

HEINRICH REMY und GLADYS TIEDEMANN

Beiträge zum Verhalten von Halogeniden gegenüber Ammoniak, I

Das Verhalten von Antimontrijodid gegenüber Ammoniak

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg

(Eingegangen am 29. August 1960)

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Antimontrijodid läßt sich von diesem kein Ammoniakat erhalten. Es erfolgt vielmehr Ammonolyse, im wesentlichen unter Bildung des Jodiddiamids $\text{SbJ}(\text{NH}_2)_2$. Wird dieses durch Auswaschen mit flüssigem Ammoniak von dem beigemengten Ammoniumjodid befreit, so geht es unter Abspaltung von Ammoniumjodid in das Nitrid SbN über. — Sämtliche Ammonolysenprodukte des Antimontrijodids, mit Ausnahme der Verbindung NH_4J , sind in flüssigem Ammoniak praktisch unlöslich.

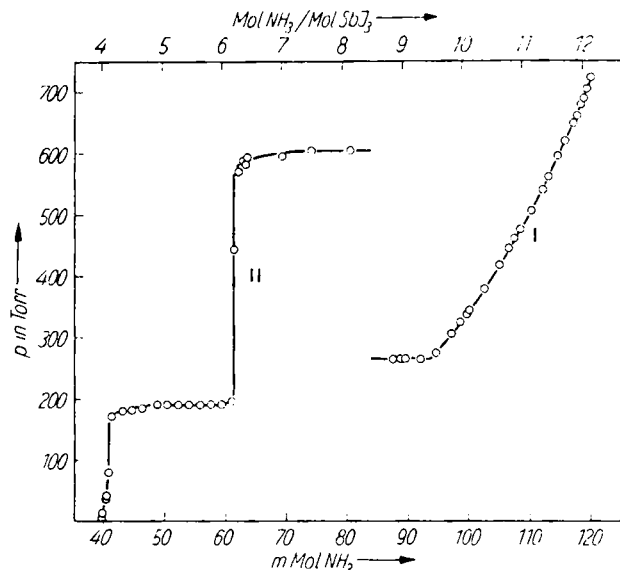
Die in feiner Verteilung orangeroten bzw. eigelben Trijodide des Antimons und des Arsens werden durch Behandeln mit Ammoniakgas farblos, Reaktionen, die in der analytischen Chemie zum Nachweis von Antimon und Arsen mittels der sog. Beschlagprobe verwendet werden. Gewöhnlich wird angenommen, daß hierbei Ammoniakate des Antimontrijodids bzw. Arsentrijodids gebildet werden. Zuverlässige Angaben darüber liegen aber im Schrifttum nicht vor. Insbesondere gilt dies bezüglich des Antimontrijodids, über das sich nur eine kurze Mitteilung von G. GORE¹⁾ findet, nach der es mit flüssigem Ammoniak unter Gelbfärbung reagiert und sich teilweise darin auflöst.

Wir stellten fest, daß Antimontrijodid, das sich in einem evakuierten Gefäß befindet, gasförmiges Ammoniak begierig aufnimmt. Hierbei wurde mit Eiswasser gekühlt, da sonst eine starke Erwärmung eintritt. Das ursprünglich orangerote Antimontrijodid hellt sich mit zunehmender Ammoniakzufuhr mehr und mehr auf und wird schließlich rein weiß. Das Ammoniak wurde in abgemessenen Portionen so lange zugeführt, bis die Ammoniaktension in dem Reaktionsgefäß bei 0° nahezu Atmosphärendruck erreicht hatte. Zu diesem Zeitpunkt betrug das Molverhältnis $\text{NH}_3:\text{SbJ}_3$ 12.194:1. Das Reaktionsgut bestand aus einer festen kalkbreiähnlichen Substanz, die von einer farblosen Flüssigkeit überschichtet war.

Das Reaktionsprodukt wurde einem tensieudiometrischen Abbau unterworfen. Das Ammoniak wurde zunächst bei 0° portionsweise abgepumpt. Hierbei wurden die in Kurve I der Abbild. 1 wiedergegebenen Gleichgewichtsdrucke gemessen. Die am unteren Rande der Abbildung verzeichneten Zahlen geben die insgesamt von der angewandten Substanzmenge aufgenommenen Mengen Ammoniak in mMol an. Am oberen Rande sind die Werte verzeichnet, die man erhält, wenn man diese Mengen auf Mol NH_3 /Mol SbJ_3 umrechnet.

¹⁾ Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 21, 140 [1827/1873].

Aus der Kurve I ersieht man, daß es sich zunächst um ein divariantes System handelt, das dann in ein monovariantes übergeht. Bei dem divarianten System kann es sich unter den gegebenen Versuchsbedingungen nur um eine ungesättigte Lösung gehandelt haben. In Berührung mit dieser lag ein fester Stoff vor, der, wie durch be-



Abbild. 1. Tensionskurven für NH_3 -Gehalte oberhalb 9 Mol/Mol SbJ_3 ($r = 0^\circ$), Kurve I, und unterhalb 9 Mol/Mol SbJ_3 ($r = 20^\circ$), Kurve II

sondere Versuche nachgewiesen wurde, in flüssigem Ammoniak praktisch unlöslich ist. Die beiden Verbindungen, um die es sich hier handelt, können nur durch eine Ammonolyse entstanden sein. Diese führt zur Bildung von Ammoniumjodid, das in flüssigem Ammoniak löslich ist.

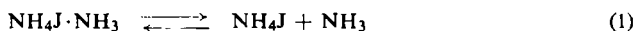
Der waagrecht verlaufende Teil der Kurve I gibt den Dampfdruck der gesättigten Ammoniumjodidlösung bei 0° wieder. Dieser ergibt sich zu 266.0 Torr (Mittel aus 4 Bestimmungen). M. LINHARD²⁾ fand 268.6 und 268.9 Torr, W. LINDENBERG³⁾ 264.6 Torr.

Nachdem das der Substanz ursprünglich zugeführte Ammoniak bis auf das Molverhältnis $\text{NH}_3:\text{SbJ}_3 = 8.865:1$ abgepumpt worden war, wurde der weitere Abbau bei 20° vorgenommen. Die Ergebnisse zeigt Kurve II der Abbild. 1. Der obere geradlinig verlaufende Teil der Kurve gibt den Dampfdruck der gesättigten Ammoniumjodidlösung bei 20° wieder. Er betrug 606 Torr. Zwischen den Molverhältnissen $\text{NH}_3:\text{SbJ}_3 = 6.3$ und 6.2 fällt der Dampfdruck unter Ausbildung einer ziemlich starken und steilen Stufe auf 192.0 Torr ab (Mittel aus 7 Meßergebnissen). Bis kurz vor Erreichung dieses Gebiets konnte man noch erkennen, daß der Substanz „Feuchtigkeit“ (d.h. mit Ammoniumjodid gesättigtes flüssiges Ammoniak) anhaftete.

²⁾ Z. physik. Chem., Abt. A **175**, 446 [1936].

³⁾ W. LINDENBERG, Habilitationsschrift, Univ. Hamburg 1959.

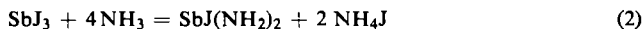
Der untere geradlinig verlaufende Teil der Kurve II bezieht sich auf das feste Monammoniakat des Ammoniumjodids, $\text{NH}_4\text{J} \cdot \text{NH}_3$. Neben diesem sind als weitere feste Phasen sein Abbauprodukt NH_4J und das in Ammoniak unlösliche Ammonolyseprodukt vorhanden. Die Existenz des Monammoniakats ist bereits bekannt. Nach L. TROOST⁴⁾ hat es bei 19° einen Dampfdruck von 180 Torr und bei 27° einen solchen von 280 Torr. Daraus ergibt sich durch Interpolation der Dampfdruck bei 20° zu 192.5 Torr. Aus den in der Kurve II dargestellten Meßwerten ergibt er sich zu 192.0 Torr. Hiernach steht es außer Zweifel, daß sich die untere Gerade der Kurve II auf das System



bezieht.

Zwischen den Molverhältnissen $\text{NH}_3:\text{SbJ}_3 = 4.1$ und 4.0 sinkt die Ammoniak-tension wieder scharf ab. Die Tensionskurve schneidet die Abszisse bei dem Mol-verhältnis 4.001 (tensieudimetrisch gefunden 3.994, durch Wägung gefunden 4.0087). Aus der am Schluß des Abbaus vorliegenden Substanz ließ sich kein Ammoniak mehr abspalten. Hieraus geht hervor, daß von den 12.194 Mol Ammoniak, die ursprünglich der Substanz pro Mol Antimontrijodid zugeführt worden waren, 4.000 Mol für deren ammonolytische Spaltung verbraucht worden sind.

Für eine Ammonolyse des Antimontrijodids, bei der 4 Mol NH_3 pro Mol SbJ_3 verbraucht werden, kommen die Reaktionsgleichungen (2) und (3) in Frage:



Aus der Breite der dem Reaktionsgleichgewicht (1) entsprechenden Stufe ergibt sich, daß die Ammonolyse im wesentlichen nach der Gleichung (2) verlaufen ist.

Neben der Ammonolyse gemäß Gl. (2) ist aber, wenn auch in untergeordnetem Betrage, eine Ammonolyse gemäß Gl. (3) erfolgt. Die Breite der Abbaustufe des Monammoniakats ist nämlich etwas größer als 2, bezogen auf das Molverhältnis $\text{NH}_3:\text{SbJ}_3$. Rechnet man sie von der vollendeten Abscheidung des Monammoniakats bis zu dessen vollendetem Abbau, so ergibt sich für die Breite der Stufe der Wert: $6.173 - 4.001 = 2.172$. Hieraus ist zu schließen, daß sich 17.2 Molprozent des Antimontrijodids gemäß Gl. (3) unter Bildung des Nitrids umgesetzt haben.

Aus den Daten der Kurven I und II der Abbild. 1 läßt sich auch die Löslichkeit des Ammoniumjodids in flüssigem Ammoniak bei 0° berechnen. Der Schnittpunkt der beiden Äste der Kurve I liegt bei einem Molverhältnis von $\text{NH}_3:\text{SbJ}_3 = 9.505:1$. Hiervon sind pro Mol SbJ_3 4.001 Mol NH_3 für die Ammonolyse verbraucht worden. Daraus berechnet sich für den Punkt, in dem die Kurve der gesättigten Lösung in die der ungesättigten Lösung übergeht, eine Zusammensetzung von

$$\frac{9.505 - 4.001}{2.172} = 2.534 \text{ Mol } \text{NH}_3/\text{NH}_4\text{J}$$

LINHARD²⁾ fand 2.544 und LINDENBERG³⁾ 2.551 Mol $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{J}$. Hieraus ergibt sich eine Bestätigung der Annahme, daß die Ammonolyse außer nach Gl. (2) auch in

⁴⁾ C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 92, 715 [1881].

merklichem Betrage nach Gl. (3) verlaufen ist. Würde nämlich die Bildung des Nitrids nicht mit in Rechnung gestellt, so ergäbe sich für die Löslichkeit ein Wert von 2.752 Mol $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{J}$, der im Vergleich zu den Werten der anderen Forscher deutlich zu hoch liegt.

Das bei der Ammonolyse gebildete Ammoniumjodid läßt sich von dem anderen Ammonolysenprodukt durch Auswaschen mit flüssigem Ammoniak trennen. Hierbei wird aber von der Substanz noch zusätzlich Ammoniumjodid abgespalten, und man erhält Präparate, die im wesentlichen aus Antimonnitrid bestehen. Die Bildung des Nitrids erfolgte sowohl bei Präparaten, bei denen die Ammonolyse ausschließlich durch Einwirkung von gasförmigem Ammoniak bei 0° vorgenommen worden war, als auch bei solchen, die mit flüssigem Ammoniak in der Weise umgesetzt wurden, daß die Temperatur niemals über die des Siedepunktes des flüssigen Ammoniaks ansteigen konnte.

Es wurden niemals Präparate erhalten, die aus *reinem* Antimonnitrid bestanden. Sie enthielten auch nach gründlichem Auswaschen mit flüssigem Ammoniak immer einen gewissen Überschuß sowohl an Stickstoff wie auch an Jod. Regelmäßig überstieg dabei der Jodgehalt den Überschuß an Stickstoff gegenüber dem Atomverhältnis $\text{Sb:N} = 1:1$.

An einem gründlich mit Ammoniak ausgewaschenen Präparat wurde für das Atomverhältnis gefunden: $\text{Sb:N:J} = 1:1.231:0.334$. An einem anderen Präparat, bei dem auf Grund der Behandlung eine weiter fortgeschrittene Ammonolyse unter Bildung von Nitrid zu erwarten war, wurde für das Atomverhältnis gefunden: $\text{Sb:N:J} = 1:1.168:0.222$. Hätte es sich bei den beiden Präparaten lediglich um Gemische von SbN und $\text{SbJ}(\text{NH}_2)_2$ gehandelt, so hätte der Gehalt an überschüssigem Stickstoff zu dem Jodgehalt im Verhältnis 1:1 stehen müssen. Die Abweichung der gefundenen Werte hiervon übersteigt bei weitem die Versuchsfehlergrenze. Eine Erklärung für die gefundenen Werte ergibt sich, wenn man annimmt, daß dem Nitrid, SbN , außer dem Jodiddiamid, $\text{SbJ}(\text{NH}_2)_2$, auch noch das Jodidimid, $\text{SbJ}(\text{NH})$, beigemischt war. Unter dieser Annahme läßt sich das Molverhältnis $\text{SbN:SbJ}(\text{NH}): \text{SbJ}(\text{NH}_2)_2$ berechnen. Man erhält so für die Zusammensetzung in Molprozenten des ersten Präparates 66.6% SbN , 10.3% $\text{SbJ}(\text{NH})$ und 23.1% $\text{SbJ}(\text{NH}_2)_2$; für die Zusammensetzung des zweiten Präparates 77.8% SbN , 5.4% $\text{SbJ}(\text{NH})$ und 16.8% $\text{SbJ}(\text{NH}_2)_2$.

An sich ist die Annahme naheliegend, daß die Bildung des Nitrids aus dem Jodiddiamid auf dem Wege über das Jodidimid erfolgt. Unter den bei den tensieudionometrischen Versuchen eingehaltenen Bedingungen trat jedoch die Bildung des Jodidimids nicht in Erscheinung, sonst hätten für die Ammonolyse nicht 4, sondern nur 3 Mol $\text{NH}_3/\text{Mol SbJ}_3$ verbraucht werden müssen.

R. SCHWARZ und A. JEANMAIRE⁵⁾ haben an Präparaten des Antimonnitrids, die sie durch Ammonolyse des Antimontrichlorids erhalten hatten, gleichfalls die Beobachtung gemacht, daß von ihnen hartnäckig ein Überschuß an Chlor und Stickstoff festgehalten wurde. Sie sind der Ansicht, daß das Chlor und die ihm entsprechende Menge an überschüssigem Stickstoff in Form von NH_4Cl von dem Antimonnitrid festgehalten wurde. Nach den oben angeführten Versuchen ist es wohl wahrscheinlicher, daß ihr Antimonnitrid noch Anteile des Chloriddiamids, $\text{SbCl}(\text{NH}_2)_2$, und des Chloridimids, $\text{SbCl}(\text{NH})$, enthielt.

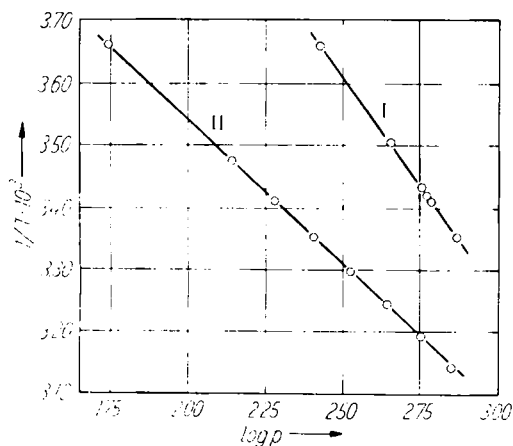
⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1662 [1932].

Anteile der durch Auswaschen mit flüssigem Ammoniak erhaltenen Lösung des Ammoniumjodids wurden mittels der Marshschen Probe auf Antimon geprüft. Es ließ sich in ihnen keine Spur Antimon nachweisen. Daß es sich um Lösungen von reinem Ammoniumjodid handelte, ergibt sich auch aus den Bestimmungen des NH_4^+ - und des J^- -Gehalts. Sie ergaben ein Atomverhältnis von genau 1:1. So liefern auch die präparativen Versuche den Beweis für die Unlöslichkeit des antimonhaltigen Ammonolysenprodukts in flüssigem Ammoniak.

Ammoniaktensionen

| der gesättigten NH_4J -Lösung | | der Verbindung $\text{NH}_4\text{J} \cdot \text{NH}_3$ | |
|---|-------------|--|-------------|
| t in $^{\circ}\text{C}$ | p in Torr | t in $^{\circ}\text{C}$ | p in Torr |
| 0 | 266 | 0 | 55 |
| 11.9 | 449 | 14.6 | 139 |
| 18.0 | 568 | 20.0 | 192 |
| 19.2 | 588 | 25.0 | 257 |
| 20.0 | 606 | 30.0 | 337 |
| 25.0 | 739 | 35.0 | 440 |
| | | 40.0 | 563 |
| | | 45.0 | 708 |

Die Temperaturabhängigkeit der Ammoniaktension der gesättigten Ammoniumjodidlösung sowie der Verbindung $\text{NH}_4\text{J} \cdot \text{NH}_3$ ergibt sich aus den Daten der Tabelle. Bei logarithmischer Darstellung erhält man nicht nur für die Ammoniaktension des Monammoniakats, sondern bemerkenswerterweise auch für die der gesättigten Lösung eine gerade Linie (Abbild. 2). Für die Teilbildungsenthalpie der Verbindung $\text{NH}_4\text{J} \cdot \text{NH}_3$ aus NH_4J und NH_3 ergibt sich aus der Neigung der Geraden II der Wert $\Delta H = -9.95$ kcal/Mol.



Abbild. 2. Temperaturabhängigkeit der NH_3 -Tensionen in logarithmischer Darstellung. Kurve I gilt für die gesättigte Lösung, Kurve II für die Verbindung $\text{NH}_4\text{J} \cdot \text{NH}_3$

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die Unterstützung der Arbeit durch Sachbeihilfen.

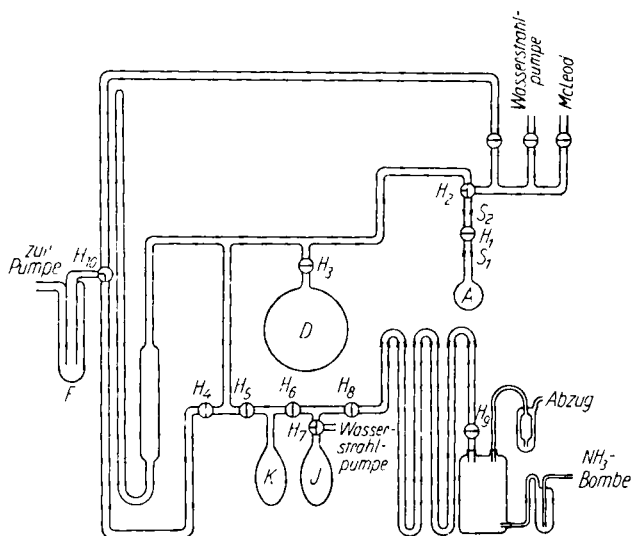
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

a) Darstellung des Antimontrijodids

Nach W. BILTZ und A. SAPPER⁶⁾ wurde gepulvertes Antimon mit Jod in entwässertem Toluol erhitzt und die siedend heiße Lösung durch eine vorgewärmte Glasfilternutsche der Porenweite G 4 filtriert. Beim Abkühlen schied sich das Antimontrijodid in tiefroten Blättchen aus. Die Kristalle wurden mit trockenem Toluol nachgewaschen und im Vakuumexsikkator bei 40° getrocknet. Schmelzpunktsbestimmungen ergaben Werte zwischen 170 und 171°. BILTZ gibt 170.3° an. Die Analyse zweier verschiedener Präparate ergab einen Reinheitsgrad von 99.89 bzw. 99.91%. Die so dargestellten Produkte waren nicht empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit und blieben lange Zeit unverändert, wenn sie in einer dunklen, gut verschlossenen Flasche aufbewahrt wurden.

b) Die Apparatur für den tensiudimetrischen Abbau

Die von uns verwendete Apparatur (Abbild. 3) fußt auf dem von G. F. HÜTTIG⁷⁾ entwickelten Tensiudimeter. Die Ausgangssubstanz wird in den mit Schliffansätzen (S_1 und S_2) und einem Hahn (H_1) versehenen Kolben A eingefüllt. Der Schliff S_2 gestattet, den Kolben A nach Schließen des Hahnes H_1 zu beliebiger Zeit von der Apparatur abzunehmen und auf die Waage zu bringen. Im linken Teil der Abbildung ist eine Quecksilberbarometertröhre wiedergegeben, deren rechter Schenkel erweitert ist. Das Meßvolumen wird normalerweise durch den Quecksilbermaniskus in dem erweiterten Rohr und durch die Hähne H_1 , H_3 , H_4 und H_5 abgegrenzt. Durch Öffnen des Hahnes H_3 kann es um das Volumen D vergrößert werden. Zur Bestimmung der Volumänderung, die durch Verschiebung des Quecksilbers in der Barometertröhre infolge Druckänderung eintritt, ist deren linker Schenkel mit einer Zehntel-Milliliter-Teilung versehen. Die Ablesung der Drucke erfolgte mittels einer hinter beiden Schenkeln angebrachten in Millimeter geteilten Milchglasscheibe.



Abbild. 3. Schema der verwendeten Meßapparatur

⁶⁾ Z. anorg. allg. Chem. 203, 282 [1932].

⁷⁾ Z. anorg. allg. Chem. 114, 161 [1920].

Der als „Meßvolumen“ bezeichnete Gefäßteil wurde durch Messung des Drucks einer darin befindlichen bestimmten Luftmenge (Mittelwertsbildung aus 10 Versuchen) geeicht. Die Volumina der Gefäße A und D wurden durch Auswägen mit Wasser bestimmt. Als Beleg für die Genauigkeit der mit unserem Tensieudiometer bestimmten Ammoniakmengen sei angeführt, daß die Summe von 13 tensieudiometrisch gemessenen Einzelportionen Ammoniak sich von der aus der Gewichtszunahme sich ergebenden Menge nur um 0.039 % unterschied. Aus im ganzen 51 tensieudiometrisch bestimmten Einzelportionen Ammoniak ergab sich gegenüber der Wägung eine Abweichung von 0.156 %. Der Vergleich der tensieudiometrisch bestimmten mit den durch Wägung ermittelten Ammoniakmengen beweist außerdem, daß bei dem Abbau der Substanz unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen von dieser nur NH_3 und nicht gleichzeitig ein anderes Gas (N_2 oder H_2) abgegeben wurde.

Das verwendete Ammoniak wurde einer Bombe entnommen und über einen Blasenähler (Waschflasche mit konz. Kalilauge) und 4 je etwa 1 m lange, mit KOH/CaO gefüllte Trockentürme in den Kolben J geleitet. Dort wurde es über einigen Stückchen Natrium mittels flüssigen Sauerstoffs kondensiert. Zur Regulierung der Strömungsgeschwindigkeit wurde eine Druckausgleichflasche (3/1) mit einem Schliffhahn H_9 zwischengeschaltet. An die Druckausgleichflasche angeschlossen ist ferner eine weitere Waschflasche mit konzentrierter Kalilauge als Sperrflüssigkeit, durch die bei Überdruck Gas entweichen kann.

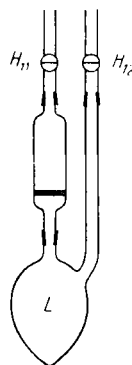
Von dem in dem Kolben J kondensierten Ammoniak wurde nur die mittlere Fraktion für die Versuche verwendet. Die erste und die letzte Fraktion lassen sich über den Dreivegehahn H_7 durch eine Wasserstrahlpumpe absaugen. Alle Zuleitungen von der Wasserstrahlpumpe zu der Apparatur laufen über einen mit KOH/CaO gefüllten Trockenturm. Der Kolben K dient zum Auffangen der mittleren Fraktion des aus J abdestillierten Ammoniaks. Das Kondensieren des Ammoniaks mit flüssigem Sauerstoff hat den Vorteil, daß man gegebenenfalls über dem Kondensat befindliche kleine Fremdgasmengen mit einer Hochvakuumpumpe abpumpen kann. Das bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs feste Ammoniak hat einen Dampfdruck, der mit einem gewöhnlichen Quecksilbermanometer nicht mehr meßbar ist. Man hat ferner die Möglichkeit, die von der Substanz abgegebenen Mengen Ammoniak in dem Kolben K auf gleiche Weise zu kondensieren und so an dem Quecksilberstand des Manometers zu kontrollieren, ob während einer Versuchsreihe, die sich über Monate ausdehnen kann, Luft in die Apparatur eingedrungen ist. Die Hähne H_6 und H_8 haben sich als zweckmäßig erwiesen zur Abspernung einzelner Apparaturteile. H_2 ist als Dreivegehahn gebaut und ermöglicht ein gegebenenfalls erforderliches Auspumpen einzelner Teile der Apparatur mittels der Wasserstrahlpumpe oder über eine besondere Leitung mittels der Hochvakuumpumpe. Zu diesem Zweck wurde auch der Winkelhahn H_{10} verwendet. Von ihm führt der Weg über die Kühlfalle F unmittelbar zu einer Quecksilberdampfstrahlpumpe.

c) Präparative Darstellung der Ammonolysenprodukte

Zur präparativen Darstellung und Trennung der Ammonolysenprodukte voneinander wurde der in Abbild. 4 wiedergegebene Apparat gebaut, der zwischen S_2 und der Zuleitung zum McLeod an die Apparatur angeschlossen werden kann. Das zylindrische Gefäß ist mit einer eingeschmolzenen Glasfritte der Porenweite G 4 versehen.

Das Antimontrijodid wurde auf der Fritte mit Ammoniak umgesetzt und anschließend in folgender Weise mit flüssigem Ammoniak ausgewaschen: An dem Rohr oberhalb des zylindrischen Gefäßes wurde unterhalb des Hahnes H_{11} ein Plastikbeutel angebracht, der mit einer Mischung von kleinen Stückchen festem CO_2 und Äthanol gefüllt war. Nun wurde bei geschlossenem Hahn H_{12} und geöffneten Hähnen H_5 und H_{11} aus dem Vorratsgefäß K der Abbild. 3 Ammoniak verdampft. Dieses kondensierte sich an der mit CO_2 /Äthanol gekühlten Stelle und tropfte von dort auf die oberhalb der Fritte befindliche Substanz. Nachdem sich

eine genügende Menge (25 bis 30 ml) flüssigen Ammoniaks dort angesammelt hatte, wurde der Vorratskolben mittels des Hahnes H_5 abgesperrt und der Kolben L der Abbild. 4 mit flüssiger Luft gekühlt. Dies hatte zur Folge, daß die Lösung von Ammoniumjodid in flüssigem Ammoniak durch die Fritte hindurchtropfte, ohne daß sich in dieser Ammoniumjodid abschied und sie verstopfte. Nachdem alle Lösung aus dem zylindrischen Gefäß abgetropft war, wurde das die flüssige Luft enthaltende Dewar-Gefäß von dem Kolben L entfernt. Dadurch erwärmte sich dieser, und das darin befindliche Ammoniak verdampfte, passierte in Gasform die Fritte und kondensierte sich wieder an dem mit CO_2 /Äthanol gekühlten Rohrteil. Die Suspension der Substanz in dem sich oberhalb der Fritte wieder ansammelnden Ammoniak wurde durch die von unten hindurchtretenden Ammoniakdämpfe lebhaft aufgerührt und das Auswaschen hierdurch sehr begünstigt. Außerdem bot die geschilderte Versuchsanordnung den Vorteil, daß mit einer einmal über der Substanz kondensierten Menge Ammoniak beliebig oft ausgewaschen und der Auswaschprozeß dadurch sehr beschleunigt werden konnte. Nachdem in dieser Weise gründlich ausgewaschen worden war, wurde der Hahn H_{11} geschlossen und nach Öffnen der Hähne H_{12} und H_5 das Ammoniak wieder in dem Vorratsgefäß K der Abbild. 3 kondensiert. Es war für weitere Versuche verwendbar.



Abbild. 4
Apparat für die
Trennung der
Ammonolysen-
produkte

Die Umsetzung des Antimontrijodids mit Ammoniak geschah nach zwei verschiedenen Methoden. In dem einen Falle wurde mit *flüssigem* Ammoniak umgesetzt und etwa 25 mal so ausgewaschen, daß die Temperatur der Substanz niemals über die des Siedepunktes des Ammoniaks steigen konnte. Die Analyse des Ammonolysenprodukts auf der Fritte ergab ein Atomverhältnis von $\text{Sb:N:J} = 1:1.231:0.334$, die des Abdampfrückstandes aus dem Kolben L ein Atomverhältnis von $\text{Sb:N:J} = 0:1:0.997$.

In dem anderen Falle wurde Antimontrijodid bei 0° mit *gasförmigem* Ammoniak umgesetzt und das Reaktionsprodukt unter Ammoniakdruck 3 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen, da zu erwarten war, daß bei dieser Temperatur die Ammonolyse weiter fortschreiten würde. Es wurde dann mit flüssigem Ammoniak etwa 25 mal ausgewaschen, wiederum 2 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen und erneut gründlich ausgewaschen. Die Analyse des Rückstandes auf der Fritte ergab ein Atomverhältnis von $\text{Sb:N:J} = 1:1.168:0.222$, die des Abdampfrückstandes aus dem Kolben L ein Atomverhältnis von $\text{Sb:N:J} = 0:1:1.005$.

Das Antimon wurde durch Titration mit $n/10$ Jodlösung in natriumhydrogencarbonat-alkalischer Lösung im Weinsäurekomplex bestimmt. Der Gehalt an Jodid wurde nach der Methode von FAJANS durch Titration mit $n/10$ AgNO_3 unter Verwendung von Eosin als Indikator ermittelt. Die Bestimmung des Stickstoffgehalts erfolgte durch Ammoniakdestillation.