

gemacht und mit der berechneten Menge Phenylhydrazin versetzt. Nach einiger Zeit schieden sich Blättchen ab (Einstellen in Eis), die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol unter kurz vorherigem Sintern bei 156.5° schmolzen.

0.1000 g Sbst.: 0.2555 g CO₂, 0.0602 g H₂O.

C₇H₅N₂ (120.08). Ber. C 69.96, H 6.72.

Gef. • 69.68, • 6.74.

Walker¹⁾ gibt für Methylen-phenylhydrazin (α -Derivat), das er sich aus Formaldehyd und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung bereitet hatte und nach dem Umlösen aus Benzol in perlmutterglänzenden Blättchen erhielt, den Schmp. 146—155° an. Einen solch unscharfen Schmelzpunkt haben wir nicht beobachtet. Vergl. H. und A. Euler, B. **39**, 50 [1906].

248. Otto Ruff: Antimonpentachlorid und Jod.

(Bearbeitet mit den HHrn. J. Zedner und Leopold Hecht.)

[Aus dem Anorganischen und Elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 18. November 1915.)

Gelegentlich einer Untersuchung der Verbindungen des Antimonpentafluorids mit Antimonpentachlorid²⁾ haben wir darauf hingewiesen, daß die negative Affinität von Antimonpentafluorid und Antimonpentachlorid ähnlich verschieden ist, wie diejenige von Fluor und Brom oder von Chlor und Jod, und daß die Größe dieser Affinität beim Antimonpentafluorid etwa zwischen derjenigen des Fluors und Chlors, beim Antimonpentachlorid nahe derjenigen des Broms liege. Wir hatten daselbst auch angegeben, daß das Antimonpentachlorid im Gegensatz zum Fluorid zwar nicht mehr mit Brom, wohl aber mit Jod reagiere und mit dem letzteren zunächst eine wenig beständige Verbindung bilde; aus dieser Verbindung gehen dann unter Rückbildung von Antimonpentachlorid ein Antimonpentachlorid-Jodchlorid etwa der Zusammensetzung SbCl₅, 3 J Cl, und ein unbeständiges Antimonchlorojodid bzw. Antimontrichlorid und Chlorjod hervor. Einen ausführlicheren Bericht über diese Reaktionen hatten wir in Aussicht gestellt.

Das Studium der Reaktion zwischen Antimonpentachlorid und Jod ist von uns inzwischen mehrfach wieder in Angriff genommen

¹⁾ Soc. **69**, 1282.

²⁾ B. **42**, 4021 [1909].

worden; wir konnten es trotzdem nicht zu dem Ende führen, welches uns für den ausführlicheren Bericht als wünschenswert vorgeschwebt hatte; denn das Chlorjod und Antimonpentachlorid wirkten mit der Zeit so heftig auf unsere Atmungsorgane, daß wir die Arbeit unterbrechen mußten. So konnten wir zwar den Nachweis erbringen, daß das Jod (unserer Mitteilung entsprechend) unter Bildung von Chlorjod eine Reduktion des Antimonpentachlorids veranlaßt, welche bei geeignet gewählter Konzentration zur Abscheidung von Antimontrichlorid führt, auch daß das Chlorjod mit dem Antimonpentachlorid zu Doppelverbindungen der Form $\text{SbCl}_3 \cdot 2\text{JCl}$ bis $\text{SbCl}_3 \cdot 3\text{JCl}$ zusammentritt; und daß diese Verbindungen wegen ihrer geringen Löslichkeit in Antimonpentachlorid und Chlorjod fast in demselben Maße ausgeschieden werden, als Chlorjod gebildet wird. Wir mußten es aber dahingestellt sein lassen, ob die von uns angenommene erste Anlagerungsverbindung von Antimonpentachlorid und Jod wirklich entsteht oder nicht; dahingestellt auch, ob aus dieser Verbindung das Antimontrichlorid und Chlorjod direkt oder erst über ein Antimonchlorojodid weg gebildet werden.

Nun hat Hr. E. Moles in der Zeitschrift für Phys. Chemie **90**, 70 gelegentlich einer Untersuchung über »Antimonpentachlorid als Lösungsmittel« weitere Beiträge zu der von uns behandelten Aufgabe gebracht. Diese ergänzen unsere Versuche in wertvoller Weise vor allem insofern, als sie zeigen, daß weitere Bemühungen, die von uns angenommene erste Stufe der Reaktion zu fassen, ziemlich aussichtslos sind.

Hr. Moles hat die Molekulargröße von Jod, Monochlorjod und Trichlorjod nach dem Verfahren der Gefrierpunktserniedrigung in Antimonpentachlorid-Lösung untersucht. Die Löslichkeit dieser Stoffe in Antimonpentachlorid ist nur gering. Hr. Moles fand für Jod eine Molekulargröße von etwa 92, für Monochlorjod 179.5 und für Trichlorjod etwa 160; im ersten Fall also nur etwa $\frac{2}{3}$ des Atomgewichts des Jods, im zweiten Fall etwas mehr als das Molekulargewicht des Monochlorjods ($\text{JCl} = 162.5$) und im dritten Fall wiederum nur $\frac{2}{3}$ des theoretischen Molekularwertes ($\text{JCl}_3 = 233.5$). Der abnorme Molekularwert für Trichlorjod findet in der von Hrn. Moles angenommenen Dissoziation $\text{JCl}_3 = \text{JCl} + \text{Cl}_2$, derjenige für Jod in der von uns festgestellten Reaktion zwischen Jod und Antimonpentachlorid eine befriedigende Erklärung. In Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen stellte Hr. Moles fest, daß sich aus Jod und Antimonpentachlorid in geeigneter Konzentration Chlorjod und Antimontrichlorid bilden. Hr. Moles hat deshalb seine Werte für die Gefrierpunktserniedrigung von Antimonpentachlorid durch Jod für eine solche durch Chlorjod und Antimontrichlorid umgerechnet und nun in Übereinstimmung mit

denen für die Reaktion: $\text{SbCl}_5 + \text{J}_2 = 2\text{JCl} + \text{SbCl}_3$ gefunden¹⁾. In verdünnten Lösungen wird der Verlauf der Reaktion durch diese Gleichung somit befriedigend dargestellt.

Anders ist es bei konzentrierteren Lösungen. Die in solchen auftretenden, großen, schwarzen Krystalle, welche wir als eine Verbindung, etwa der Form $\text{SbCl}_5, 3\text{JCl}$, bezeichneten, hält Hr. Moles für eine wahrscheinlich isomorphe Mischung von SbCl_5 und JCl . Seine Analysenzahlen ergeben keinerlei einfaches stöchiometrisches Verhältnis zwischen Antimon, Chlor und Jod, sondern bewegen sich zwischen $\text{SbCl}_{7.3}\text{J}_{2.5}$ und $\text{SbCl}_{6.9}\text{J}_{2.0}$.

Sieht man von dem letzterwähnten Widerspruch mit unserer Mitteilung ab, so finden sich die übrigen Angaben, welche Hr. Moles in verschiedenen Punkten noch brieflich ergänzt hat, doch in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen, welche dieser Mitteilung zugrunde gelegen haben, und über welche wir nun im Nachstehenden ausführlicher berichten wollen.

In zwei Versuchsreihen haben wir uns bemüht, die Reaktion zwischen Antimonpentachlorid und Jod aufzuklären. Einmal bearbeiteten wir die Reaktion rein präparativ, indem wir uns bemühten, durch Wahl verschiedener Konzentrationen und Temperaturen deren einzelne Produkte zu isolieren; zum anderen untersuchten wir das Temperatur-Konzentrations-Diagramm der Antimonpentachlorid-Monochlorjod-Mischungen.

Antimonpentachlorid und Jod.

Festes Jod reagiert mit Antimonpentachlorid bei Zimmertemperatur ziemlich langsam und unvollständig, sofern man es nicht als feines Pulver verwendet und das Absetzen durch Umrühren verhindert. Geschieht letzteres, so tritt nach dem Mischen der beiden Stoffe alsbald eine Reaktion ein, welche von lebhafter Erwärmung begleitet ist. Man beobachtet z. B. beim Mischen von 10 g Antimonpentachlorid und 4.3 g Jod (1 SbCl_5 : 1 J) im Reagensglas eine maximale Temperaturerhöhung um etwa 15°. Größere Mengen Jod scheinen die Wärmetönung nicht mehr wesentlich zu erhöhen, kleinere verringern sie. Ein Gemisch der genannten Zusammensetzung wird während des Umrührens breiartig und im Verlaufe von 1—2 Stunden fest. An Stelle der Jodkrystalle treten glänzend blauschwarze Prismen; daneben erscheinen kleine farblose Kryställchen, welche durch Waschen mit Tetrachlorkohlenstoff von den dunkeln Krystallen befreit und als Antimontrichlorid identifiziert werden können.

¹⁾ Laut brieflicher Mitteilung.

Die Abscheidung des Antimontrichlorids unterbleibt bei Zimmertemperatur, wenn man weniger als etwa 1.5 g Jod auf 10 g Antimonpentachlorid verwendet, diejenige der dunkeln Prismen bei weniger als etwa 0.15 g Jod auf 10 g Antimonpentachlorid. Wir haben versucht, die blauschwarzen Prismen durch Aufstreichen auf gut getrocknete Ziegelsteine zu reinigen und zur Analyse zu bringen, hierbei aber ziemlich schwankende Zahlen erhalten. Die Zahlen ließen darauf schließen, daß die Reinigung der Krystalle von der Mutterlauge auf diesem Wege nicht befriedigend erreicht werden konnte.

Einen besseren Erfolg hatten wir bei dem Versuch, die Krystalle durch Sublimation zu reinigen: Wir erwärmten das Reaktionsprodukt aus 10 g Antimonpentachlorid und 4.3 g Jod in einem Fraktionskölbchen mit etwas erweitertem, etwa 30 cm langem Abzugsrohr, an das sich eine in einer Kältemischung befindliche Vorlage anschloß, auf etwa 30—35° und unter einem Druck von etwa 15 mm. Es setzten sich im Verlaufe einiger Stunden im Abzugsrohr vor allem die blauschwarzen Krystalle ab, während sich in der gekühlten Vorlage neben ähnlichen Krystallen etwas Monochlorjod verdichtete. Ein gelber Anflug von Trichlorjod zeigte sich sowohl am Ende des Ansatzrohres, als auch im oberen Teil der gekühlten Vorlage. Im Rückstand hinterblieb eine braunrote, von farblosen Krystallen durchsetzte, bei Zimmertemperatur aber allmählich vollständig erstarrende Flüssigkeit.

Da die blauschwarzen Krystalle am Anfang und Ende des Rohres einen verschiedenen Grad von Reinheit zeigten, wurde der Inhalt dieses Rohres in zwei getrennten Teilen analysiert.

Der schwerer flüchtige, dem Destillationsgefäß zunächst liegende Teil der Krystalle erschien unter dem Mikroskop einheitlich; die Analysenzahlen führten zu der Formel $\text{SbCl}_5, 2\text{JCl}$.

1.3139 g Subst. ergaben 5. 0.0711 g Sb_2S_3 und 10. 0.3106 g $\text{AgJ} + \text{AgCl}$ — nach der Verwandlung des Jodsilbers in Chlorsilber 10. 0.2733 g AgCl und somit 10. 0.0958 g AgJ und 10. 0.2148 g AgCl .

$\text{SbCl}_5, \text{J}_2$. Ber. Sb 19.2, Cl 40.0, J 40.8.

Gef. » 19.3, » 40.4, » 39.4.

Die Analyse geschah so, daß das mit Substanz gewogene Rohr unter Wasser geöffnet wurde, worauf dann von der entstandenen Lösung aliquote Teile zur Antimon- bzw. Halogenbestimmung verwendet wurden. Zur Antimonbestimmung wurde die Lösung, die durch freies Jod gefärbt war, bis eben zur Entfärbung mit Schwefeldioxyd-Wasser versetzt und das Antimon dann in üblicher Weise als Sb_2S_3 abgeschieden und gewogen. Zur Halogenbestimmung wurde die Lösung gleichfalls zunächst mit Schwefeldioxyd-

Wasser entfärbt, das gesamte Halogen dann mit Silbernitrat-Lösung gefällt, mit Salpetersäure gewaschen und nach Treadwell¹⁾ weiter behandelt.

In dem dem Destillationsgefäß ferner liegenden Teil des Rohres zeigten sich unter dem Mikroskop neben den blauschwarzen Krystallen auch noch winzige, gelb gefärbte Tröpfchen und nach dem Ende zu selbst einzelne Kryställchen von Trichlorjod. Die Analyse dieses Teiles des Rohrinhalts führte zu folgenden Werten:

0.5790 g Sbst. ergaben 2,5. 0.0466 g Sb_2S_3 und 2,5. 0.5864 g ($\text{AgJ} + \text{AgCl}$); daraus 2,5. 0.5229 g AgCl , somit 2,5. 0.1636 g AgJ und 2,5. 0.4233 g AgCl , entsprechend 14.4% Sb; 38.1% J und 45.2% Cl. Zur Gesamtsumme fehlten 2.3%.

Aus der Analyse berechnete sich die Formel $\text{SbCl}_3\text{J}_{2.5}$, d. h. die Substanz bestand, wenn Antimonpentachlorid und Trichlorjod neben SbCl_3 , 2JCl als deren Bestandteil angenommen werden durften: aus 36.1% SbCl_3 , 2JCl , 18.7% SbCl_3 und 43.4% JCl_2 (?).

Die Analyse des Destillationsrückstandes ergab, daß dieser 44% Sb in dreiwertiger Form (zum größeren Teil wohl als SbCl_3), 56% in fünfwertiger Form enthielt.

1.7656 g Sbst. verbrauchten bei der Titration mit Jodlösung nach Zugabe von NaHCO_3 49.13 $\frac{1}{10}$ -Jodlösung, entsprechend 16.7% Sb^{III} .

1.663 g Sbst. ergaben $\frac{3}{2}$ 0.3534 g Sb_2S_3 und 5. 0.6862 g $\text{AgJ} + \text{AgCl}$; daraus 5. 0.6388 g AgCl und somit 5. 0.1218 g AgJ und 5. 0.5644 g AgCl . Es berechnen sich also: 19.8% J, 42.0% Cl und 37.9% Sb, etwa entsprechend der Formel: 0.139 Mol. $\text{Sb}^{III}\text{Cl}_3 + 0.177 \text{Sb}^{V}\text{Cl}_{4.22}$, $\text{J}_{0.88}$.

Der Rückstand läßt sich noch weiter zersetzen, wenn er unter einem Druck von 20 mm auf höhere Temperatur als etwa 60° erhitzt wird — es destilliert dann noch mehr Chlorjod neben den Chlorjodverbindungen ab und schließlich hinterbleibt fast reines Antimontrichlorid. Zur Erklärung der geringen Flüchtigkeit des Chlorjods aus diesem Rückstand dürfte die Annahme einer starken Siedepunkterhöhung des Monochlorjods durch das Antimontrichlorid kaum ausreichen; es erscheint uns wahrscheinlicher, daß das Monochlorjod in dem Rückstand in irgend einer Form an das Antimontrichlorid gebunden ist. Welcher Art die Verbindung ist, müßte erst noch in einer besonderen Versuchsreihe, etwa durch Aufnahme eines t-c-Diagramms der SbCl_3 , JCl -Mischungen, festgestellt werden. Wir haben von dieser Verbindung in unserer ersten Mitteilung als einem Antimonchlorojodid gesprochen.

Verwendet man größere Mengen Jod als 1 Grammatom auf 1 Mol. SbCl_3 , z. B. 2 Grammatome (10 g SbCl_3 : 8.6 g J), so geht die Reduktion des SbCl_3 weiter; es entsteht mehr Antimontrichlorid und Chlorjod und weniger von den blauschwarzen Krystallen. Das Chlorjod wurde

¹⁾ Quant Analyse, 2. Aufl., S. 221.

bei diesen Versuchen gesammelt, durch seinen Schmelzpunkt von etwa 25° als solches festgestellt und analysiert.

0.1981 g Subst. ergaben 0.4666 g AgJ + AgCl; daraus wurden erhalten: 0.3569 g AgCl, somit 0.2833 g AgJ und 0.1833 g AgCl.

JCl. Ber. J 78.2, Cl 21.8.

Gef. ≈ 77.3 , ≈ 22.9 .

Das Monochlorjod enthielt dieser Analyse zufolge auch noch etwas Trichlorjod.

Die Analyse der blauschwarzen Krystalle aber ergab, nachdem diese bei 35° unter 15 mm Druck umsublimiert worden waren, nun nicht mehr die Formel SbCl_5 , 2JCl , sondern SbCl_5 , 3JCl .

1.0095 g Subst. ergaben 2. 0.1094 g Sb_2S_3 und 10. 0.2386 g AgJ + AgCl, bzw. daraus 10. 0.2037 g AgCl sowie 10. 0.0896 g AgJ und 10. 0.1490 g AgCl.

SbCl_5 , 3JCl . Ber. J 48.5, Cl 36.2, Sb 15.3.

Gef. ≈ 48.0 , ≈ 36.5 , ≈ 15.6 .

Im Rückstand hinterblieb bei diesen Versuchen schon bei 60° fast nur Antimontrichlorid.

1.2387 g Subst. ergaben 0.6004 g Sb und 0.2277 g AgCl neben 0.1372 g AgJ entsprechend Sb: (Cl + J) 1:3,3. (48.5% Sb, 45.5% Cl, 5.9% J).

Zu ähnlichem Ergebnis bezüglich der Wertigkeit führte auch die Titration mit Jodlösung nach Zugabe von Natriumbicarbonat.

In Anbetracht der Schwierigkeiten, die Chlorjodverbindungen des Antimonpentachlorids rein zu erhalten und zu analysieren, erschien es uns für deren Sicherstellung nötig, das Temperatur-Konzentrations-Diagramm der Antimonpentachlorid-Chlorjod-Mischungen aufzusuchen.

Antimonpentachlorid und Chlorjod.

Das Monochlorjod wurde aus reinem Trichlorjod und Jod, das nötige Trichlorjod aus Jod und flüssigem Chlor hergestellt. Das Antimonpentachlorid wurde in der früher beschriebenen Weise gewonnen¹⁾.

Aus Antimonpentachlorid und Chlorjod wurden eine Reihe von Mischungen im Mol.-Verhältnis 1:0.5 bis 1:10 (s. d. beistehende Tabelle) hergestellt und an diesen Mischungen wurden dann mit Hilfe des Kurnakowschen Registrierapparates²⁾ in jedem einzelnen Fall wenigstens zwei Schmelz- und Erstarrungskurven aufgenommen. Natürlich wurde dabei darauf geachtet, daß während der Versuche zu den einzelnen Mischungen keine Luftfeuchtigkeit hinzutrat. Um während der Aufnahme der Kurven trotzdem rühren zu können, bedienten wir uns des von Beckmann beschriebenen Rührers³⁾, welcher mit Hilfe eines

¹⁾ B. 42, 4026 [1903].

²⁾ Z. 36, 841 [1904].

³⁾ Ph. Ch. 44, 174 [1903].

Elektromagneten in Bewegung gehalten wird. Die Versuchsdaten (s. d. Tabelle) haben wir zur Zeichnung des Kurvenzuges auf der beistehenden Tafel verwendet. Der Verlauf der Kurve für die Punkte beginnender Erstarrung und die Änderung der Krystallisationszeiten mit der Zusammensetzung der Schmelzen erlauben den Schluß, daß zwischen Antimonpentachlorid und Chlorjod mindestens zwei Verbindungen bestehen, deren Zusammensetzung den Formeln $\text{SbCl}_5 \cdot 2\text{JCl}$ und $\text{SbCl}_5 \cdot 3\text{JCl}$ entspricht. Die beiden Verbindungen bilden eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen und sind sowohl in Antimonpentachlorid als auch in Chlorjod nur in geringem Betrage löslich.

Mit diesen Schlüssen stehen auch die rein qualitativen Beobachtungen der Untersuchung im Einklang. Von der Mischung $\text{SbCl}_5 \cdot \text{JCl}$ ist ein Teil bei Zimmertemperatur flüssig; zwischen $\text{SbCl}_5 \cdot 2\text{JCl}$ und $\text{SbCl}_5 \cdot 3\text{JCl}$ ist bei Zimmertemperatur alles fest und von $\text{SbCl}_5 \cdot 4\text{JCl}$ an bleibt bei Zimmertemperatur wieder ein Teil flüssig. Im Schmelzfluß sind die Verbindungen ziemlich weitgehend dissoziiert. Die rasche Abkühlung kann deshalb leicht zu unvollkommenen Gleichgewichten führen; dem Umstand, daß wir bei $\text{SbCl}_5 \cdot 2\text{JCl}$ und $\text{SbCl}_5 \cdot 3\text{JCl}$ je einmal eine zweite Krystallisation bei -1.5° bzw. 2.5° beobachtet haben, darf darum keine zu große Bedeutung beigemessen werden.

So zeigt denn das Diagramm, daß die im ersten Teil dieser Arbeit erhaltenen und analysierten blauschwarzen Krystalle tatsächlich Antimonpentachlorid-Chlorjod-Verbindungen sind, und daß es möglich ist, durch Einhalten bestimmter Bedingungen die reinen Verbindungen $\text{SbCl}_5 \cdot 2\text{JCl}$ oder $\text{SbCl}_5 \cdot 3\text{JCl}$ zu gewinnen.

Die Eigenschaften der Chlorjod-Verbindungen. Die beiden Antimonpentachlorid-Chlorjod-Verbindungen krystallisieren in derben Prismen oder Nadeln und sind im auffallenden Licht blauschwarz oder dunkelviolet, dem Jod ähnlich gefärbt, im durchfallenden rotorange; sie unterscheiden sich krystallographisch so wenig von einander, daß eine leichte Verschiedenheit mit bloßem Auge nur dann festzustellen ist, wenn man sie neben einander betrachten kann. Sie schmelzen beide bei etwa $62-63^\circ$ und geben bei stärkerem Erhitzen einen Dampf, der mehr Chlorjod als Antimonpentachlorid enthält. Dieser Zerfall der Verbindungen in ihre Bestandteile macht sich beim Umsublimieren von $\text{SbCl}_5 \cdot 3\text{JCl}$ auch schon unter vermindertem Druck bemerkbar.

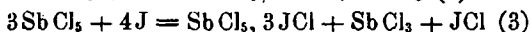
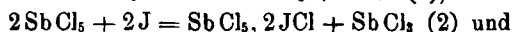
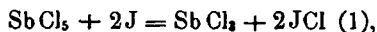
Die Verbindungen sind außerordentlich empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit, welche sie in kürzester Zeit zerfließen macht, und rauchen an der Luft. Sie lösen sich leicht und vollständig in kaltem Wasser, in Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform, schwerer in Antimonpentachlorid und Monochlorjod.

Die Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform sind braun, diejenigen in Wasser haben die Farbe jodhaltiger Jodwasserstoffsäure.

In der nur wenig Substanz gelöst haltenden Antimonpentachlorid-Lösung sind die Verbindungen, wie die Molekulargewichtsbestimmungen des Hrn. Moles beweisen, weitgehend dissoziiert, und ähnliches wird auch für die Chloroform- und Tetrachlorkohlenstoff-Lösungen angenommen werden dürfen.

Ergebnis.

Der Anfang und das Ende der Reaktion zwischen Antimonpentachlorid und Jod werden somit am besten durch die drei Gleichungen:



verbunden. Für Antimonpentachlorid-Lösungen mit weniger als etwa 1.5 % Jod gilt die erste Gleichung. Größere Jodmengen veranlassen die Ausscheidung von Monochlorjod-Verbindungen des Antimonpentachlorids der zweiten und dritten Gleichung entsprechend. Die Chlorjod-Verbindungen lassen sich gewinnen und als solche kennzeichnen. Sie sind in Antimonpentachlorid schwer löslich und in solcher Lösung, wie auch im Schmelzfluß stark dissoziiert. Neben Monochlorjod bildet sich auch etwas Trichlorjod, neben Antimontrichlorid auch noch etwas Antimontrijodid bzw. eine Mischung beider. Außerdem scheint, wenigstens in den Schmelzen, neben dem Antimontrichlorid auch noch ein Antimonchlorojodid zu bestehen, welches sich vom fünfwertigen Antimon herleitet. Die Gleichungen stellen deshalb nicht stöchiometrisch zu verwirklichende Verhältnisse dar, sondern verleihen nur dem Gedanken Ausdruck, daß es von dem gegenseitigen Verhältnis zwischen Jod und Antimonpentachlorid abhängt, ob mehr von der einen oder der anderen Chlorjod-Verbindung, mehr oder weniger freies Chlorjod entsteht.

Die Bildung einer Jodverbindung des Antimonpentachlorids, etwa der Form SbCl_5J , welche man entsprechend derjenigen von SbF_5J als erstes Ergebnis der Wirkung beider Stoffe auf einander wohl wird annehmen dürfen, hat sich nicht nachweisen lassen. Die Molekulargewichtsbestimmungen des Hrn. Moles zeigen, daß die Lösung von Jod in Antimonpentachlorid keine Verringerung, sondern eine Erhöhung der Molekelzahl zur Folge hat und beweisen, daß die zunächst möglicherweise auftretende additionelle Verbindung der Form SbCl_5J außerordentlich rasch zu Antimontrichlorid und Chlorjod umgelagert wird, und deshalb niemals größere Konzentration erreichen kann.

Tabelle.

	I. Krystallisation				II. Krystallisation		
	Anfang °C	Ende etwa °C	Dauer für 40 g in mm	beendetes Schmelzen etwa °C	Anfang °C	Ende °C	Dauer für 40 g in mm
SbCl ₃ rein	2.8	0.5	42	3.8	—	—	—
JCl rein	25	20	38	18	—	—	—
0.5JCl:1SbCl ₃	51	40	5	51	2.5	0.5	39
1JCl:1SbCl ₃	58	45	15	59	2.0	0	19
2JCl:1SbCl ₃	62	52	19	63	einmal beobacht. —1.5	—	nicht be- stimmbar
2.5JCl:1SbCl ₃	62	56	23	63	—	—	—
3JCl:1SbCl ₃	63	56	22	—	in 3 Versuchsreihen nur ein- mal ein Haltepunkt bei -2.5	—	—
4JCl:1SbCl ₃	62	56	22	63	—	—	—
5JCl:1SbCl ₃	61.5	46	19	61	etwa 13	—	nicht be- stimmbar
6JCl:1SbCl ₃	61	46	18	63	Haltepunkt 21	18	18
10JCl:1SbCl ₃	59	—	11	56	»	24	27

¹⁾ Nach Moles wird die Sättigung von Antimon-
pentachlorid mit Chlorjod bei Zimmertemperatur mit
1.776% JCl entspr. 3.06 Mol.-Proz. JCl erreicht. Der
Gefrierpunkt einer solchen Lösung liegt bei +1.1° C.

