

0.1800 g Sbst.: 0.0474 g H_2SO_4 . — 0.2132 g Sbst.: 0.0446 g Co_3O_4 . —
 0.2020 g Sbst.: 0.0425 g Co_3O_4 . — 0.1954 g Sbst.: 0.0661 g KMnO_4 . —
 0.2132 g Sbst.: 0.0715 g KMnO_4 .

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, CoC_2O_4 , $6\text{H}_2\text{O}$.

Ber. CoO 19.79, $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ 13.72, C_2O_3 38.00.

Gef. » 19.53, 19.61, » 13.68, » 38.49, 38.19.

Ein Teil der obigen Analysen wurde von Hrn. stud. J. Abelin ausgeführt, dem ich für seine freundliche Hilfe bestens danke.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

561. Fritz Ephraim und Theodor Schmidt: Über die Ammoniak-Additionsprodukte der Zinnjodide.

(Eingegangen am 4. Oktober 1909.)

Die Angaben, welche sich in der Literatur über die Produkte der Einwirkung von Ammoniak auf Zinnjodide finden, verdienen wenig Vertrauen. So will Rammelsberg¹⁾ eine Verbindung SnJ_2 , 4NH_3 erhalten haben; das hierzu notwendige Stannojodid bereitet er aber durch Zusammenschmelzen von Zinn und Jod, nach welcher Methode auch bei Überschuß von Zinn nur Stannijodid erhalten wird²⁾. Rammelsbergs Produkt kann also unmöglich eine Stannoverbindung sein, worauf übrigens bereits Jørgensen³⁾ aufmerksam gemacht hat. Außerdem existiert nur noch eine Angabe von Personne, welcher durch Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von Stannijodid in Äther oder Schwefelkohlenstoff drei verschiedene Körper, SnJ_4 mit 3, 4 und 6 NH_3 erhalten haben will, ohne spezielle Angaben über ihre Darstellung zu machen.

Die nachfolgende Untersuchung zeigt, daß bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck eine Verbindung des Stannijodids, nämlich SnJ_4 , 8NH_3 , sowie eine solche des Stannojodids, SnJ_2 , 2NH_3 erhalten werden können. Die Verbindung SnJ_4 , 8NH_3 ist durch die große Menge der addierten Ammoniak-Moleküle bemerkenswert. Sie ist in dieser Beziehung den Ammoniak-Additionsprodukten des Thorium- und Zirkontetrachlorids sowie des Strontium- und Calciumchlorids an die Seite zu stellen. Das Stannijodid scheint sogar noch erheblich mehr als 8 Mol. Ammoniak addieren zu können, doch sind diese Additionsprodukte unter den gegebenen Verhältnissen nicht stabil.

¹⁾ Pogg. Ann. **48**, 169 [1839].

²⁾ Personne, Compt. rend. **54**, 171 [1862].

³⁾ Gmelin-Friedheim, Bd. IV, I, 333.

Versuche.

Leitet man in eine Lösung von Zinntetrajodid in Schwefelkohlenstoff gasförmiges Ammoniak ein, indem man gleichzeitig den Schwefelkohlenstoff auf einem lauwarmen Wasserbade verdunsten läßt, so hinterbleibt eine völlig weiße Substanz, die in Wasser unlöslich ist und auf Zusatz von Salpetersäure einen Rückstand von Zinnsäure läßt.

0.4931 g Sbst.: 48.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 . — 0.3955 g Sbst.: 0.0632 g Sn.
 $SnJ_4, 8 NH_3$. Ber. Sn 15.61, NH_3 17.84.
 Gef. » 15.74, » 16.47.

Der herrschende Atmosphärendruck betrug 715 mm.

Das gleiche Additionsprodukt wird auch erhalten, wenn man ohne Gegenwart eines Lösungsmittels Ammoniak über Zinntetrajodid leitet. Die Addition erfolgt unter Wärmeentwicklung.

0.3080 g Sbst.: 0.0484 g Sn. — 0.2920 g Sbst.: 0.0455 g Sn. — 0.5103 g Sbst.: 0.0766 g Sn. — 0.2734 g Sbst.: 27.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 . — 0.3021 g Sbst.: 30.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 .

$SnJ_4, 8 NH_3$. Ber. Sn 15.61, NH_3 17.84,
 Gef. » 15.71, 15.57, 15.01, » 16.91, 16.90.

Rammelsberg fand, daß sein von ihm als Stanno-jodid betrachtetes Material 20.9 % Ammoniak addierte. Der Übergang von SnJ_4 in $SnJ_4, 8 NH_3$ erfordert theoretisch eine Gewichtsvermehrung von 18.8 %. Rammelsberg hat also sehr wahrscheinlich kein Stanno-, sondern Stannijodid angewandt, und Additionsprodukte von Ammoniak an Stanno-jodid waren bisher noch unbekannt.

Ein solches Produkt wurde jedoch erhalten, als Stanno-jodid, welches nach der Methode von Boullay¹⁾ durch Umsetzung von Stanno-chlorid mit Kaliumjodid erhalten war, in trockenem Zustande mit trockenem Ammoniakgas behandelt wurde. Das Stanno-jodid wurde hierbei nicht rein weiß, sondern behielt einen Stich ins Gelbliche. Es war Addition von zwei Molekülen Ammoniak eingetreten.

0.1322 g Sbst.: 6.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 . — 0.0533 g Sbst.: 0.0155 g Sn.
 — 0.0839 g Sbst.: 0.0241 g Sn.

$SnJ_2, 2 NH_3$. Ber. Sn 29.24, NH_3 8.36.
 Gef. » 29.13, 28.74, » 7.97.

Bern, Anorgan. Laboratorium der Universität.

¹⁾ Ann. chim. phys. [2] 34, 372 [1827].