

einem Elektronenpaar in eine Sextett-Elektronenschale des Kohlenstoff-Atoms eintritt, wodurch die Ladung der Kohlenstoff-Atome gerade eine umgekehrte wird. Dies würde etwa einer Molekülverbindung entsprechen. Eine Entscheidung dieser Frage läßt sich natürlich zur Zeit nicht treffen. Wir hoffen, durch das Studium der Molekülverbindungen darüber weitere Kenntnisse zu gewinnen.

Versetzt man eine nahezu gesättigte Lösung von Perylen in Benzol mit einem Überschuß an Jod, so krystallisieren beim Erkalten schwarze, metallisch glänzende Nadeln aus. Sie werden abfiltriert, schnell mit etwas Benzol gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Verbindung sintert im zugeschmolzenen Rohr bei etwa 170° und schmilzt unvollkommen bei 190° , ohne jedoch bis 300° durchgeschmolzen zu sein. An der Luft verliert sie nach mehreren Stunden das Jod. Perylen-trijodid ist dem Perylen-tribromid an die Seite zu stellen, nur ist das Jod weniger fest als das Brom gebunden, so daß sich mit Thiosulfat alle drei Atome Jod herausholen lassen. Zu diesem Zweck wurde das Perylen-trijodid in wenig Benzol gelöst mit einer wäßrigen Lösung von Jodkalium überschichtet⁷⁾ und mit $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösg. mit Stärke-Kleister als Indicator titriert.

0.1266 g Sbst. verbrauchen 6.15 ccm $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg., entspr. 3.05 At. J. —
0.1266 g Sbst. verbrauchen 6.10 ccm $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg., entspr. 3.03 At. J.

Ähnliche Beobachtungen wie am Perylen konnten auch an gewissen Benzanthon-Derivaten gemacht werden. Wir bitten, uns das Gebiet zur ungestörten Bearbeitung überlassen zu wollen.

327. Robert Schwarz und Albert Jeanmaire: Die Ammonolyse des Antimontrichlorids.

[Aus d. Anorgan. Abtlg. d. Chem. Instituts d. Universität Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 5. Oktober 1932.)

Im Anschluß an unsere Untersuchung über die Ammonolyse des Zinn- und Bleitetrachlorids¹⁾ bearbeiteten wird die analoge Reaktion des Antimontrichlorids, um hiermit das Bild auch für die Elemente der fünften Gruppe zu vervollständigen. Wir werden weiter unten auf die Verhältnisse in dieser Gruppe zurückkommen.

Von älteren Arbeiten über unser Thema sei die von Naumann²⁾ erwähnt, wonach bei der Reaktion zwischen Antimonchlorid und Ammoniak ein Gemisch verschiedener Ammoniakate, in der Hauptsache das Triammin $\text{SbCl}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$ entstehen soll. Es ist nun in der Tat richtig, daß bei der Reaktion zunächst etwas mehr als 3 Mole Ammoniak gebunden werden, ein definiertes Ammoniakat aber läßt sich im Reaktionsprodukt nicht nachweisen. Vielmehr entsteht unter Ammonolyse nach der Gleichung: $\text{SbCl}_3 + 3 \text{NH}_3 = \text{Sb}(\text{NH})\text{Cl} + 2 \text{NH}_4\text{Cl}$ zunächst ein Imidochlorid von gelber Farbe, das bei weiterer Behandlung mit flüssigem Ammoniak, die der Entfernung des gebildeten Ammoniumchlorids dienen soll, immer ärmer an

⁷⁾ Hierbei kann man feststellen, daß das Jodid schon in Lösung dissoziert ist, da ein Teil des Jods in das Jodkalium übergeht.

¹⁾ R. Schwarz u. A. Jeanmaire, B. 65, 1443 [1932].

²⁾ A. Naumann, B. 37, 4332 [1904].

Chlor wird und schließlich in das orangefarbene Antimonnitrid SbN übergeht. Die vollständige Ammonolyse des Antimonchlorids entspricht der Gleichung: $SbCl_3 + 4 NH_3 = SbN + 3 NH_4Cl$. Das Nitrid ist eine gegen Feuchtigkeit außerordentlich empfindliche Verbindung. In Wasser gebracht, erleidet sie unter starkem Zischen sofortige Hydrolyse. Beim Erhitzen wird die gelbrote Farbe zunächst dunkler, schlägt dann nach hellbraun um, im nächsten Augenblick zersetzt sich die Substanz mit lebhaftem Geräusch und unter Zerstäuben. Als Rückstand verbleibt Antimon, teils als graus schwarzes Pulver teils in Form kleiner glänzender Kugeln.

Die genauere Verfolgung dieser thermischen Zersetzung, wobei die Substanz im Schiffchen in einem Kohlendioxyd-Strom langsam steigender Temperatur ausgesetzt wurde, ergab, daß die Stickstoff-Entwicklung bei 550° einsetzt. Bei 600° erscheinen an der Glaswand der Röhre oberhalb des Schiffchens metallglänzende Kräställchen von elementarem Antimon, während in dem grauschwarzen Bodenkörper selbst kleine, glänzende Metallkügelchen zu sehen sind, die sich bei Temperatur-Steigerung mehr und mehr vergrößern und bei 750° den ganzen Rückstand ausmachen. Das Erscheinen der Antimon-Krystalle an der Wand (die als solche charakterisiert wurden) deutet darauf hin, daß das Nitrid nahe bei seiner Zersetzungstemperatur zu sublimieren vermag. Der bei der thermischen Zersetzung in einem Azotometer aufgefangene Stickstoff verhielt sich zum Antimon-Gehalt der Substanz wie 1 : 1.10.

Es dürfte jetzt von Interesse sein, dem Antimon die übrigen Elemente der fünften Gruppe betreffs der Ammonolysen-Produkte gegenüberzustellen. Sowohl Phosphor³⁾ wie Arsentrichlorid⁴⁾ geben bei der Umsetzung mit Ammoniak in der Kälte zunächst die Amide $P(NH_2)_3$ und $As(NH_2)_3$, welche bei 0° bzw. 60° in die Imide $P_2(NH)_3$ und $As_2(NH)_3$ übergehen. Während das Arsenimid ohne weitere Zwischenstufe bei 250° in das orangerote Nitrid AsN übergeht, bildet der Phosphor bei gleicher Temperatur ein Nitriloimid $N:P:NH$ (Phospham). In diesem Verhalten ähneln also die beiden Elemente weitgehend den entsprechenden Gliedern der vierten Gruppe, dem Silicium und Germanium. Charakteristisch ist für alle diese typischen Säurechloride, daß sie ebenso wie bei der Hydrolyse, so auch bei der Ammonolyse sämtliche Halogenatome gleichzeitig und mit großer Leichtigkeit austauschen. Anders liegt der Fall bei den höheren Homologen beider Gruppen, wo beim Zinn das Amidochlorid $Sn(NH_2)_3Cl$, beim Blei das Nitrilochlorid $PbNCl$ und beim Antimon über das Imidochlorid das Nitrid gebildet wird, mithin also halogen-freie Amide oder Imide nicht existenzfähig sind.

Beschreibung der Versuche.

Betreffs Apparatur und Arbeitsweise verwiesen wir auf unsere letzte Mitteilung. Antimontrichlorid wurde in dem dort beschriebenen Kolben G (der Figur 1) am Tensimeter mit flüssigem Ammoniak umgesetzt. Die Masse zerfließt hierbei sofort und bildet einen weißen Brei, der dann allmäh-

³⁾ C. Hugot, Compt. rend. Acad. Sciences **141**, 1235 [1905].

⁴⁾ C. Hugot, Compt. rend. Acad. Sciences **139a**, 54 [1904].

lich einen schwefelgelben Farbton annimmt. Bei abwechselndem Kondensieren von Ammoniak und nachfolgendem Erwärmern bis auf 0° bläht sich das Reaktionsprodukt auf und zerfällt später in ein lockeres Pulver. Wird die Substanz in diesem Stadium erhitzt, so tritt ein weißes Sublimat von Ammoniumchlorid auf, bei Temperatur-Steigerung bis auf Dunkelrotglut bleibt schließlich ein Regulus von metallischem Antimon zurück. Bei Extraktion mit flüssigem Ammoniak verändert sich die Farbe von gelb nach orange. Das Ammoniumchlorid wird ziemlich stark festgehalten, da selbst nach 17-maliger Behandlung mit je 40—50 ccm Ammoniak noch über 5% Cl vorhanden sind. Bei 20 Extraktionen wurden 3.8%, bei 50 1.0% Cl gefunden.

Die Analyse wurde so ausgeführt, daß das Antimon mit Kaliumbromat nach S. György⁴⁾ und das Chlor nach Volhard titrimetrisch, der Stickstoff durch Ammoniak-Destillation bestimmt wurde. Für den 20-mal gewaschenen Körper ergab die Bestimmung: Sb 78.23, N 11.53, Cl 3.83%. Zieht man die auf das Chlor als NH_4Cl entfallende Menge Stickstoff von den 11.53% ab, so bleiben für an Antimon gebundenen Stickstoff 9.99%, und das Atomverhältnis Sb:N ist 1:1.1.

Um sicherzugehen, daß es sich hier um mit Ammoniumchlorid verunreinigtes Antimonnitrid handelte, wurde eine thermische Zersetzung derart vorgenommen, daß die Substanz im Porzellanschiffchen in einem elektrisch beheizten Verbrennungsrohr unter Messung der Temperatur mit Thermo-element erhitzt wurde. Ein Kohlendioxyd-Strom führte den Stickstoff durch eine mit verd. Schwefelsäure beschickte Peligot-Ente in ein Azotometer. Bei Temperatur-Steigerung beobachtet man folgendes: Farbe bei 200° tief-orange, bei 350° braun, bei 440° braunschwarz, bei 500° grauschwarz. Hinter dem Schiffchen erscheint ein weißes Sublimat. Bei 550° Stickstoff-Entwicklung, bei 600° Krystalle an der Glaswand oberhalb des Schiffchens, bei 630° Auftreten von Metallkügelchen im Rückstand.

Das weiße Sublimat wurde am Ende des Versuchs zur Schwefelsäure gespült und aus dieser das Ammoniak abdestilliert. Diese Bestimmung ergab 3.1% N. Die im Azotometer aufgefangene Stickstoffmenge betrug 8.15%. Dieser elementar abgegebene Stickstoff verhielt sich zum Antimongehalt der Substanz wie 1:1.10. Der kleine Minderbetrag an Stickstoff erklärt sich dadurch, daß trotz aller Vorsichts-Maßnahmen die Ausgangsstanz bei der Überführung in das Schiffchen ein wenig hydrolytisch zersetzt worden war.

⁴⁾ S. György, Ztschr. analyt. Chem. 32. 417 [1893].