

# Die Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf einige Metall-säureanhydride.

Von

ARTHUR ROSENHEIM und FELIX JACOBSON.<sup>1</sup>

Wohl charakterisierte Säureamide und Amidosäuren sind in der anorganischen Chemie bisher meist nur von stark elektronegativen Elementen erhalten worden. Lange Zeit bekannt sind die Stickstoffverbindungen der Halogene, die man als Amide oder als Nitrile der entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren auffassen kann, sind ferner das Sulfamid, die Amidosulfonsäure und die verschiedenen anderen von RASCHIG, sowie von DIVERS und seinen Mitarbeitern studierten Stickstoffschwefelsäuren, ferner viele verschiedene Ammoniaksubstitutionsprodukte der Phosphorsäure und endlich das in seiner Konstitution oft diskutierte Nitramid. In neuerer Zeit hat man durch Einwirkung von Ammoniak auf die Halogenverbindungen schwächer elektronegativer Elemente eine Reihe von Verbindungen erhalten, die man als Säureamide bzw. -imide ansehen kann. So zeigte JOANNIS<sup>2</sup>, daß bei der Reaktion zwischen Ammoniak und Bortrichlorid Boramid B  $(\text{NH}_2)_3$ , BLIX und WIRBELAUER<sup>3</sup>, daß aus Siliciumtetrachlorid bei derselben Reaktion Siliciumimid  $\text{Si}(\text{NH}_2)_2$  entsteht. —

Dagegen ist es bisher in noch keinem einzigen Falle gelungen, bei den Säuren schwach elektronegativer Elemente die Bildung von Amidosäuren mit Sicherheit nachzuweisen. Eingehendere Versuche in dieser Richtung sind bisher ausschließlich bei der Chromsäure ausgeführt worden. HEINTZE<sup>4</sup> sowie später LÖWENTHAL<sup>5</sup> glaubten

<sup>1</sup> Vergl. Inaug.-Dissert., F. JACOBSON, Berlin 1906.

<sup>2</sup> *Compt. rend.* **135** (1906), 1106.

<sup>3</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 4220.

<sup>4</sup> *Journ. prakt. Chem.* [2] **4**, 214.

<sup>5</sup> *Z. anorg. Chem.* **6**, 355.

durch Einwirkung von Ammoniak auf chlorchromsaure Salze Amidochromate erhalten zu haben. Jedoch wiesen WYROUBOFF<sup>1</sup> sowie WERNER und KLEIN<sup>2</sup> und später R. J. MEYER und BEST<sup>3</sup> unzweifelhaft nach, daß diese Autoren keine Amidochromate sondern Bichromat oder Chromate in Händen gehabt haben, da naturgemäß bei der Einwirkung von Wasser auf das primäre Reaktionsprodukt zwischen Ammoniak und Chlorochromat selbst eventuell gebildetes Amidochromat sich hydrolytisch zersetzen muß. —

Die Vervollkommnung in der Arbeit mit verflüssigten Gasen, wie sie durch die technischen Erfolge der letzten Jahre ermöglicht ist, hat Mittel an die Hand gegeben, die Frage nach der Existenz derartiger Amidosäuren experimentell einfach zu lösen, wie in neuester Zeit durch die schönen Untersuchungen von A. STOCK<sup>4</sup> über die Stickstoffthiophosphate bewiesen wird. Im folgenden mögen die Ergebnisse geschildert werden, die bei der Einwirkung von verflüssigtem Ammoniak auf die Metallsäureanhydride der sechs- und fünfwertigen Elemente, nämlich des Chroms, Molybdäns, Wolframs und Urans, ferner des Arsens, Vanadins und Antimons sowie auf einige Halogenderivate dieser Säureanhydride erhalten wurden. —

Gearbeitet wurde im allgemeinen nach den von STOCK und HOFFMANN<sup>5</sup> sehr eingehend erprobten apparativen Methoden. Einzelne Modifikationen derselben werden im Laufe der Untersuchung hervorgehoben.

### Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Verbindungen von Cr<sup>VI</sup>.

In einem Einschlußrohr wurde über ca. 2 g ganz trockenen, chemisch reinsten Chromtrioxyds ca. 10—15 ccm Ammoniak in einer Äther-Kohlensäure-Kältemischung kondensiert. Das verwendete Ammoniak wurde — gleichgültig, ob es technisches Bombenammoniak war, oder aus Ätzkalk und Chlorammonium erst entwickelt wurde — durch ein ausgedehntes System von Trockentürmen und Röhren, die mit Ätznatron, Natronkalk und metallischem Natrium gefüllt waren, auf das sorgfältigste getrocknet. In dem zugeschmolzenen

<sup>1</sup> *Bull. Soc. Chim.* [3] **12**, 845.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* **9**, 29.

<sup>3</sup> *Z. anorg. Chem.* **22**, 192.

<sup>4</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **39** (1906), 1967.

<sup>5</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 895.

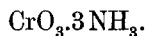
Schießrohr, das zu diesem Zwecke vorher in flüssiger Luft gekühlt war, trat nach der Wiederverflüssigung des Ammoniaks sofort eine Reaktion mit dem Chromtrioxyd ein, das sich in eine tiefbraune, voluminöse Masse verwandelte. Trotzdem liefs man das Reaktionsgemisch meist 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur unter wiederholtem Umschütteln stehen, öffnete nach Wiederabkühlen in flüssiger Luft das Einschlufsrohr und liefs das überschüssige Ammoniak fortsieden, indem man dafür sorgte, dafs dabei das Reaktionsprodukt vor eintretender Feuchtigkeit vollkommen geschützt wurde.

Die zurückbleibende braune Substanz gab an der Luft schnell grofse Mengen Ammoniak ab. Sie war in flüssigem Ammoniak sehr wahrscheinlich etwas löslich, da das über dem Reaktionsprodukt stehende Ammoniak stets braun gefärbt war.<sup>1</sup>

In Wasser löste sich das Produkt unter starker Ammoniakentwicklung sehr leicht zu gelbem Ammoniumchromat unter Abscheidung geringer Mengen von Chromoxyd.

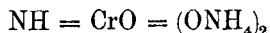
Diese Abscheidung von Chromoxyd wurde zuerst auf eventuelle Verunreinigungen des technischen Ammoniaks zurückgeführt; jedoch trat dieselbe auch bei Anwendung eines absolut reinen Ammoniaks auf und ist wohl durch die auch sonst bekannte schwach reduzierende Wirkung des Ammoniaks leicht erklärbar. Diese Beimengung kann möglicherweise auch die braune Färbung des Reaktionsproduktes verursachen, die derjenigen aller Gemische von Oxyden des sechswertigen und dreiwertigen Chroms entspricht, und es ist möglich, dafs das ganz reine, nicht erhältliche Produkt Gelbfärbung zeigt.

Die Analyse<sup>2</sup> der Substanz führte zu der Formel



	Gefunden:				Berechnet:
CrO <sub>3</sub>	65.16	69.28	67.85	67.32	66.33 %
NH <sub>3</sub>	29.75	30.25	30.27		33.67

Dieses Ergebnis würde zu der Annahme führen, dafs der vorliegende Stoff ein imidochromsaures Ammonium



<sup>1</sup> Diese Färbung konnte allerdings — was nicht sicher festzustellen war — von sehr fein suspendierten Teilchen herrühren.

<sup>2</sup> Die Unbeständigkeit der Substanz, die selbst beim Wägen in geschlossenen Gefäfsen Ammoniak abgab, sowie die erwähnte Beimengung von Chromtrioxyd erklären die schwankenden Analysenwerte.

ist. Eine solche Formel war nur zu beweisen, wenn es gelang, eine Verschiedenheit zwischen dem Verhalten der Imidgruppe und der beiden Ammoniumreste zu ermitteln. Die Anwendung von wässerigen Lösungen zu diesem Zwecke war von vornherein ausgeschlossen, da hierbei ein Übergang der Verbindung in Ammoniumchromat und Ammoniak a priori sicher war. Dasselbe war von organischen hydroxylhaltigen Solventien anzunehmen, abgesehen davon, daß organische Substanzen überhaupt reduzierend auf das sechswertige Chrom wirken konnten. Es blieb also nur die Anwendung von flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel und der Versuch, in demselben die beiden Ammoniumgruppen durch doppelte Umsetzung durch Metalle zu ersetzen, übrig.

Für derartige Reaktionen eignen sich nach zahlreichen Versuchen früherer Autoren besonders die Jodide einiger Schwermetalle, wie des Bleis, des zweiwertigen Quecksilbers und des Silbers, die sich in wasserfreiem Ammoniak reichlich unter Bildung mehr oder weniger beständiger komplexer Ammoniakate lösen.

Es ergab sich nun sowohl bei diesen wie bei den im folgenden zu beschreibenden Versuchen, daß diese Lösungen um so mehr zu doppelten Umsetzungen geeignet sind, je weniger stark komplex die Metallammoniakate sind und daß demgemäß am besten die Bleilösungen, am wenigsten vollständig die Silberlösungen sich umsetzten.

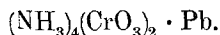
Derartige Versuche wurden experimentell in folgender Weise ausgeführt. In einem Stockschen Kugelfiltrierrohr<sup>1</sup> wurde über dem Halogenmetall reichlich Ammoniak kondensiert, die Kugel alsdann mit trockener Watte gefüllt, darüber das Säureanhydrid geschichtet und das Rohr zu einer mittellangen, starken Kapillare zugeschmolzen. — Durch häufiges Umschütteln des Rohres löste man das Halogenmetall, bzw. zunächst nur einen Teil davon, kippte darauf das Rohr um, saugte durch Abkühlen des unteren Endes die Lösung durch die Watte und brachte sie so mit dem Säureanhydrid in Berührung. Zum Öffnen des Rohres wurde dieses wieder in die ursprüngliche Lage gebracht, das Ammoniak durch die Watte nach unten filtriert und die Kapillare abgesprengt. Das Reaktionsprodukt blieb auf dem Wattefilter zurück und wurde, falls es sich noch halogenhaltig erwies, in einem Stockschen „Rückflusskühlrohr“ mit flüssigem Ammoniak mehrere Stunden lang extrahiert.

---

<sup>1</sup> STOCK und HOFFMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 895.

Bei der Einwirkung von ca. 2 Molekülen Bleijodid auf ein Molekül Chromsäureanhydrid wurde auf diese Weise ein braungelbes schweres Pulver erhalten, das an der Luft stark Ammoniak abgab.

Die Analysen verschiedener Darstellungen führten annähernd zu der Formel:



	Gefunden:		Berechnet:
NH <sub>3</sub>	12.74	13.37	14.32 %
Pb	45.90	44.68	43.58
CrO <sub>3</sub>	38.55	41.53	42.10

Es waren also, die oben angenommene Formel des imidochromsauren Ammoniums als richtig vorausgesetzt, nicht zwei Ammoniumgruppen, sondern nur eine im Molekül durch Blei ersetzt worden und es wäre die vorliegende Verbindung mithin als imidochromsaures Blei-Ammonium

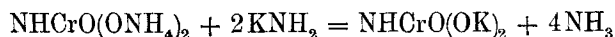


anzusprechen.

Die zum Beweise der Formel des imidochromsauren Ammoniums notwendige Umsetzung war in diesem Falle also nicht vollständig geglückt. Noch weniger führten die Versuche mit Quecksilber- und Silberjodidlösungen zum Ziele, da diese beiden, wie schon oben angedeutet, zu stark komplexe Verbindungen mit dem Ammoniak bilden.

Ebensowenig schlüssige Ergebnisse wurden endlich bei der Anwendung von Lösungen des Kaliumamids erhalten. Die Substanz hat in neuerer Zeit E. C. FRANKLIN<sup>1</sup> zu Umsetzungen in wasserfreien ammoniakalischen Lösungen empfohlen, indem er annimmt, daß in diesen KNH<sub>2</sub> in K<sup>-</sup> und NH<sub>2</sub><sup>-</sup> dissoziiert und zu Ionenreaktionen verwendbar sei.

Tatsächlich hat sie sich, wie weiter unten bei der Molybdänsäure gezeigt wird, als sehr brauchbar erwiesen; bei der Chromsäure wurde jedoch die erwartete Umsetzung:



durch die stark reduzierende Einwirkung des Kaliumamids auf die Chromsäureverbindung verhindert. Es wurden bei diesen Versuchen,

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 46 (1905), 1.

deren experimentelle Ausführung später beim Molybdän beschrieben wird, allerdings stark kaliumhaltige, aber ganz inhomogene Gemische von Chromaten und Chromoxyden erhalten, die naturgemäfs brauchbare Analysenwerte nicht gaben.

Dagegen führte die Einwirkung von Ammoniak auf Kaliumchlorchromat zu einem Ergebnis, das für die angenommene Formel des Ammoniumimidochromats beweisend erscheint. Frisch dargestelltes und aus Eisessig unkristallisiertes chlorchromsaures Kalium nahm im Einschlußrohr mit Ammoniak überschichtet eine dunkelbraune Farbe an, die wohl auch hier durch eine geringe Reduktion der Chromsäure hervorgerufen ist. Die Substanz wurde im Rückflußkühlrohr mit Ammoniak ausgewaschen, bis sie chlorfrei war; sie gab an der Luft und ebenso beim Lösen in Wasser reichlich Ammoniak ab, während in der wässerigen Lösung die Gelbfärbung der Chromate auftrat. Die Analyse führte zu der Formel



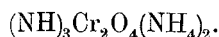
	Gefunden:		Berechnet:
NH <sub>3</sub>	19.78	19.76	19.60 %
CrO <sub>3</sub>	58.90	58.75	57.80
K	22.23	22.80	22.60

Die Versuche früherer Autoren, auf demselben Wege Amidochromate zu erhalten — wie schon oben angeführt — konnten nach diesen Erfahrungen nicht zum Ziele führen, da bei der Berührung des Reaktionsproduktes mit Wasser Zersetzung unter Bildung von Chromaten eintreten mußte und damals andere bequem zugängliche Extraktionsmittel für das bei der Reaktion gebildete Chlorammonium nicht vorhanden waren.

Diese Ergebnisse sprechen dafür, daß amidochromsaure Salze nicht existieren und daß vielmehr nur die Imidgruppe mit den Säureradikalen der Metallsäuren sich verbindet, eine Erfahrung, die bei den meisten anderen hier untersuchten Reaktionen bestätigt wurde.

Wesentlich komplizierter verlief die Einwirkung des flüssigen Ammoniaks auf Chromylchlorid, CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die Reaktion war selbst in einem Ätherkohlen säuregemisch so stürmisch, daß sie ohne Verdünnung der reagierenden Substanzen nicht durchgeführt werden konnte. Es wurde deswegen gasförmiges Ammoniak in eine ca. 3½ %ige Lösung von Chromylchlorid in ganz trockenem Chloroform eingeleitet. Das hierbei erhaltene Gemenge eines voluminösen,

braunen Körpers mit Chlorammonium wurde abgesaugt und durch Behandeln mit flüssigem Ammoniak im Rückflusskühlrohr nach Möglichkeit von Chlorammonium befreit. Diese Trennung war leider nicht vollständig durchführbar, da auch die braune Verbindung nicht unwesentlich in Ammoniak löslich war. Es wurden deswegen noch etwas mit Chlorammonium verunreinigte Präparate verschiedener Darstellung analysiert und unter der Annahme, daß das gefundene Chlor nur als Chlorammonium in der Substanz vorhanden sein könne, die demselben äquivalente Menge Ammoniak vom gefundenen Ammoniakwert abgezogen. Die so gefundenen Werte stimmten sehr angenähert auf die empirische Formel



	Gefunden:		Berechnet:
NH <sub>2</sub>	I. 31.7	II. 34.02	32.54 %
Cr	41.73	40.40	41.76
O	26.57	25.58	25.70

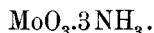
Diese Formel könnte aufgefaßt werden als ein imidodiimidochromsaures Ammonium:



doch soll diese Annahme, die in keiner Weise bewiesen werden konnte, nur mit aller Reserve mitgeteilt werden.

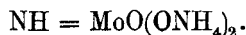
#### Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Verbindungen von Mo<sup>VI</sup>.

Chemisch reinstes Molybdäntrioxyd verwandelt sich unter flüssigem Ammoniak im Einschlußrohr sehr schnell in eine schneeartige, kompakte Substanz, die an der Luft Ammoniak abgibt und sich in Wasser ebenfalls unter starker Ammoniakentwicklung sehr leicht löst. Diese Substanz hat die der entsprechenden Chromverbindung analoge Zusammensetzung



	Gefunden:		Berechnet:
MoO <sub>3</sub>	73.93	73.94	73.85 %
NH <sub>3</sub>	26.14	25.93	26.15

Diese Formel würde ebenfalls zu der Annahme eines imidomolybdänsauren Ammoniums führen,



Dieselbe Verbindung hat schon auf die Veranlassung des einen von uns H. J. BRAUN auf dem gleichen Wege dargestellt.<sup>1</sup>

Auch hier führten die Versuche zum Beweis der Strukturformel, durch doppelte Umsetzung in Lösungen von flüssigem Ammoniak Schwermetallsalze der Imidomolybdänsäure zu erhalten, wie beim Chrom, nur teilweise zu befriedigenden Resultaten, trotzdem versucht wurde, durch Anwendung höherer Drucke — die Einschlufsrohren wurden im ULLMANN-Rohre 24 Stunden auf 108—109° erhitzt — die Reaktion zu vervollständigen; Quecksilber- und Silberjodid setzten sich nur in sehr geringer Menge mit dem Ammoniumsalz um, mit Bleijodid wurden bei einigen Versuchen, jedoch nicht immer Resultate, erzielt, die wie bei dem Chromat auf die Entstehung eines Blei-Ammoniumsalzes schliessen liessen:



	Gefunden:	Berechnet:
MoO <sub>3</sub>	48.91	51.43 %
Pb	38.21	36.80
NH <sub>3</sub>	12.48	11.77

Dagegen waren hier die Versuche mit Lösungen von Kaliumamid erfolgreicher als beim Chrom. Auf dem Boden eines Kugelfiltrierrohres wurde über 1.5—1.6 g metallischen Kaliums 15—20 ccm Ammoniak kondensiert. Das Rohr wurde aus dem Kühlgemisch entfernt und nach Zusatz von einigen Körnchen Platinmoor, das katalytisch die Bildung des Amids beschleunigt, ein Teil des Ammoniaks bei gewöhnlicher Temperatur fortgesiedet. Dabei trat nacheinander erst Blaufärbung der Lösung und Abscheidung bräunlich fluoreszierender Metallspiegel an den oberen Teilen des Rohres ein, dann entfärbte sich die Flüssigkeit und wurde durchsichtig. Hierauf wurde das Gemisch wiederum abgekühlt; falls zuviel Ammoniak fortgesiedet war, von neuem einige Kubikzentimeter im Rohre kondensiert und dann ins obere Ende des Filtrierrohres auf das Wattefilter ein Grammolekül Molybdänsäureanhydrid, auf 3 Grammatome des angewandten Kaliums berechnet, eingeführt. In dem zugeschmolzenen Einschlufsrohre wurde die Kaliumamidlösung mit dem Molybdäntrioxyd in Berührung gebracht und das Gemisch meistens 24 Stunden sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wurde durch Kippen des Filtrierrohres die entstandene weisse, etwas bräunliche Verbindung auf dem Wattefilter abgesaugt und

<sup>1</sup> Dissertation, Berlin 1904.



nach dem Öffnen des Rohres entweder direkt oder erst nach längerem Auswaschen in einem Rückfluskkühlrohre mit flüssigem Ammoniak analysiert.

Die erhaltenen Substanzen verloren an der Luft schnell ihre bräunliche Farbe, die möglicherweise durch eine geringe Reduktion der Molybdänsäure hervorgerufen ist, geben reichlich Ammoniak ab, sind außerordentlich hygroskopisch und lösen sich dementsprechend sehr leicht in Wasser. Die erhaltenen Analysenwerte — es wurden nicht weniger wie acht verschiedene Darstellungen durchanalysiert — weichen zum Teil ziemlich stark voneinander ab, vor allem in bezug auf die Kalium- und Ammoniakwerte; sie führen aber übereinstimmend zu dem Ergebnis, daß in keinem Falle mehr wie 1 Atom Stickstoff und weniger als 2 Atome Kalium auf ein Molekül Molybdäntrioxyd in den Verbindungen enthalten sind. Die Werte lassen teilweise auf ein zweibasisch imidomolybdänsaures Kalium  $\text{NHMoO}(\text{OK})_2$ , teilweise auf ein dreibasisches Salz  $\text{NKMoO}(\text{OK})_2$  schließen, von denen das letztere in einem schon lange bekannten kaliumimidodisulfonsauren Kalium<sup>1</sup> ein Analogon hätte. Es wurden unter anderen die folgenden Werte erhalten:

	I		II		III	IV		V	
$\text{NH}_3$	5.31	5.49	6.46	5.50		5.79	5.60	5.90	5.80
K	35.9	37.05	34.53	35.55	39.27	31.82			31.66
$\text{MoO}_3$	52.11	51.97	53.2		50.23	58.28			57.44
	Ber. für $\text{NKMoO}(\text{OK})_2$ :					Ber. für $\text{NHMoO}(\text{OK})_2$ :			
		$\text{NH}_3$	5.1				6.33 %		
		K	42.63				32.91		
		$\text{MoO}_3$	52.27				60.76		

Da bei der Molybdänsäure zum Unterschied von der Chromsäure eine Reduzierung durch organische Solventien nicht zu befürchten war, so wurden hier einige Versuche ausgeführt, um das imidomolybdänsaure Ammonium umzusetzen. Es gelang aber nicht, hier zu beweisenden Resultaten zu kommen, da alkoholische Lösungen in ähnlicher Weise wie Wasser das imidomolybdänsaure Salz hydrolytisch zersetzten und auch andere höher siedende Lösungsmittel, wie z. B. Pyridin, völlige Zersetzung herbeiführten.

Bei der Behandlung von Molybdänylchlorid,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ , mit flüssigem Ammoniak wurde ein brauner voluminöser Körper erhalten, der beim Auswaschen mit Ammoniak eine hellere Farbe annahm.

<sup>1</sup> РАСЧИГ, *Lieb. Ann.* 241, 166.

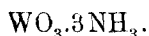
Die Substanz gab bei der Analyse — nach Abzug der ganzen Menge beigemengten Chlorammoniums — Werte, die zeigten, daß auch hier imidomolybdänsaures Ammonium vorlag, welches durch geringe Mengen von Reduktionsprodukten bräunlich gefärbt war.

(Gef:  $\text{MoO}_3$  72.18%,  $\text{NH}_3$  25.11%. Ber.:  $\text{MoO}_3$  73.85%,  $\text{NH}_3$  26.15%.)

### Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Verbindungen von $\text{W}^{\text{VI}}$ und $\text{U}^{\text{VI}}$ .

Wesentlich weniger reaktionsfähig als die bisher beschriebenen Verbindungen erwies sich das Wolframtrioxyd gegen flüssiges Ammoniak. Weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Erhitzen im ULLMANN-Rohre auf 108—109° war eine merkbare Einwirkung festzustellen. Das Wolframtrioxyd behielt unverändert seine gelbe Färbung.<sup>1</sup>

Wolframylchlorid,  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$ , dagegen reagierte mit flüssigem Ammoniak unter Bildung einer braunen Verbindung, deren Analysen zu der empirischen Formel führte:



	Gefunden:		Berechnet:
$\text{NH}_3$	18.88	17.59	18.02 %
$\text{WO}_3$	81.12		81.98

Dieses Ergebnis würde für die Existenz eines der Molybdän-Verbindung analogen imidowolframsauren Ammoniums sprechen.

Beim Urantrioxyd wurde eine Reaktion nicht konstatiert, Uranylchlorid,  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$ , setzte sich unter Bildung eines graugrünen Niederschlages um; doch war derselbe von dem beigemengten Chlorammonium seiner Löslichkeit in Ammoniak wegen nicht zu befreien und deshalb konnten hier eindeutige Analysenresultate nicht erzielt werden.

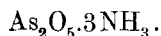
<sup>1</sup> Bei Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf käufliches Wolframsäuremonohydrat (KAHLBAUM) wurde das bisher unbekannte Ammoniumwolframat  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2$  als weißer, sehr leicht in Wasser löslicher Körper erhalten, der sowohl in festem Zustand wie in Lösung Ammoniak abgibt:

	Gefunden:			Berechnet:
$\text{NH}_3$	12.1	12.5	12.0	11.97 %
$\text{WO}_3$	81.37	82.5		81.69

**Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Verbindungen von As<sup>V</sup>, Sb<sup>V</sup> und V<sup>V</sup>.**

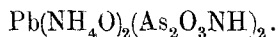
Die Metallsäuren der fünfwertigen Elemente sind wesentlich weniger reaktionsfähig gegen flüssiges Ammoniak als das Chromtrioxyd und Molybdäntrioxyd.

Arsenpentoxyd bildet, im Einschlußrohr bei gewöhnlicher Temperatur mit flüssigem Ammoniak behandelt, eine weißse, sich mit der Zeit fest zu Boden setzende Verbindung, die leicht Ammoniak abgibt. Ihre Analyse führt zu der Formel:



	Gefunden:			Berechnet:
NH <sub>3</sub>	15.45	16.46	17.52	18.14 %
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	80.32	82.14		81.86

Eine Strukturformel liefs sich für diese Verbindung nicht beweisen, doch kann man sie ihrer Zusammensetzung nach als ein imidodimetaarsensaures Ammonium (NH<sub>4</sub>O)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NH betrachten. Durch Behandlung mit einer ammoniakalischen Lösung von Bleijodid gelingt hier — wie auch oben beim Chrom und Molybdän beschrieben — ein teilweiser Ersatz für Ammoniumgruppen durch Blei. Der erhaltene schwere, weißse Niederschlag zeigt annähernd die Zusammensetzung:



	Gefunden:			Berechnet:
NH <sub>3</sub>	7.47	7.29		9.00 %
Pb	23.80	22.80		28.1
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	67.30			62.90

Antimonpentoxyd reagierte mit flüssigem Ammoniak nicht. Durch Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf das gut kristallisierende Antimonpentachloridmonohydrat, SbCl<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O, resultierte ein schneeweißes, in flüssigem Ammoniak beträchtlich lösliches Kristallpulver, das bedeutende Mengen Ammoniak enthielt. Die Analyse der ausgewaschenen Substanz erlaubte jedoch nicht die definitive Aufstellung einer Formel.

Ebensowenig konnte eine Entscheidung über die Zusammensetzung des Einwirkungsproduktes von flüssigem Ammoniak auf schwach geglühtes Vanadinpentoxyd getroffen werden. Es ist dies

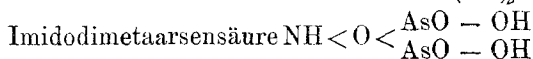
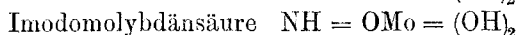
eine gelbbraune außerordentlich zersetzliche Substanz, die an der Luft sofort Ammoniak verliert.

Die vorstehenden Versuche beweisen:

1. Dafs Amidoverbindungen der Metallsäuren jedenfalls nicht existieren.

2. Dafs in allen Fällen, wo Ammoniak unter Ausschluss von Wasser auf Metallsäureanhydride oder ihre Derivate einwirkt, Salze von Imidosäuren sich bilden.

3. Es wurde nachgewiesen die Entstehung von Salzen der folgenden Säuren:



4. Auf Verbindungen von  $\text{U}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Sb}^{\text{V}}$  und  $\text{V}^{\text{V}}$  wirkt flüssiges Ammoniak teilweise ein, doch konnten hier charakterisierte Verbindungen nicht isoliert werden.

*Berlin N, Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, 24. Juli 1906.*

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juli 1906.

