannte Weise. Die Tripelkurve liegt also auf der Seitenfläche des Prismas wo die Temperatur, SbCl_3 und H_2O die Koordinate sind.

Tripelkurve, die im Schmelzpunkt von SbCl_3 endet. Dieselbe ist abgebildet in Fig. IV; jedoch mit rechteckigen Koordinaten, indem die Summe von Wasser- und SbCl_3 -Mol. immer 100 beträgt.

Zur Bestimmung dieser Kurve wurde reines SbCl_3 (im Übermaß) in gut schließenden Flaschen mit Wasser geschüttelt, bei zehn Temperaturen zwischen 0° und 60° während 5 bis 6 Stunden. Die Temperatur wurde innerhalb $\frac{1}{4}^\circ$ konstant gehalten. Nach ungefähr 2 Stunden war die Sättigung schon erreicht. Bei einigen Versuchen (Nr. 3 und 6) wurde erst die Temperatur $1\frac{1}{2}$ Stunden auf 35° gehalten und dann langsam bis 20° und 15° abgekühlt. In beiden Fällen wurde wieder derselbe Gehalt bekommen, als Nr. 2 bei 15° , und Nr. 4 und 5 bei 20° ergeben hatten. Zu den Versuchen Nr. 9—13 wurde der Inhalt desselben Fläschchens benutzt und jedesmal eine Menge Flüssigkeit zur Analyse auspipettiert. Zwischen den auf folgenden Versuchen kühlte sich die Flüssigkeit immer wieder zu $\pm 15^\circ$ ab.

Die analysierten Mengen betragen zwischen 2 und 3 g. Die Pipette, worin die zu analysierende Flüssigkeit aufgesogen wurde, war vorher auf die Temperatur des Versuches erwärmt.

Tabelle II. (MEERBURG.)

Folge- nummer	Tempe- ratur in $^\circ$	In 100 Mol. Wasser gelöst Mol. SbCl_3	1 Mol. SbCl_3 löslich in Mol. Wasser	100 Teile SbCl_3 löslich in Teilen Wassr
1	0	47.9	2.09	16.6
2	15	{ 65.2	1.53 ⁴	12.3
3			1.54 ⁶	
4	20	{ 72.1	1.38	10.9 ⁵
5			1.37	
6			74.1 ¹	
7	25	78.6	1.27	10.1
8	30	84.9	1.18	9.4
9	35	91.6	1.09	8.7
10	40	108.8	0.92	7.3
11	50	{ 152.2	0.65	5.2
12			0.66	
13	60	360.4	0.28	2.2 ³
14	72	∞	0	0

¹ In diesem Versuche ist das Antimon bestimmt, in den übrigen das Chlor.

Die Figur zeigt, daß die bestimmten Punkte 1—14 eine stetige Kurve bilden. Die Lösung, welche mit der festen Phase SbCl_3 in Berührung ist, kann erhitzt und wieder abgekühlt werden, ohne daß eine übersättigte Lösung entsteht und SbOCl sich absetzt. Es krystallisiert wieder SbCl_3 heraus.

§ 6. Die Isothermen bei 20° und 50° mit $\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{SbOCl})^2$ als feste Phase.

Zwei Isothermen, bei 15° und bei 50° , sind schon von LE CHATELIER¹ bestimmt. Ich habe seine Zahlen umgerechnet in Mol. auf 100 Mol. Wasser. Er behandelte SbCl_3 mit verschiedenen Mengen Wasser und analysirte die Lösungen von 15° erst nach drei Monaten, die von 50° nach acht Tagen, wobei die Flaschen sehr oft geschüttelt wurden.

Tabelle III.

Auf 100 Mol. Wasser gelöst.

Folge- nummer der Versuche	15°		Folge- nummer der Versuche	50°	
	Mol. SbCl_3	Mol. HCl		Mol. SbCl_3	Mol. HCl
1	0.0009	0.42 ⁵	5	0.0008	0.18
2	0.0015	0.46	6	0.008	1.58
3	0.0029	2.0	7	0.012	2.00
4	0.0167	2.76	8	0.046	2.76
Bei der folgenden Konzentration ist schon SbOCl die feste Phase.					
5	0.080	3.66	9	0.172	3.35

Zwischen den Punkten 4 und 5 und den Punkten 8 und 9 müssen also die zwei Quadrupelpunkte (für 15° und 50°) liegen, wo die zwei festen Phasen $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ und SbOCl mit derselben Lösung in Gleichgewicht bestehen können, und zwar bei 15° zwischen dem Gehalt von ungefähr 2.8 und 3.6 Mol. HCl auf 100 Mol. Wasser; bei 50° zwischen 2.8 und 3.3 Mol.

Bei der graphischen Vorstellung mit rechtwinkligen Koordinaten (SbCl_3 als Abszisse, HCl als Ordinate) steigt die Isotherme stärker bei 15° als bei 50° . Bei Zunahme der Temperatur nimmt also

¹ *Compt. rend.* 100 (1885), 737.

der Gehalt an HCl ab für denselben Gehalt an SbCl_3 , im Gleichgewicht mit der festen Phase $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$. Stellt man die beiden Isothermenflächen im Raume auf, mit der Temperatur als dritte rechtwinklige Ordinate, und verbindet man die beiden Isothermen durch eine Fläche (welche also eine gebogene Tripelfläche wird), dann sieht man, daß diese Tripelfläche (welche durch die Isothermen bei den Temperaturen zwischen 15° und 50° gebildet wird) mit steigender Temperatur herabfällt. In dieser Fläche liegen die zwei Quadrupelpunkte, durch welche die Quadrupelkurve gezogen werden kann. Diese hat nur eine schwache Neigung.

§ 7. Die Isothermen bei 20° mit SbOCl und mit der Verbindung (X) von SbOCl und SbCl_3 als feste Phasen.

Der Zweig der Isotherme, wo SbOCl die feste Phase ist, fängt (allerdings in ihrem stabilen Teil) bei dem im vorigen Abschnitte erwähnten Quadrupelpunkt an. Er endet in einem Quadrupelpunkt, wo X auftritt als feste Phase, und ein neuer Zweig der Isotherme anfängt. Dieser endet in einem Quadrupelpunkt, wo die feste Phase SbCl_3 auftritt (Fig. V).

Zur Bestimmung von Punkten auf diesen Kurven wurden Lösungen bereitet von 1 Mol. SbCl_3 in 8, 4, 3, $2\frac{1}{2}$, 2 Mol. H_2O , und eine gesättigte Lösung ($1.38 \text{ H}_2\text{O}$). Die Lösungen wurden nicht analysiert, bevor der entstandene kolloidale Niederschlag sich ganz in Krystalle umgesetzt hatte, und (falls die Lösung im Anfang klar war) bevor der sich bildende krystallinische Absatz nicht mehr zunahm. Dazu waren Wochen bis Monate nötig. Da die Versuchsfäschchen über Nacht die Temperatur der Umgebung annahmen, wurden sie vor der Analyse noch einige Stunden auf 20° gehalten.

Bei einigen Versuchen wurden die Lösungen bereitet durch Behandlung von SbOCl -Krystallen mit einer Lösung von SbCl_3 in Salzsäure, solcherweise, daß SbOCl im Übermaß blieb.¹ Das Gleichgewicht stellte sich dann bald ein. Die Zahlen dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle IV kursiv gedruckt.

Lösungen mit mehr als $8\text{H}_2\text{O}$ wurden nicht bereitet, weil diese Versuche schon von LE CHATELIER gemacht waren.

¹ Die Stärke der Salzsäure wurde so gewählt, und so viel SbCl_3 zugesetzt, daß der beabsichtigte Gehalt an HCl und SbCl_3 nahe erreicht wurde. Nur wenig SbOCl brauchte dann noch gelöst zu werden, um Gleichgewicht zu erhalten, indem doch SbOCl als feste Phase übrig blieb.

Tabelle IV.

M. = MEERBURG. H. N. = HUBER NOODT.

Folgenummer	1	2	3	4	5	6	7	8
	In 100 Mol. H ₂ O gelöst SbOCl als feste Phase				Analy- siert nach einer Zeit von	Erhalten aus 1 Mol. SbCl ₃ auf Mol. H ₂ O	Mikrosk. Beobachtung der festen Phase	
	Mol. SbCl ₃	Mol. HCl	Mol. SbOCl	Mol. HCl				
LE CHATELIER bei 15°								
1	0.08	3.66						
2	0.27	4.40						
3	0.89	4.78						
4	2.56	4.85						
5	4.75	5.20						
6	6.68	5.24						
M. bei 20° H. N. bei 20° ²								
7	8.7	7.2			8 Mon.	8 H ₂ O	Krystalle von SbOCl	
7'	8.6	7.5			1 Jahr			
8			9.8	6.9	1½ Mon.			
8''			16.1	7.9	2 Tage			
9	19.6	8.0			1½ Mon.	4 H ₂ O	Kryst. von SbOCl	
9'	19.8	8.9			1½ Mon.			
10			{ 21.7 21.7 }	{ 7.4 7.4 }	1 Mon.			
11			25	8.8	1½ Jahr	3 H ₂ O		
12			28.0	8.6	4 Tage		"	
(SbOCl) _x (SbCl ₃) _y als feste Phase								
12'			32.0	7.9	10 Tage		n. b.	* Kleine Menge von SbOCl eingesät
13			35.8	7.9 ⁵	1 Mon.	2½ H ₂ O	"	
14	37.5	8.7			1 Mon.	2 H ₂ O	"	
15	44.0	6.8			7 Woch.	2 H ₂ O	Kryst. v. X	
16			59.5	6.4	3 Tage		"	
17			61.0	6.5	19 Tage	1.5 H ₂ O	"	
18	63.7	6.2			1 Mon.		"	
18'			62.7	4.4	2 Mon.	Gesättigte Lösung 1.98 Mol. H ₂ O	"	
18''	69.1	5.6			8 Mon.		"	
19	66.1	4.6			1 Jahr		"	
19'	69.8	5.3			8 Mon.		"	
SbCl ₃ und (SbOCl) _x (SbCl ₃) _y als feste Phasen								
20	69.3	4.3			8 Mon.	Gesätt. Lsg. mit Kryst. v. X u. SbCl ₃	Krystalle von SbCl ₃ u. Kryst. X	
20'	68.3	3.6			3 T. später	Noch mehr Krystalle v. SbCl ₃ zuge- fügt		

¹ n. b. = nicht beobachtet, weil damals die Krystallform von X noch nicht bekannt war.

² Die Bestimmungen des Herrn HUBER NOODT datieren aus dem Anfang der Untersuchung; die Analysen 7'' und 10 haben gewifs einen zu niedrigen Chlorgehalt ergeben. Ob 12 und 12⁵ zu der festen Phase SbOCl oder (SbOCl)_x(SbOCl)_y gehören, ist unsicher. Sie liegen wahrscheinlich ganz in der Nähe des Quadrupelpunktes B.

Bei den konzentrierten Lösungen ergab es sich, wie oben schon mitgeteilt, daß die Verbindung X die feste Phase war. Fig. V enthält die Kurven AB und BC , welche den Bestimmungen der Tab. IV S. 302 entsprechen. Die nähere Betrachtung derselben folgt S. 304.

Für den Isothermenzweig bei 50° mit $SbOCl$ als feste Phase hat LE CHATELIER drei Bestimmungen gemacht. Es ergibt sich daraus, daß die Löslichkeit von $SbCl_3$ mit der Temperatur zunimmt, das heißt, daß geringere Mengen HCl im stande sind, dieselbe Menge $SbCl_3$ in Lösung zu halten. Wir haben diesen Zweig noch nicht weiter verfolgt.

In 100 Mol. Wasser löslich:

Nr.	Mol. $SbCl_3$	Mol. HCl
1	0.172	3.35
2	0.396	3.82
3	2.640	4.24

Bei 15° fand LE CHATELIER 2.56 Mol. $SbCl_3$, gelöst in 100 Mol. Wasser und 4.85 Mol. HCl .

§ 8. Die Isotherme bei 20° mit $SbCl_3$ als feste Phase.

Eine gewogene Menge Salzsäure verschiedener Stärke, deren Gehalt an ClH genau bestimmt war (als Chlorsilber), wurde mit einem Übermaß von $SbCl_3$ in einem konstanten Wasserbade bei 20° während 4—5 Stunden behandelt, und danach von neuem gewogen. Das Gewicht war unverändert; also war keine Salzsäure entwichen. Ein gewogener Teil der Lösung wurde analysiert.

Da die Salzsäure und das Wasser dasselbe Verhältnis behalten hatten, so konnte dieses als bekannt in Rechnung gebracht werden, und aus dem gefundenen Chlorgehalt, nach Abzug des Chlors der Salzsäure, der Gehalt an $SbCl_3$ auf 100 Mol. H_2O berechnet werden. Auf diese Weise wurde für die Zusammensetzung der Lösungen Tabelle V A erhalten, und als Mittel aus dieser und noch zwei anderen Berechnungsweisen¹ (A, B, C) die folgenden Werte abgeleitet:

¹ Da die Chlorbestimmung als die genaueste betrachtet werden darf, muß diese Berechnung (A) zwei anderen Berechnungsweisen vorgezogen werden. Bei der einen (B) wurde die Zusammensetzung der Lösung abgeleitet

Tabelle V. (MEERBURG.)

A nach der Stärke der Salzsäure		Mittel aus A, B, C	
Mol. HCl	Mol. SbCl ₃	Mol. HCl	Mol. SbCl ₃
0	72.1—72.8		
2.4	73.0	2.4	71.2
6.5	67.5	6.1	69.9
{ 8.4	67.6	{ 8.3	68.2
{ 8.6	66.5	{ 8.2	68.7
9.8	65.0	9.1	68.9
12.2	65.3	11.7	68.1
29.6	54.5	28.7	62.8

Die Kurve ist abgebildet in Fig. V (*DCE*). Die Analysen lassen auch hier keine gröfsere Genauigkeit zu als bis ± 1 —2 Mol. SbCl₃ auf 100 Mol. Wasser. Es ergibt sich jedoch genügend, dafs die Löslichkeit desselben mit der Zunahme an HCl abnimmt von 725 auf 54 Mol., indem die Salzsäure zunimmt von 0 bis 29.6 Mol.¹

§ 9. Nähere Betrachtung der Isotherme bei 20°.

Die Bestimmungen der Lösungen von Tabelle III—V sind auf Fig. V graphisch vorgestellt durch eine Kurve mit vier Zweigen. Sie ist die Isotherme des Systems bei 20°.

aus der bekannten Zusammensetzung der Salzsäure und aus der Bestimmung des Sb-Gehaltes. Bei der anderen (*C*) wurde die Zusammensetzung der Lösung abgeleitet aus den beiden Bestimmungen des Sb- und des Cl-Gehaltes, indem das gefundene Sb als SbCl₃, und das übrige Cl als HCl berechnet wurde; das Wasser ergab sich durch Subtraktion dieser Mengen SbCl₃ und HCl vom Gewicht der analysierten Substanz. Auf diese Weise wurde erhalten auf 100 Mol. H₂O:

A		B		C	
Mol. HCl	Mol. SbCl ₃	Mol. HCl	Mol. SbCl ₃	Mol. HCl	Mol. SbCl ₃
0	72.1—72.8	0	74.1		
2.4	73.0	2.4	71.0	2.3 ^s	71.0
6.5	67.5	6.5	71.8	5.2	70.3
{ 8.4	67.6	{ 8.4	68.6	{ 8.0 ^s	68.3
{ 8.6	66.5	{ 8.6	70.5	{ 7.4	69.0
9.8	65.0	9.8	72.1	7.6 ^s	69.9
12.2	65.3	12.2	70.2	10.6 ^s	68.8
29.6	54.5	29.6	66.9	26.9	64.9

¹ Die letzte Säure hat einen HCl-Gehalt nahe an dem Gehalte der gesättigten wässerigen Lösung von HCl bei 15° (31.2 Mol. auf 100 Mol. Wasser = 39 %). Dieser Punkt konnte auf Fig. V nicht abgebildet werden.

OA ist die Kurve für $Sb_4O_3Cl_2$ als feste Phase.¹ A ist ungefähr der Quadrupelpunkt, wo $SbOCl$ als feste Phase auftritt. AB ist die Kurve für $SbOCl$ als feste Phase; sie steigt erst stark und nähert sich bald einer horizontalen Richtung.

Zunahme von $SbCl_3$	Zunahme von HCl
0.1 bis $8^5 = 8^4$ Mol.	3.6^6 bis $7^5 = 4$ Mol.
8^5 „ 25 = 16^5 „	7.5 „ $\pm 9 = 1^5$ „

Indem also das $SbCl_3$ verdreifacht wird (von 8 auf 25), nimmt die Menge Salzsäure nur wenig zu (von 7^5 auf ± 9), wie die Versuche mit 8, 4, 3 H_2O auf 1 $SbCl_3$ ergaben (Nr. 7—11).²

Von da aus nimmt der Gehalt an $SbCl_3$ noch bis 72 Mol. zu, jedoch die Salzsäure bis ± 4 Mol. ab. Da nun die konzentrierteren Lösungen, welche aus 2, 1.5, 1.38 (gesättigt) Mol. H_2O entstanden sind (Nr. 15—19, wahrscheinlich auch Nr. 12—14), worin nicht die feste Phase $SbOCl$, sondern die neue Phase X abgesetzt ist, so muß ein Quadrupelpunkt B bestehen in der Nachbarschaft des Punktes, der einer Lösung von 25 Mol. $SbCl_3$ und ± 9 Mol. HCl entspricht, und muß die neue Phase in B auftreten. Wenn also bei dieser Lösung mehr $SbCl_3$ gebracht wird, so bewirkt dieses, daß die anwesende feste Phase $SbOCl$ sich mit etwas Salzsäure aus der Lösung verbindet und der Salzsäuregehalt also vermindert, der $SbCl_3$ -Gehalt vermehrt wird. Lösungen, die von Anfang an weniger Salzsäure enthalten, können mehr $SbCl_3$ lösen. Geht man von einer gesättigten Lösung aus (Punkt D), so setzt diese nach Verlauf einiger Zeit die Phase X ab; es entsteht also etwas Salzsäure und $SbOCl$; aus diesem $SbOCl$ und etwas $SbCl_3$ der Lösung bildet sich eine kleine Menge von X als feste Phase; die restierende Lösung entspricht dann einem Punkte der Kurve BC .

Es läßt sich jetzt gut erklären, daß die früheren Untersucher (wie DITTE) gemeint haben, daß das $SbCl_3$ sich unzersetzt löste in einer Säure, die eine gewisse Konzentration besaß, und diese die Grenzstärke benannten. DITTE gab dafür eine Stärke an von ungefähr

¹ Diese ist von LE CHATELIER bei 15° bestimmt; jedoch bei diesen verdünnten Lösungen macht eine Differenz von 5° wenig aus. Überdies sind die Werte von $SbCl_3$ auf der Kurve OA zu gering, um in Fig. 4 angegeben zu werden. Die Versuche von LE CHATELIER Nr. 4, 5 und 6 haben wohl einen etwas zu geringen Chlorgehalt; auch diese sind bei 15° gemacht.

² Über die Versuche Nr. 7'' und Nr. 10, siehe die Bemerkung 3 auf Seite 302.

8 Mol. HCl auf 100 Mol. H₂O (S. 282), und diese liegt in der Nähe von Nr. 8, wo die Kurve fast horizontal verläuft.

Obleich es sicher steht, dafs, wenn der Gehalt ± 25 Mol. SbCl₃ erreicht ist: 1. bei einer weiteren Steigung das Gleichgewicht erheischt, dafs die Salzsäure von ± 9 bis ± 4 abnimmt; 2. dafs die Kurve in einem Quadrupelpunkt *C* endet, wo SbCl₃ als feste Phase auftritt, so ist doch der Lauf der Kurve *BC* schwerlich genau anzugeben. Ich habe dieselbe darum schematisch punktiert. Die Analysen 15—19 zeigten zu grofse Schwankungen, welche bei so stark konzentrierten Lösungen sich erklären lassen, da Fehler von 1—2 Mol. möglich sind. (Siehe S. 285.) Doch brauchen die Abweichungen nicht allein den Analysefehlern zugeschrieben zu werden; die langsame Einstellung des stabilsten Gleichgewichtes erhöht die Unsicherheit der erhaltenen Zahlen.

Nach den Analysen von *X* (S. 293) ist dafür keine konstante Zusammensetzung gefunden, und bleibt es vorläufig unsicher, ob nur eine oder zwei Verbindungen von SbOCl und SbCl₃ bestehen. Besteht nur eine, dann ist beim Versuch 15 oder beim Versuch 19 noch kein Gleichgewicht erhalten.¹ Bestehen zwei Verbindungen, dann mufs noch ein Quadrupelpunkt bestehen zwischen *B* und *C*. Sind Mischkrystalle möglich, dann mufs eine kontinuierlich veränderliche Lösung mit einer kontinuierlich veränderlichen festen Phase Gleichgewicht herstellen.

Die Kurve *BC* mufs enden in einen Quadrupelpunkt, wo neben *X* das SbCl₃ als feste Phase auftritt, und wo die Kurve *BC* die Kurve *DE* schneidet, welche letztere die Lösungen vorstellt, welche mit der festen Phase SbCl₃ Gleichgewicht machen. Sie ist auf Fig. V nach den Bestimmungen der Tabelle IV konstruiert.

Die Analyse Nr. 20 mufs der Lösung in *C* entsprechen, denn bei diesem Versuch ist die gesättigte Lösung von SbCl₃ mit SbOCl und SbCl₃ im Übermafs eine lange Zeit in Berührung gelassen, so dafs SbOCl ganz in *X* übergegangen und noch festes SbCl₃ sichtbar übriggeblieben war. Beim Versuch Nr. 20' ist noch eine Menge SbCl₃ zugesetzt. Die Analysen lehren, dafs in diesem Quadrupelpunkte *C* die Lösungen ± 68 —69 Mol. SbCl₃, und dafs in der Nähe desselben die Lösungen fast ebenso stark sind. Die Genauigkeit der Analysen ist wieder nicht grofs genug, um den Quadrupelpunkt

¹ Obleich unter dem Mikroskop nur eine Art Krystalle zu sehen war, in beiden Fällen von derselben Form *X*.

C scharf zu bestimmen. Jedoch die Kurve *CDE* weist an, daß er ungefähr bei 69 Mol. SbCl_3 und ± 4 Mol. HCl liegen muß, wie sich aus der folgenden Betrachtung ergibt.

Die Kurve *CDE*, wo SbCl_3 die feste Phase ist, zeigt, daß die Löslichkeit von SbCl_3 in verdünnter Salzsäure abnimmt, wenn das HCl zunimmt; zuerst wenig, und wenn die Säure stark wird, mehr:

	Mol. HCl	Mol. SbCl_3
Auf 100 Mol. H_2O	0—11	72 ⁵ —66
	11—30	66 —54

Nun enthält die Lösung mit:

2.4 Mol. HCl	± 71 Mol. SbCl_3
6.5 „ „	$\pm 68^5$ „ „
8.4 „ „	± 67 „ „

Also muß auch der Quadrupelpunkt auf der Kurve *DCE* ungefähr in *C* liegen, wo die Lösung ± 69 Mol. SbCl_3 und ± 4 Mol. HCl enthält. In der Nähe von *C* nahen sich die beiden Kurven so sehr, daß die Analysen Nr. 18', 18'', 19 und 19' für die graphische Vorstellung in dieser Strecke fast unbrauchbar sind.

Weil die gesättigte wässrige Lösung von SbCl_3 bei 20° (Punkt *D*) weniger stabil ist als die Lösungen der Kurve *CB*, und mit der Zeit in eine derselben übergeht unter Absetzung von *X*, so darf man stellen, daß der Teil der Kurve *DC* labil ist gegenüber der Kurve *CB*, und erst der Teil *CE* stabil ist.

Die lange Zeit, welche die gesättigte Lösung braucht, um Gleichgewicht mit SbOCl zu erreichen, läßt vorhersehen, daß es noch viel länger dauern wird, ehe eine Lösung, die Salzsäure enthält (irgend zwischen *D* und *C*), dieses Gleichgewicht erreichen würde, und ehe man davon sicher ist. Dies und die Ungenauigkeit, welche der geringe Wassergehalt in den so konzentrierten Lösungen der Kurven *BC* und *DCE* in der Nähe von *C* notwendig zur Folge hat, sind Ursache, daß es beschwerlich ist, in der Nähe von *C* schärfere Resultate zu bekommen.

§ 10. Zusammenfassung.

Durch die Einwirkung von Wasser auf Antimontrichlorür entsteht nicht allein, in Abhängigkeit der Menge Wasser $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ und SbOCl , sondern auch eine krystallinische Verbindung von SbCl_3

mit SbOCl aus Lösungen, die konzentrierter sind als von ± 25 — 30 Mol. SbCl_3 auf 100 Mol. Wasser.

Die Bildungsgeschwindigkeit dieser Oxychlorüre hängt von der Verdünnung und der Temperatur ab, so daß gesättigte Lösungen klar sind und erst, bei gewöhnlicher Temperatur, nach einigen Wochen Oxychlorür absetzen.

Die Löslichkeit von SbCl_3 in Wasser nimmt zu mit der Temperatur, bis sie beim Schmelzpunkt unendlich groß wird. (Fig. VI.)

Die Löslichkeit von SbCl_3 in verdünnter Salzsäure nimmt ab, wenn SbCl_3 feste Phase ist, mit der Zunahme an Chlorwasserstoff; sie nimmt dagegen zu, wenn SbOCl oder $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ feste Phase ist.

Die Isotherme des Systems [SbCl_3 , HCl , H_2O] bei 20° besteht aus vier Zweigen mit: $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, SbOCl , der Verbindung von SbOCl mit SbCl_3 , und SbCl_3 als feste Phase. Sie hat drei Quadrupelpunkte und einen Tripelpunkt; sie ist abgebildet in Fig. V. Die Kurve DCE hat einen labileren Teil DC und einen stabileren Teil CE .

Abbildungen.

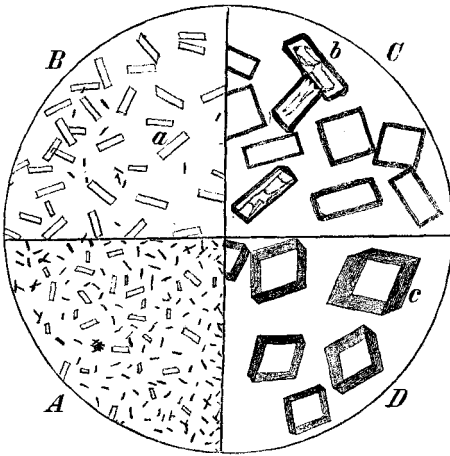


Fig. I.

$a \pm 0.1 \text{ mm}$
 $b \pm 1 \text{ mm}$
 $c 0.6-0.8 \text{ mm}$

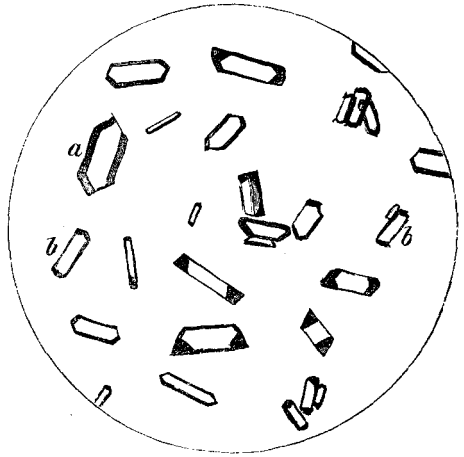


Fig. II.

a Länge 0.4 mm

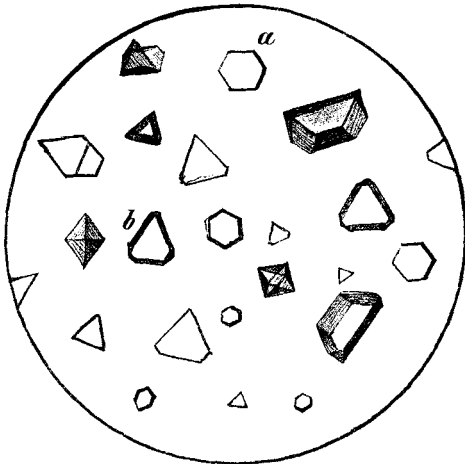


Fig. III.

Diameter $a = 0.25 \text{ mm}$
 Diameter $b = 0.20 \text{ mm}$

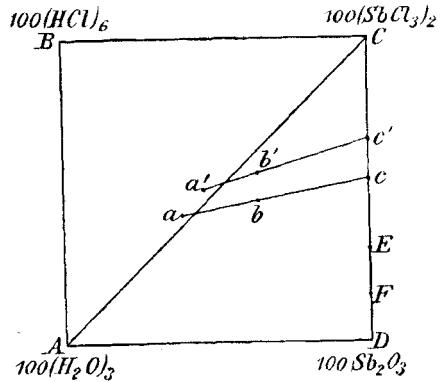


Fig. IV.

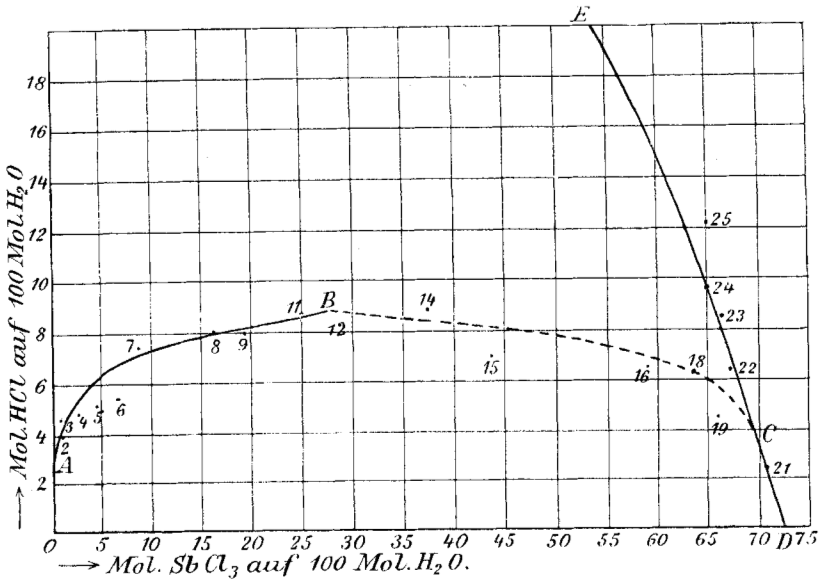


Fig. V.

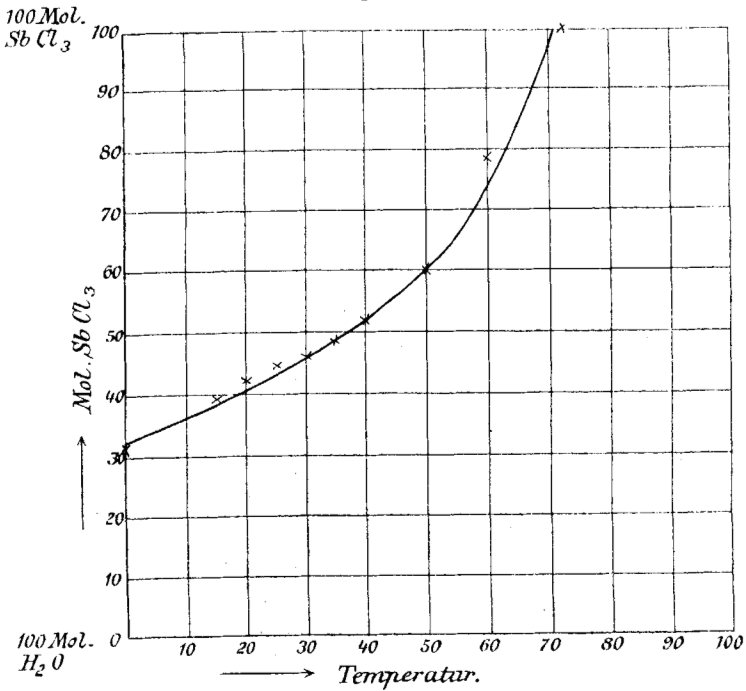


Fig. VI.

Leiden, Anorg. Labor. der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. November 1902.