

- Deutsche Industriezeitung. No. 13, 14, 15.  
 Neues Repertorium der Pharmacie. Heft 3.  
 Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen. 1873.  
 Novbr., Decbr.  
 Sitzungsberichte der K. Bayr. Akademie der Wissenschaften. München 1873. Heft III.  
 Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 5.  
*Revue scientifique*. No. 39, 40, 41.  
*Revue hebdomadaire de Chimie*. No. 12, 13.  
*Bulletin de la Société chimique de Paris*. No. 7.  
*Bulletin de l'Académie royale de Belgique*. No. 3.  
*Gazetta chimica italiana*. Fasc. III.  
*The American Chemist*. No. 9.

Von der Buchhandlung:

Polytechnisches Journal von Dingler. Heft 6.

## Mittheilungen.

### 143. M. Salzmann: Zur Kenntniss des Phosphams.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CLXXXVIII.)

Die Verbindungen des Phosphors mit dem Stickstoff waren mehrfach der Gegenstand eingehender Untersuchungen. Das Phospham wurde von Liebig und Wöhler, später von Gerhardt beschrieben, welcher letztere es durch Erhitzen von Ammoniak und Phosphorpentachlorid erhielt und ihm die Formel  $HPN_2$  zutheilte.

Briegleb und Geuther<sup>1)</sup> beobachteten einen nach der Formel  $P_3N_5$  zusammengesetzten Körper.

Pauli<sup>2)</sup> berichtet von einem Körper, den er durch Destillation von Phosphorpentachlorid mit überschüssigem Salmiak, oder durch Erhitzen eines Gemenges von Schwefelblumen, amorphem Phosphor und Salmiak, oder durch Einwirkung von Calciumphosphid auf Schwefel und Salmiak erhielt.

Aus diesen Arbeiten ergibt sich kein sicheres Resultat in Bezug auf die den Körpern zuzutheilenden Formeln, und es wurde in mir der Wunsch rege, einige die chemische Natur des Phosphams aufklärende Versuche zu machen. Leider gelang es mir trotz einer grossen Anzahl sorgfältig ausgeführter Versuche nicht, bei den Analysen übereinstimmende Zahlen zu erhalten; dennoch möchte eine kurze Notiz meiner Erfahrungen über den Gegenstand hier am Platze sein.

In einem ein Meter langen und etwa  $2\frac{1}{2}$  Centimeter weiten Glasrohr leitete ich scharf getrocknetes Ammoniak über mässig erhitztes Phosphorpentachlorid, bis keine Salmiaknebel mehr auftraten. Wäh-

<sup>1)</sup> Briegleb und Geuther, Ann. Chem. Pharm. 123, 236.

<sup>2)</sup> Pauli, Ann. Chem. Pharm. 101, 44.

rend der Operation, die bei Anwendung von 30 Gr. Phosphorpentachlorid etwa eine Stunde dauerte, wurde die Masse öfters mit einem Glasstab durchrührt. Nach beendigter Reaction wurde die Masse in Wasser aufgeschlämmt, filtrirt und zwei Wochen lang mit heissem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser durch Silberlösung nicht mehr getrübt wurde; dann wurde die Substanz mit verdünnter Salzsäure, dann mit Kalilauge mehrere Tage digerirt, nochmals mit heissem Wasser gewaschen und schliesslich noch mit Aether geschüttelt, um noch etwa vorhandenen Chlorphosphorstickstoff zu lösen, endlich scharf getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 1 pCt. des angewandten Phosphorpentachlorids. Das Product stellt ein weisses, amorphes, leichtes Pulver dar, das sich sehr indifferent verhält. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, concentrirter Salzsäure, in Alkalien und verdünnter Salpetersäure; in concentrirter Salpetersäure ist es wenig, in concentrirter Schwefelsäure vollständig auflöslich und durch Alkalien nicht wieder ausfällbar. Mit Aetzkali oder Salpeter geschmolzen, wird es unter Entwicklung von Ammoniak gelöst und beim Glühen im Wasserstoffstrom in Phosphorwasserstoff, rothen Phosphor und Ammoniak zerlegt. Bei Anstellung des letzteren Versuches habe ich stets das Erscheinen eines schwarzen Rückstandes beobachtet, der aber so gering war, dass er sich der Untersuchung entzog. Die Phosphorbestimmungen wurden durch Schmelzen mit Salpeter ausgeführt, wobei sich öfters eine Feuererscheinung bemerkbar machte. Der Stickstoffgehalt wurde durch Glühen der Substanz mit Natronkalk, oder im Schiffchen im Wasserstoffstrom ermittelt, indem ich das gebildete Ammoniak als Platinsalmiak oder volumetrisch bestimmte.

Der Wasserstoff wurde durch Verbrennen mit Bleichromat bestimmt, indem der schädliche Einfluss der Untersalpetersäure durch vorgelegtes Kupfer vermieden wurde.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.	Im Mittel.
P	65.28	66.28	—	—	65.83
N	32.87	32.60	34.36	30.97	32.70
H	3.15	3.18	—	—	3.16

Ich wage es nicht, die diesen Zahlen annähernd entsprechende Formel  $\text{H}_4\text{P}_3\text{N}_3$  als die richtige hinzustellen, komme vielmehr zu der Ansicht, dass die Substanz, die ich durch wochenlanges Auskochen mit verschiedenen Agentien zu reinigen mich bemühte und deren Analyse ich mit äusserster Sorgfalt ausführte, ein Gemenge verschiedener annähernd gleich zusammengesetzter Phosphorstickstoffverbindungen ist, deren Trennung durch ihre chemische Indifferenz erschwert, wenn nicht unmöglich gemacht wird.