Ueber einige Amide des Phosphors und des Schwefels;

von *Adolf Mente* *).

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.)

(Eingelaufen den 19. August 1888.)

Die Amide der Metalloïdsäuren sind, falls man die Kohlenstoffverbindungen ausschließt, eine bislang höchst unvollkommen bekannte Körperklasse. In erster Linie gilt dieses von den neutralen Amiden, von denen keins eingehender studirt ist. Die Aminsäuren sind schon besser bekannt. So ist die Sulfaminsäure und Imidosulfosäure durch die Untersuchungen Berglunds ausführlich erforscht, die sogenannten Schwefelstickstoffsäuren sind durch Fremy, Claus und in neuester Zeit durch Raschig's schöne Arbeit charakterisirt, die Amidochromsäure ist von Heintz einer näheren Untersuchung unterworfen, und über die Aminsäuren des Phosphors sind von Gladstone in Verbindung mit seinen Assistenten Holmes und Tribe umfangreiche Untersuchungen veröffentlicht worden, welche allerdings noch manches Unvollkommene enthalten.

Diese lückenhafte Kenntnifs, besonders der neutralen Amide, hat in erster Linie ihren Grund in der schwierigen Isolirung derselben; außerdem sind die für die organischen Amide gebräuchlichen Darstellungsweisen nur in wenigen Fällen auf die anorganischen übertragbar. So liefert die Einwirkung von Ammoniakgas auf Säureester, abgesehen davon, daß die neutralen Ester anorganischer Säuren oft schwer zugänglich sind, z. B. beim Schwefel, ein ganz anderes als das gewünschte Product. Die Säureanhydride liefern bei Einwirkung

*) Inaugural-Dissertation, Tübingen 1888.

von Ammoniakgas in den bislang bekannten Fällen ebenfalls keine Amide, sondern die Ammonsalze der Amin- oder Imidosäuren. So bleiben nur die Säurechloride als Ausgangsmaterial übrig.

Die zur Darstellung der organischen Amide übliche Reaction zwischen Säurechlorid und Ammoniakgas oder Ammoniumcarbonat hat jedoch bei einigen anorganischen Amiden, wie ich später zeigen werde, etwas Mißliches, da diese sowohl gegen Feuchtigkeit wie gegen Erhitzung sehr empfindlich sind. Deshalb ist die Anwendung des festen Ammoniumcarbonats von vornherein ausgeschlossen und die Anwendung des Ammoniakgases sehr beschränkt, weil man den Zutritt desselben zum Säurechlorid nicht leicht so genau reguliren kann, daß jede Erhitzung vermieden wird, besonders dann, wenn schon ein fester Salzkuchen aus dem Amid und dem gebildeten Chlorammonium entstanden ist.

Ich habe deshalb mit einigem Erfolge das *carbaminsaure Ammonium* auf Säurechloride einwirken lassen. Das Ammoniumcarbamat $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{ONH}_4 \end{smallmatrix}$ zerfällt, falls die Temperatursteigerung bei der Reaction nicht bis zur Dissociationstemperatur reicht, in der Weise, daß die (NH_4) gruppe sich des Chlors aus dem Säurechlorid bemächtigt, die Amidgruppe an Stelle eines Chloratoms eintritt und das übrigbleibende Kohlendioxyd frei entweicht, z. B. für Acetylchlorid :

Es hat sich allerdings gezeigt, daß in vielen Fällen das Ammoniumcarbamat nicht anders wirkt, wie gasförmiges Ammoniak, indem entweder die Dissociationstemperatur erreicht oder aber das bereits gebildete Amid durch weiteres Säurechlorid derartig zersetzt wird, daß Imidverbindungen entstehen. Die Reaction hat aber dennoch einige Vortheile, welche sie dem Operiren mit gasförmigem Ammoniak überlegen machen.

Man hat zunächst die Gröfse der in das Säurechlorid einzutragenden Portionen von Ammoniumcarbamat ganz in seiner Gewalt und kann daher Temperatursteigerungen möglichst vermeiden; ausserdem ist bei der Vorrichtung zum Einstreuen des Carbamats, die ich beschreiben werde, der Zutritt von atmosphärischer Feuchtigkeit fast vollständig ausgeschlossen. Endlich aber ist der ganze Prozess äufserst bequem auszuführen. Während man beim Arbeiten mit Ammoniakgas jedesmal einen umständlichen Apparat zum Entwickeln und Trocknen des Ammoniaks aufbauen mufs, ist dieses bei Anwendung des Ammoniumcarbamats durchaus nicht nöthig und kann man, falls einmal der Apparat zur Darstellung desselben zusammengesetzt ist, einen auf lange Zeit hinaus genügenden Vorrath innerhalb weniger Tage bereiten.

Darstellung des Ammoniumcarbamats.

Das zu den später zu beschreibenden Versuchen nothwendige Ammoniumcarbamat erfordert eine eigene Darstellungsmethode, da dasselbe einerseits völlig frei von Wasser und Ammoniumcarbonat sein, andererseits in feinpulverigem Zustande vorliegen mufs. Basaroff*) und Kolbe leiteten Ammoniakgas und Kohlendioxyd in gekühlten Alkohol, schlossen das ausgeschiedene Ammoniumcarbamat mit dem Alkohol in Glasröhren ein und erhitzen auf 110°. So entsteht zwar, wie ich mich überzeugt habe, ein vollkommen reines Product, aber dieses ist, ganz abgesehen von der Kostspieligkeit seiner Darstellung, zu den folgenden Versuchen nicht zu gebrauchen, da es in gröfseren Krystallen erhalten wird. Versucht man diese zu pulvern, so ballt sich das Pulver durch Anziehen von Luftfeuchtigkeit zu Klumpen zusammen, welche zwar bei längerem Stehen über Schwefelsäure oder Aetzkali wieder zerfallen

*) Basaroff, Journ. f. prakt. Chem. [2] **1**, 283.

und trocken werden, aber dann nicht mehr genau die Zusammensetzung des Ammoniumcarbamats haben.

Ein sehr feinpulveriges, vollkommen reines Erzeugniß wird nach folgendem Verfahren erhalten. Ein halbes Liter über calcinirter Pottasche getrockneten Alkohols wird mit Eis gut gekühlt und in denselben durch zwei weite Röhren Kohlendioxyd und Ammoniakgas eingeleitet; je stärker der Strom dieser Gase ist, um so feinpulveriger und besser wird das Erzeugniß. Das Kohlendioxyd wird durch zwei Waschflaschen mit Schwefelsäure getrocknet, das Ammoniakgas durch zwei 1 m lange Röhren mit Aetzkalk und durch eine $\frac{1}{2}$ m lange Röhre mit kleinen Aetzkalkstückchen. Das Ammoniakzuleitungsrohr verstopft sich nicht durch Ammoniumcarbamat, wohl aber das Kohlendioxydrohr, weshalb dieses von Zeit zu Zeit gereinigt oder mit der Basaroff'schen Einrichtung versehen werden muß. Sobald der ganze Alkohol mit einem dicken Brei von Krystallpulver angefüllt ist, hört man mit weiterem Einleiten von Ammoniakgas auf, setzt aber die Kohlendioxydentwicklung noch so lange fort, bis der starke Ammoniakgeruch des Alkohols fast ganz verschwunden ist. Das Krystallmehl wird auf einer kräftig wirkenden Absaugvorrichtung gesammelt, stark zusammengepreßt und ein heftiger Luftstrom hindurchgesaugt, hiernach dreimal mit absolutem Aether gewaschen und wieder ein scharfer Luftstrom längere Zeit zur Verjagung des Aethers durchgezogen. Bringt man jetzt das Krystallpulver in einen Exsiccator über concentrirte Schwefelsäure, so zerfällt es nach Verlauf weniger Stunden zu einem mehlfeinen, glanzlosen, sandig streubaren Pulver, welches sich als reines Ammoniumcarbamat erwies. Es zerfließt nicht an der Luft, sondern ballt sich nur zusammen und verwandelt sich allmählich in Ammoniumcarbonat; in trockener Luft verflüchtigt es sich vollständig.

Um das Ammoniumcarbamat unter möglichst vollständigem

Abschluss der Luftfeuchtigkeit in das Säurechlorid einzutragen, verwendet man zweckmässig folgende Vorrichtung. Ein Erlenmeyer'sches Kölbchen wird mit einem durchbohrten Korke versehen, welcher ein 2 mm weites Röhrchen von 10 cm Länge aufnimmt. In dieses Kölbchen füllt man das Carbat. Auf das Röhrchen steckt man eine grössere Korkscheibe, welche, bei Einführung des Röhrchens in die Säurechloridflasche, die Mündung der letzteren zudeckt und lose verschließt. Durch Klopfen auf den Boden des umgekehrten Carbamatkölbchens fällt jedesmal eine Portion des Salzes durch das Röhrchen in das Säurechlorid, das momentan entweichende Kohlendioxyd hebt die Korkscheibe ein wenig, worauf sofort wieder der dichte Verschluss hergestellt ist. Durch mehr oder minder starkes Klopfen hat man die einzutragenden Portionen von Carbat ganz in seiner Gewalt.

I. Einwirkung von Ammoniumcarbat auf Phosphoroxychlorid.

Nach der bereits vorhandenen Litteratur über die Amide und Aminsäuren des Phosphors sollte man annehmen, dass dieser Gegenstand ziemlich gründlich erforscht wäre; dem ist jedoch keineswegs so, es hat sich vielmehr bei meinen Untersuchungen herausgestellt, dass viele auch in die gewöhnlichen Lehrbücher übergegangenen Angaben auf Irrthümern beruhen.

H. Schiff*) veröffentlichte im Jahre 1857 eine Arbeit über die Einwirkung von Ammoniak und substituirten Ammoniakten auf Phosphoroxychlorid und beschrieb in dieser das Phosphorsäuretriamid $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ als eine weisse, unkrystallinische, in Wasser ganz unlösliche Substanz, welche durch verdünnte Säuren nicht angegriffen, durch Königswasser und concentrirte Schwefelsäure aber vollständig zersetzt werde. Später

*) H. Schiff, diese Annalen **101**, 299 (1857).

hat Gladstone*) umfangreiche Arbeiten über die Einwirkung von Ammoniak auf Phosphoroxychlorid ausgeführt, namentlich auch die Abhängigkeit der Reaction von verschiedenen Temperaturen untersucht. Er constatirte das Entstehen einer ganzen Reihe von Aminsäuren der condensirten Phosphorsäuren, es gelang ihm jedoch in keinem Falle, das Phosphorsäureamid Schiff's zu erhalten. Schiff**) unterwarf seine Substanz, welche dreizehn Jahre aufbewahrt und in dieser Zeit zu einem schwarzen Glase zerflossen war, einer erneuten Untersuchung, welche die früheren Angaben, unter anderem auch die vollständige Abwesenheit von Chlor bestätigte. Gladstone hielt seine Angaben weiterhin aufrecht, der Streit war also nicht beigelegt.

Meine Versuche haben ergeben, dafs das Phosphorsäuretriamid ebensowenig durch Einwirkung von Carbat, wie durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Phosphoroxychlorid entsteht, und dafs es nach dem von Schiff angegebenen Verfahren überhaupt gar nicht entstehen kann, wie ich späterhin beweisen werde.

Das zu meinen Versuchen nöthige Phosphoroxychlorid habe ich nach der Methode von Dervin***) dargestellt, welche sich durch Einfachheit und quantitative Ausbeute auszeichnet.

10 g Phosphoroxychlorid wurden in ein kleines Erlenmeyer'sches Kölbchen gebracht, dieses mit Eiswasser gekühlt und mittelst der beschriebenen Streuvorrichtung 16 g Ammoniumcarbat eingetragen. Die Reaction war bei dieser Temperatur sehr schwach; ehe noch die Hälfte des Carbats eingewirkt hatte, bildete sich am Grunde des Kölbchens ein fester Kuchen, während das übrige Carbat unverändert

*) Gladstone, Journal of the chem. soc. **7**, 55 (1869).

) H. Schiff, Zeitschr. f. Chem. N. F. **5, 609.

***) Dervin, Compt. rend. **97**, 176.

blieb. Mit einem Glasstabe wurde der Kuchen losgebrochen und mit dem übrigen carbaminsauren Ammonium innig verrieben, wobei sich die Masse wieder erwärmte und deshalb abgekühlt wurde. Schliesslich vollendete sich die Reaction bei Zimmertemperatur ganz ruhig. Der Inhalt des Kölbchens wurde ausgeschüttet, fein zerrieben und wieder in das Kölbchen zurückgebracht, worauf letzteres, um den Ueberschuss von Carbamat zu verjagen, mit aufgesetztem weiten Glasrohr und Chlorcalciumverschluss im Wasserbade drei Stunden auf 80° erwärmt wurde. Das Reactionsproduct roch noch schwach nach Ammoniak, es war ein weisses staubendes Pulver, welches sich *in Wasser vollständig und leicht löste*. Die wässrige Lösung gab, stark angesäuert, einen voluminösen Niederschlag mit Eisenchlorid, womit die Gegenwart einer Stickstoff enthaltenden Säure des Phosphors bewiesen ist.

Diesen Versuch habe ich wohl auf zwanzigfache Weise modificirt. So habe ich ihn bei den verschiedensten Temperaturen zwischen — 10 und + 100° angestellt, ich habe ferner die Mengen des carbaminsauren Ammons vergrößert und schliesslich einige Portionen des Reactionsproductes mit immer neuen Quantitäten von Carbamat 4 Tage hindurch den Temperaturen 60, 80, 100° ausgesetzt, ohne dafs es mir gelungen wäre, eine in Wasser unlösliche Substanz zu bekommen. Um jede Temperatursteigerung auszuschliessen, und um das Phosphoroxychlorid gleich mit einem grossen Ueberschuss von Carbamat zusammen zu bringen, habe ich schliesslich das Oxychlorid in der zehnfachen Menge Benzol gelöst und langsam auf soviel gekühltes Carbamat tropfen lassen, dafs auf eine Molekel Oxychlorid vier Molekeln Carbamat vorhanden waren; nach 24stündigem Stehen habe ich Benzol und überschüssiges Carbamat durch Erwärmen vertrieben: es zeigte sich auch hier eine Gewichtszunahme von nur

einigen dreifsig Procenten und die erhaltene Masse enthielt das unlösliche Triamid ebenfalls nicht.

Durch die Einwirkung von Ammoniakgas auf Phosphoroxychlorid bei 100° entsteht allerdings eine in Wasser unlösliche Substanz; aber auch diese ist nicht das Amid, sondern eine der Gladstone'schen Säuren, auf welche ich unten zurückkommen werde.

Gladstone*) stellte aus dem Phosphoroxychlorid durch Behandeln mit Ammoniakgas eine ganze Reihe von Säuren dar, welche er nach Laurent's Vorgänge als Aminsäuren der condensirten Phosphorsäuren auffasste und mit folgenden Namen benannte :

1. Pyrophosphaminsäure $\text{NP}_2\text{O}_6\text{H}_8 = \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{PO} - \text{OH} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{PO} - \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$.
2. Pyrophosphordiaminsäure $\text{N}_2\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_8 = \text{P}_2\text{O}_3 \begin{array}{c} \text{(NH}_2\text{)}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{(OH)}_2 \end{array}$.
3. Pyrophosphortriaminsäure $\text{N}_3\text{P}_2\text{O}_4\text{H}_8 = \text{P}_2\text{O}_3 \begin{array}{c} \text{(NH}_2\text{)}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$.
4. Pyrophosphornitrilsäure $\text{NP}_2\text{O}_4\text{H} = \text{P}_2\text{O}_3 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$.
5. Tetraphosphordiaminsäure $\text{N}_2\text{P}_4\text{O}_{11}\text{H}_8 = \text{P}_4\text{O}_7 \begin{array}{c} \text{(NH}_2\text{)}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{(OH)}_4 \end{array}$.
6. Tetraphosphortetraminsäure $\text{N}_4\text{P}_4\text{O}_9\text{H}_{10} = \text{P}_4\text{O}_7 \begin{array}{c} \text{(NH}_2\text{)}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{(OH)}_2 \end{array}$.
7. Tetraphosphorpentazotsäure $\text{N}_5\text{P}_4\text{O}_7\text{H}_9 = \text{P}_4\text{O}_7 \begin{array}{c} \text{(NH}_2\text{)}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array}$.
8. Tetraphosphortetrimidsäure $\text{N}_4\text{P}_4\text{O}_7\text{H}_8 = \text{P}_4\text{O}_7 \begin{array}{c} \text{(NH}_2\text{)}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{(NH)}_2 \end{array}$.

Diese Structurformeln konnten vor 20 Jahren einleuchtend erscheinen, obschon nur die drei ersten Säuren genauer, die fünf letzten von Gladstone bei weitem nicht genügend untersucht sind, um obige Structurformeln zu rechtfertigen. Aber auch für jene ersten drei Abkömmlinge der Pyrophosphor-

*) Gladstone, Journal of the chem. soc. [2] **2**, 225 (1864); **4**, 1 und 290 (1866); **6**, 64 u. 261 (1868); **7**, 55 (1869).

säure kommt man heute bereits auf rein speculativem Wege zu der Ansicht, daß die von Gladstone gewählten Bezeichnungen und Formeln recht unwahrscheinlich sind. Alle drei Säuren entstehen durch directe Einwirkung von Ammoniak auf Phosphoroxychlorid und nachherige Zersetzung des gebildeten Amidochlorids mit Wasser, z. B. die Pyrophosphortriaminsäure nach den Gleichungen :

man muß demnach annehmen, daß ein Theil des Phosphoroxychlorids in Phosphoryldiamidomonochlorid und ein Theil in Monoamidodichlorid verwandelt wird, welche beiden Theile sich dann mit Hülfe einer Molekel Wasser zunächst zu einem Pyrophosphoryltriamidomonochlorid vereinigen, welches durch weiteres Wasser in die entsprechende Säure übergeführt wird.

Obige Structurformel setzt also die gleichzeitige Existenz zweier ungleichartigen Bestandtheile, aber in gleicher Molekelzahl in dem Reactionsproduct voraus, welche Annahme recht unwahrscheinlich ist.

Derselbe Fall tritt für die ebenfalls unsymmetrische Pyrophosphaminsäure ein; hier muß man sogar noch freies Oxychlorid in dem primären Reactionsproduct annehmen; Gladstone hat allerdings nicht gewußt, daß diese Säure auch direct darzustellen ist, sondern er hat dieselbe aus der Pyrophosphordiaminsäure gewonnen.

Ein weiterer Grund, um die oben gegebenen Structurformeln zu verlassen, liegt in der von Gladstone selbst beobachteten Thatsache, daß seine Pyrophosphaminsäure und

die Diaminsäure beim Kochen mit Barytwasser oder Kalilauge *kein Ammoniak* entwickeln; vielmehr läßt sich hieraus nach Analogie der Schwefelverbindungen mit ziemlicher Sicherheit der Schluß ziehen, daß überhaupt keine Amidgruppen in diesen Säuren vorhanden sind, sondern statt deren Imidgruppen.

Endlich ist die von Gladstone beobachtete Mehrbasicität der Pyrophosphortriaminsäure, welche durch die Substituierbarkeit der Amidwasserstoffatome erklärt werden sollte, eine Erscheinung, welche sich wenig mit den bisherigen Erfahrungen über die anorganischen Aminsäuren verträgt.

Alle diese Thatsachen berechtigen vielmehr zu der Annahme, daß die Säuren Gladstone's *Imidosäuren* seien, welche Annahme auch durch meine Untersuchungen mit ziemlicher Sicherheit bewiesen worden ist; ich betrachte daher von jetzt an

die Pyrophosphaminsäure als *Imidodiphosphorsäure* :

die Pyrophosphordiaminsäure als *Diimidodiphosphorsäure* :

die Pyrophosphortriaminsäure als *Diimidodiphosphormonaminsäure* :

a) *Imidodiphosphorsäure.*

Die Diimidodiphosphorsäure liefert beim Kochen mit saurer Eisenchloridlösung das Ferrisalz der Imidodiphosphorsäure; dieses ist selbst in concentrirteren Säuren schwer löslich und deshalb als Ausgangsmaterial für die Darstellung der übrigen Imidodiphosphate sehr gut zu gebrauchen.

Man kann indefs, wie ich gefunden habe, die Säure auch direct erhalten und zwar durch Einwirkung von Ammonium-carbammat auf Phosphoroxychlorid bei gewöhnlicher Temperatur; die Reaction verläuft nach der Gleichung :

Man trägt auf 10 g Oxychlorid 4 g Carbamat ein, erwärmt nach Beendigung einige Stunden auf 50°, löst in stark salzsaurem Wasser und fällt mit Baryumchlorid oder Eisenchlorid die entsprechenden schwer löslichen Salze.

Die Säure ist zweibasisch, das aus saurer Lösung gefällte Baryumsalz hat die Zusammensetzung :

Man könnte diese Formel auch schreiben :

die beiden anderen Hydroxyle sind indefs nicht durch Metalle ersetzbar.

0,452 g des über Schwefelsäure getrockneten Baryumsalzes gaben

			Berechnet
0,336 g SO ₄ Ba	= 0,1976 g Ba	= 43,8 pC. Ba	44,0 pC. Ba
0,326 g P ₂ O ₇ Mg ₂	= 0,091045 g P	= 20,1 " P	19,8 " P.
1,024 g desselben Salzes			
gaben			
0,0556 g NH ₃	= 0,0458 g N	= 4,4 " N	4,5 " N.

Die Analyse dieses, wie aller folgenden Baryumsalze wurde in der Weise ausgeführt, dafs das Salz mit 8 cbcm

concentrirter Schwefelsäure einige Stunden gekocht, dann die Lösung in Wasser eingetragen wurde. Das hierdurch ausgeschiedene Baryumsulfat wurde abfiltrirt und im Filtrat die Phosphorsäure gefällt. Zur Bestimmung des Stickstoffs habe ich das Salz in gleicher Weise mit Schwefelsäure gekocht, das gebildete Ammoniak mit Natronlauge ausgetrieben und titirt.

Aus vollkommen neutraler Lösung fällt das gleiche Baryumsalz; dasselbe ist daher als ein normales Salz zu betrachten. Um zu basischen Salzen zu gelangen, habe ich das Ferriimidodiphosphat mit Schwefelammonium zersetzt, um ganz reines Ammoniumimidodiphosphat zu erhalten, und zu dieser Lösung eine stark ammoniakalische Lösung von Chlorbaryum hinzugefügt. Man erhält auf diese Weise einen etwas grau gefärbten, äußerst voluminösen Niederschlag, der das basische Baryumsalz der Imidodiphosphorsäure darstellt; in ihm erscheint die Säure dreibasisch; wahrscheinlich dadurch, daß auch das Imidwasserstoffatom durch Baryum ersetzt ist entsprechend der Formel :

0,779 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben

		Berechnet
0,718 g SO_4Ba	= 0,422 g Ba = 54,2 pC. Ba	54,3 pC. Ba
0,449 g $\text{P}_2\text{O}_5\text{Mg}_2$	= 0,1252 g P = 16,1 „ P	16,3 „ P.
2,406 g desselben Salzes gaben		
0,1077 g NH_3	= 0,0886 g N = 3,6 „ N	3,7 „ N.

Die Existenz und die Entstehungsweise dieses basischen Baryumsalzes spricht für die Annahme einer Imidgruppe in der Säure, besonders, wenn man das gleiche Verhalten der Imidosulfosäure in Rechnung zieht.

Eine directe Wasserbestimmung ist in den Imidodiphosphaten nicht wohl möglich. Erhitzt man die über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Salze auf

100 bis 110°, so tritt zunächst Gewichtsabnahme ein, diese ist aber nur gering, da bald eine Gewichtszunahme erfolgt, welche keine constante Grenze erreicht; dieses Verhalten haben die Imidodiphosphate mit einigen Metaphosphaten gemein. Wahrscheinlich hat die Gewichtszunahme ihren Grund in der Aufnahme von Wasser, ich habe die Sache noch nicht weiter verfolgt.

b) *Diimidodiphosphorsäure.*

Diese Säure entsteht nach Gladstone durch Sättigen von Phosphoroxychlorid mit Ammoniak bei 0° und Behandeln der weissen Salzmasse mit Wasser.

Ich habe dieselbe Säure dargestellt durch Behandeln von Phosphoroxychlorid mit Ammoniumcarbamat bei gewöhnlicher Temperatur und nachheriges Erwärmen mit einem Ueberschufs von Carbamat auf 100°. Die Reaction verläuft nach der Gleichung :

Es gelingt schwer, auf diesem Wege eine Substanz zu bekommen, welche vollkommen frei von Imidodiphosphorsäure ist; ein ausgezeichnet reines Product erhält man jedoch, wenn man, wie bereits vorhin beschrieben, das Phosphoroxychlorid mit der zehnfachen Menge Benzol verdünnt und langsam zu überschüssigem Carbamat hinzufügt; die Ausbeute ist hierbei quantitativ.

Die wässerige Lösung des Reactionsproductes ist bereits sauer; man neutralisirt daher soweit mit Ammoniak, dafs eine ganz schwach saure Reaction bleibt, und fällt mit Baryumchloridlösung das in stark verdünnten Säuren wenig lösliche Baryumsalz aus. Dieses ist zusammengesetzt nach der Formel :

es verliert kein Wasser, wenn man es bei 100° trocknet.

0,658 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben

Berechnet

0,517 g SO₄Ba = 0,30396 g Ba = 46,2 pC. Ba 46,8 pC. Ba

0,498 g P₂O₇Mg₂ = 0,1392 g P = 21,1 „ P 21,19 „ P.

1,911 g desselben Salzes gaben

0,2206 g NH₃ = 0,1820 g N = 9,5 „ N 9,55 „ N.

Dasselbe Salz erhält man auch aus der Diimidodiphosphormonaminsäure durch Kochen mit Barytwasser oder ammoniakalischem Chlorbaryum, es bildet sich hierbei kein basisches Baryumsalz. Ueberhaupt zeigt sich, daß die Imidwasserstoffatome dieser Säure sehr schwer durch Metalle ersetzbar sind. Es existirt jedoch ein schwer lösliches basisches Natriumsalz der Diimidodiphosphorsäure, in welchem wenigstens ein Imidwasserstoffatom durch Natrium ersetzt ist; man erhält es aus der Diimidodiphosphormonaminsäure durch Kochen mit Natronlauge. Dieses Salz hat die Formel :

Zur Analyse wurde das Salz durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure gelöst, die Phosphorsäure als basisches Ferriphosphat ausgeschieden und das Natrium als Natriumsulfat bestimmt.

0,454 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben

Berechnet

0,446 g SO₄Na₂ = 0,1444 g Na = 31,8 pC. Na 30,6 pC.

H. Schiff*) glaubte aus dem Phosphorsäureanhydrid durch Behandeln mit Ammoniak und nachheriges Lösen mit Wasser eine Phosphaminsäure dargestellt zu haben, welcher er die Formel $\text{PO} \begin{array}{c} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ ertheilte, und welche nach Gladstone

*) H. Schiff, diese Annalen **103**, 169.

identisch mit der Pyrophosphordiaminsäure sein sollte. Schiff hat keine Stickstoffbestimmungen in seinen Salzen ausgeführt; ich habe daher die Versuche Schiff's wiederholt, namentlich um zu constatiren, ob diese Phosphimidsäure identisch mit meiner Diimidodiphosphorsäure ist. Hierbei stellte sich jedoch heraus, dafs nach der von Schiff veröffentlichten Methode sehr wechselnde Gemische von Meta- und Pyrophosphaten mit Imidodiphosphaten erhalten wurden, während die Diimidodiphosphorsäure nicht nachzuweisen war. Die Reaction verläuft nach der Gleichung :

Man mufs, um ein einigermafsen reines Präparat zu bekommen, das Phosphorpentoxyd an den Wänden eines grofsen Kolbens verstäuben, diesen mit Wasser kühlen und einen langsamen Strom von Ammoniak einleiten. Anderenfalls schmilzt das Phosphorpentoxyd zu Tropfen zusammen und die Einwirkung des Ammoniaks ist eine höchst unvollständige.

c) *Diimidodiphosphormonaminsäure.*

Diese Säure entsteht nach Gladstone durch Sättigen von Phosphoroxychlorid mit Ammoniak bei 100° und nachheriges Auswaschen der weifsen Salzmasse mit Wasser, hierbei bleibt die Diimidodiphosphormonaminsäure als unlösliches, amorphes, weifses Pulver zurück. Nach dieser Methode habe ich ebenfalls die Säure dargestellt, da sie durch Einwirkung von Carbamat auf Phosphoroxychlorid nicht zu erhalten ist. Der Procefs geht nach folgender Gleichung vor sich :

Es ist einigermaßen merkwürdig, daß das letzte Chloratom, selbst wenn man das Reactionsproduct noch mehrere Tage mit Ammoniak behandelt, nicht auch durch Amid ersetzt wird : die Amidgruppe und das Chloratom halten sich gegenseitig das Gleichgewicht; ebenso in der freien Säure, welche nur sehr schwach saure Eigenschaften zeigt, Hydroxyl und Amid.

0,757 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben

	Berechnet
1,069 g $P_2O_7Mg_2 = 0,2980$ g P = 39,4 pC. P	39,5 pC. P.

1,0681 g derselben Substanz gaben

0,3441 g $NH_3 = 0,2838$ g N = 26,5 pC. N	26,7 pC. N.
---	-------------

Beim Kochen mit Natronlauge spaltet die Säure genau $\frac{1}{3}$ ihres Stickstoffs als Ammoniak ab, sie bildet dabei das bereits besprochene basische Natriumsalz der Diimidodiphosphorsäure.

0,567 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben
 0,0612 $NH_3 = 0,05029$ N = 8,8 pC.

Diese Abspaltung von gerade $\frac{1}{3}$ des Stickstoffs ist aus der Formel Gladstone's überhaupt nicht zu erklären, während sie mit meiner Formel vollkommen im Einklang steht. Auch erklärt meine Formel in genügender Weise die Mehrbasicität der Säure, welche durch Substitution der Imidwasserstoffatome selbst dreibasische Salze zu bilden im Stande ist. Ganz besonders ist auch die Art der Substitution mit meiner Ansicht gut vereinbar. So giebt Silbernitrat in neutraler Lösung das einbasische Silbersalz :

während durch ammoniakalisches Silbernitrat ein Salz von der Formel :

gefällt wird; diese Thatsache ist von Gladstone selbst beobachtet.

Die Salze der Diimidodiphosphormonaminsäure habe ich nicht wieder untersucht, da dieses bereits von Gladstone eingehend geschehen ist, und ich bei qualitativer Prüfung die Angaben Gladstones bestätigt gefunden habe.

Die freie Säure röthet Lackmus nicht oder doch nur äufserst schwach, gegen Ammoniakwasser verhält sie sich wie eine einbasische Säure. Dieses habe ich ermittelt, indem ich eine abgewogene Menge der Säure mit 50 ccm eines titrirten Ammoniakwassers digerirt, einen aliquoten Theil der Flüssigkeit abpipettirt und mit Schwefelsäure zurücktirt habe.

Es ist wohl zweifellos, dafs diese Säure dieselbe Substanz ist, welche Schiff gefunden und als Phosphorsäuretriamid bezeichnet hatte. Zwar hat seine Analyse 45,6 pC. N und 32,7 pC. P, entsprechend der Zusammensetzung des Triamids, ergeben; aber die Stickstoffbestimmung wurde mit nur 6 cg Substanz und nach einer Methode ausgeführt, welche keine grofse Genauigkeit verbürgt. Zudem aber haben meine Untersuchungen bewiesen, dafs Ammoniak auf Phosphoroxychlorid zunächst nicht in der Weise einwirkt, dafs Amidgruppen an Stelle von Chloratomen eintreten, sondern dafs in erster Linie immer Imidverbindungen entstehen.

Das Phosphorsäuretriamid ist demnach vorläufig wieder als nicht bekannt anzusehen.

d) *Nitrilotrimetaphosphorsäure.*

Wird das Reactionsproduct, welches zur Darstellung der Imidodiphosphorsäure dient, vorsichtig auf 290 bis 300° im Luftbade erhitzt, so tritt, ohne dafs die Masse schmilzt, eine beträchtliche Volumverminderung ein. Es entweicht Ammoniak, der Rückstand ist ein weich anzuführendes, staubendes, weifses Pulver, aus welchem sich bei Behandlung mit kaltem Wasser

nur das Chlorammonium löst, während ein etwas gelblich gefärbtes amorphes Pulver zurückbleibt; dieses enthält noch viel Chlor. Es löst sich leicht in warmem Ammoniakwasser; versetzt man diese Lösung mit Salpetersäure oder Salzsäure bis zur stark sauren Reaction, so entsteht eine geringe Menge eines weissen Niederschlages, während eine andere Säure in Lösung bleibt. Diese Lösung giebt mit fast allen Metallsalzen Niederschläge, die zum Theil als dickliches Oel ausfallen; sie enthält eine neue Säure, die Nitrilotrimetaphosphorsäure, welche durch Condensation aus drei Molekeln des Chlorids der Imidodiphosphorsäure entstanden ist, entsprechend den Gleichungen :

Ehe ich die Säure und ihre Salze beschreibe, will ich die Darstellungsmethode genauer angeben. 150 g Phosphoroxychlorid werden in einen grossen Erlenmeyer'schen Kolben gebracht, dieser mit Eiswasser gekühlt und 150 g Ammoniumcarbamat in ganz kleinen Portionen eingetragen; der Ueberschuss an Carbamat ist zweckmäfsig und vergröfsert die Ausbeute. Man arbeitet so langsam, dafs zu keiner Zeit eine Verflüchtigung des Carbamats eintritt und sorgt ausserdem durch kräftiges Schütteln dafür, dafs die Masse sich gehörig mischt. Nach dem Eintragen alles Carbamats wird ein weites Glasrohr von 1 m Länge, am oberen Ende mit Chlorcalciumverschluss versehen, aufgesetzt und der Kolben 24 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, damit die Reaction sich ruhig vollendet. Es entsteht eine weisse Salzmasse, die durch heftiges Schütteln zu feinem Pulver zerstäubt wird,

um alles gehörig mit dem Ueberschuß des Carbamats zu mengen. Den Kolben bringt man in ein Luftbad und setzt ihn hier 6 Stunden einer Temperatur von 290° aus. Nach dieser Zeit ist der Inhalt an den heißen Glaswänden etwas geschmolzen oder gesintert : diese geschmolzene Masse ist stickstofffrei und in Wasser löslich, die Lösung enthält Graham's Modification der Metaphosphorsäure. Ein aus dieser wässerigen Lösung mit Baryumchlorid erhaltenes unlösliches Baryumsalz enthielt 4,8 pC. H_2O , 38,2 pC. Ba, 20,7 pC. P. Man muß sich auf das sorgfältigste in acht nehmen, daß diese geschmolzene Masse nicht mit dem übrigen Kolbeninhalte vermischt werde. Am besten bringt man daher den ganzen Kolbeninhalt, ohne zu schütteln und zu pulvern, auf ein engmaschiges Drahtnetz und siebt das staubförmige Pulver ab, welches allein zu den ferneren Versuchen brauchbar ist. Dieses Pulver wird durch Decantiren mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis die Chlorreaction ganz schwach geworden, das Chlorammonium also so gut wie beseitigt ist. Man bringt jetzt eine größere Menge fünfprocentigen Ammoniakwassers hinzu, erwärmt damit bis zur klaren Lösung und läßt erkalten. Die kalte Lösung wird mit Salzsäure versetzt, der Niederschlag abfiltrirt; im Filtrate hat man eine salzsaure Lösung der reinen Nitrilotrimetaphosphorsäure, gemengt mit Chlorammonium.

Diese stark saure Lösung giebt mit fast allen wasserlöslichen Metallsalzen Niederschläge, jedoch keine Fällung mit Quecksilberchlorid, Mercurinitrat, Ferrosulfat. Die meisten Niederschläge fließen beim Schütteln zu einem dicken Oel zusammen und trocknen zu einem harten Glase ein, welches stets eine Molekel Wasser enthält; die pulverförmigen Niederschläge sind theils wasserfrei, theils enthalten sie ebenfalls eine Molekel Wasser. Zur Feststellung des Charakters der Säure habe ich das Baryumsalz in größerer Menge dargestellt

und durch mehrere Analysen seine Zusammensetzung genau ermittelt. Die Analyse verursacht bei allen Salzen einige Schwierigkeiten, besonders die Bestimmung des Stickstoffs. Durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure wird die Nitrilotrimetaphosphorsäure nur äußerst langsam in Orthophosphorsäure übergeführt, so daß man auf diesem Wege den Stickstoff nicht bestimmen kann. Die Verbrennung mit Natronkalk zeigte zwar den Stickstoffgehalt, aber die Resultate differirten um ganze Procente. Mengt man jedoch die Nitrilotrimetaphosphate mit der sechsfachen Menge feingepulverten Aetzkali's und verbrennt mit Natronkalk, so sind die erhaltenen Zahlen befriedigend. Es zeigt sich demnach hier eine Verschiedenheit von der Nitrilosulfonsäure, welche beim Verbrennen mit Natronkalk ihren Stickstoff nicht als Ammoniak hergibt.

Kocht man die Nitrilotrimetaphosphate mit concentrirter Schwefelsäure unter Zusatz von Brom oder rother rauchender Salpetersäure, so erfolgt gewöhnlich die Umwandlung in Orthophosphorsäure innerhalb weniger Stunden.

1. *Baryumnitrilotrimetaphosphat* ist ein weißes Pulver, in verdünnten und concentrirten Säuren unlöslich, verdünnte Schwefelsäure scheidet jedoch alles Baryum als Sulfat ab, falls man längere Zeit damit erwärmt. Durch Kochen mit einer concentrirten Lösung von Natriumcarbonat oder Natriumhydrat ist das Salz vollkommen umsetzbar. Es ist in Ammoniakwasser unlöslich.

Zur Analyse wurde das Salz sechs Stunden mit concentrirter Schwefelsäure gekocht, unter stündlichem Abkühlen und Zusatz von Brom. Die klare Lösung wurde in viel Wasser gegossen, das hierdurch ausgeschiedene Baryumsulfat abfiltrirt und im Filtrat die Phosphorsäure bestimmt.

Die gefundenen Zahlen stimmen mit Ausnahme der ersten Analyse befriedigend überein mit den Werthen, welche berechnet sind aus der Formel :

0,857 g des über Schwefelsäure getrockneten Baryumnitrilotrimetaphosphates verloren bei 100° 0,041 H₂O.

0,4255 g des wasserfreien Salzes gaben

	Berechnet
0,275 g SO ₄ Ba = 0,16197 g Ba = 38,1 pC. Ba	38,5 pC. Ba
0,389 g P ₂ O ₇ Mg ₂ = 0,10872 g P = 25,5 „ P	26,1 „ P.

0,3905 g des wasserfreien Salzes gaben

0,256 g SO ₄ Ba = 0,15078 g Ba = 38,6 pC. Ba.
0,363 g P ₂ O ₇ Mg ₂ = 0,10127 g P = 25,9 „ P.

0,7002 g des wasserfreien Salzes gaben

0,460 g SO ₄ Ba = 0,27094 g Ba = 38,6 pC. Ba.
0,655 g P ₂ O ₇ Mg ₂ = 0,18274 g P = 26,0 „ P.

0,802 g des wasserfreien Salzes gaben mit Natronkalk und Aetzkali verbrannt

	Berechnet
0,04063 g NH ₃ = 0,03346 g N = 4,1 pC. N	3,95 pC. N.
1,2315 g auf gleiche Weise verbrannt gaben	
0,0623 g NH ₃ = 0,05131 g N = 4,2 pC. N.	

Um die Basicität der Säure zu bestimmen, habe ich die Fällung des Baryumsalzes in neutraler und ammoniakalischer Lösung ausgeführt, aber stets mit demselben Resultate; das vorhin beschriebene Baryum Salz ist demnach kein saures, sondern ein neutrales Salz.

Unter den Constitutionsformeln, welche sich aus der empirischen Formel N . P₃O₇Ba ableiten lassen, ist nur eine mit der Entstehungsweise und dem ganzen Charakter der Säure gut vereinbar, nämlich :

analog der von Lindbom *) für die Trimetaphosphorsäure aufgestellten.

Es ist zunächst wohl unzweifelhaft, daß das Stickstoffatom mit drei Phosphoratomen verknüpft ist, da es sich als aufser-

*) Lindbom, Om Trimetaphosphorsyran, Lund 1874.

ordentlich fest gebunden erweist. Die ganze Formel entspricht ferner der Thatsache, daß kein Phosphoratom eine besondere Rolle spielt, die symmetrische Gestalt der Formel drückt dieses in genügender Weise aus. Endlich ist die Säure unzweifelhaft ein Derivat der Metaphosphorsäure, dafür spricht einerseits die Entstehungstemperatur, andererseits die leichte Umwandlung beim Schmelzen und die Aehnlichkeit, besonders der öligen Salze, mit der von H. Rose untersuchten Modification der Metaphosphorsäure.

H. Rose *) schmolz Phosphorsalz in einem Platintiegel, kühlte die Schmelze rasch ab und löste in Wasser. Diese Lösung gab mit den meisten Metallsalzen Niederschläge, welche beim Schütteln zu einer terpenartigen Masse zusammenflossen. Obwohl diese Salze in sehr vielen Punkten Verschiedenheit von den meinigen zeigen, ist dennoch die nahe Verwandtschaft zwischen beiden nicht zu verkennen.

In der Folge hat Th. Fleitmann **) die verschiedenen Modificationen der Metaphosphorsäure näher untersucht; er fand zuerst, daß das Entstehen jeder Modification abhängig ist von einer bestimmten Gruppe von Basen, mit denen die Phosphorsäure erhitzt worden war. Ferner zeigte Fleitmann, daß man durch Annahme einer Polymerisation das verschiedene Verhalten der Metaphosphorsäuren wenigstens bei der Di- und Trimetaphosphorsäure erklären kann; er characterisirte besonders die Di- und Trimetaphosphorsäure durch Darstellung von Doppelsalzen. Obwohl aus diesen Untersuchungen hervorgeht, daß die Säure von H. Rose nicht die Trimetaphosphorsäure ist, behalte ich dennoch obige Formel und auch den Namen bei, da eine Verdoppelung der

*) H. Rose, Pogg. Ann. 1849, **76**, 1.

) Th. Fleitmann, diese Annalen, **65, 304; Pogg. Ann. **78**, 233 und 338.

Formel vorläufig nur eine Complication, aber keine Erklärung in sich schliessen würde.

2. *Calciumnitriлотrimetaphosphat* ist dem Baryumsalz sehr ähnlich, es löst sich aber bereits bei längerem Kochen mit concentrirter Salzsäure und noch viel leichter in rauchender Salpetersäure. In Ammoniakwasser und Natronlauge ist es unlöslich.

Zur Analyse habe ich das Salz wiederholt mit rother rauchender Salpetersäure zur Trockne abgedampft mit schliesslich mit Schwefelsäure im geringen Ueberschufs die Salpetersäure vertrieben. Nach Hinzufügen einer gröfseren Menge absoluten Alkohols schied sich alles Calciumsulfat aus; ich habe dieses jedoch nicht direct gewogen, sondern mit Natriumcarbonat aufgeschlossen und schliesslich das Calcium als Oxalat gefällt.

0,422 g des über Schwefelsäure getrockneten Calciumsalzes verloren bei 100° 0,027 g H_2O .

0,395 g des wasserfreien Salzes gaben Berechnet :
 0,0856 g $CaO = 0,061127$ g $Ca = 15,4$ pC. 15,5 pC. Ca
 was sehr gut stimmt für die Formel $N \cdot P_3O_7Ca + H_2O$.

3. *Aluminiumnitriлотrimetaphosphat*. Aluminiumsulfat bringt in der Lösung der freien Säure einen äufserst voluminösen Niederschlag hervor, der sich nur schwierig auswaschen läfst. Das trockne Salz wird durch concentrirte Salz- und Salpetersäure anscheinend gar nicht verändert, durch andauerndes Kochen mit concentrirter Schwefelsäure findet langsame Lösung statt. Warme Natronlauge löst ebenfalls, und zwar sehr leicht, durch verdünnte Schwefelsäure wird aber das Salz unverändert wieder ausgefällt. Wie Natronlauge wirkt auch eine concentrirte Lösung von Natriumcarbonat, Ammoniakwasser löst dagegen nicht. Ich habe das Salz nicht analysirt.

4. *Ferrinitriлотrimetaphosphat*. Durch Eisenchlorid entsteht in stark saurer Lösung ein gelbweifser Niederschlag,

welcher beim Trocknen dunkler wird. Dieser ist in allen Säuren, auch in concentrirten, ganz unlöslich. Man kann ihn jedoch leicht in Lösung bringen, wenn man ihn mit verdünnter Schwefelsäure übergießt und einige Zinkstückchen hinzufügt: hierdurch tritt vollständige Umwandlung in das leicht lösliche Ferrosalz ein. In Ammoniak ist das Salz leicht löslich, beim Kochen scheidet sich kein Ferrihydrat aus und durch Säuren wird das Salz unverändert wieder ausgefällt. Durch Schwefelammonium tritt vollständige Umsetzung ein, indem schwarzes Schwefeleisen sich bildet. Ammoniumcarbonat wirkt unter Kohlendioxydentwicklung wie Ammoniakwasser, Natronlauge und Natriumcarbonat verwandeln das Salz in einen braunen Niederschlag.

Zur Analyse habe ich das Ferrisalz mit verdünnter Schwefelsäure und Zink in das Ferrosalz übergeführt und dieses mit Kaliumpermanganat titirt.

0,394 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 100° nichts an Gewicht.

	Berechnet
0,394 g enthielten 0,05694 Fe = 14,4 pC.	14,58 pC. Fe.
Das Ferrisalz hat demnach die Formel $(\text{NP}_3\text{O}_7)_3\text{Fe}_4$.	

5. *Chromnitrilotrimetaphosphat*. Eine Lösung von Chromalaun bringt in einer Auflösung der freien Nitrilotrimetaphosphorsäure, welche nicht zu viel freie Salpetersäure enthält, einen dunkelgrünen flockigen Niederschlag hervor, welcher bei längerem Stehen zu einer schweren öligen Masse zusammenfließt. Läßt man diese in papierdünner Schicht über Schwefelsäure eintrocknen, so entsteht ein gleichgefärbtes, sehr hartes Glas, welches sich nur schwierig pulvern läßt. Es ist in Ammoniak leicht löslich, beim Kochen der Lösung scheidet sich nichts aus. Kalte Natronlauge löst zu einer grünen Flüssigkeit, die beim Kochen einen grünen Niederschlag absetzt, der in verdünnten Säuren nur schwierig löslich ist, aber beim Behandeln damit wieder terpentinarartig wird. Verdünnte Sal-

petersäure und Salzsäure lösen das Salz bei längerem Kochen, es entsteht deshalb auch nur in schwach saurer Lösung. Analysirt habe ich dasselbe nicht.

6. *Cobaltonitrilotrimetaphosphat* entsteht durch Fällung mittelst Cobaltnitrat. Es ist eine blutrothe, vollständig flüssige Masse, die sich spurenweise in Wasser löst und dieses dadurch schwach röthet. Der Niederschlag entsteht nur in ganz schwach saurer Lösung; er löst sich auch ziemlich leicht, namentlich in Salpetersäure. Das getrocknete Salz, welches ein schönes rothes Glas bildet, ist in Wasser ganz unlöslich und nur wenig löslich in verdünnten Säuren, aber leicht in Ammoniakwasser mit gelbrother Farbe. Schwefelammonium zersetzt leicht und vollständig. Durch Kochen mit Natriumcarbonat wird Cobaldehyd ausgeschieden, welches sich infolge des frei werdenden Kohlendioxyds zu einer schaumigen Masse aufbläht; mit Natronlauge erfolgt die Umsetzung schon in der Kälte. Beim Erhitzen im Glasröhrchen wird das Salz zunächst blau, schmilzt dann leicht unter starkem Schäumen und hinterläßt ein blaues Glas.

Zur Bestimmung des Cobalts habe ich das Cobaltosalz mit concentrirter Schwefelsäure und Brom vier Stunden gekocht, die Lösung in Wasser eingetragen und mit Ammoniak neutralisirt, dann durch Schwefelammonium das Schwefelcobalt gefällt. Dieses wurde in Königswasser gelöst, die freie Säure verjagt und die Lösung in siedende Natronlauge eingetragen. Der Niederschlag wurde im Wasserstoffstrome in Metall übergeführt.

0,410 g des über Schwefelsäure getrockneten feingepulverten Cobaltsalzes verloren bei 100° 0,025 g H₂O.

0,385 g des wasserfreien Salzes gaben :

0,0805 g Co = 20,9 pC. Co

Diese Zahlen stimmen für die Formel

Berechnet

21,2 pC. Co

7. *Nickelnitrilotrimetaphosphat* wird durch Fällung in nicht zu saurer Lösung mittelst Nickelsulfat erhalten. Es bildet eine flockige apfelgrüne Masse, die beim Schütteln zu einem terpentinartigen Brei zusammenfließt. Sowohl das frisch gefällte, wie das getrocknete Salz sind in verdünnten Säuren unlöslich. Schwefelammonium zersetzt sehr langsam, Ammoniakwasser und Ammoniumcarbonat lösen nicht. Beim Erhitzen im Röhrchen wird das Salz zunächst grau, dann röthlich unter Schmelzen; hierbei schäumt es nur wenig.

Das Nickel wurde als Oxydul bestimmt, nachdem das Salz ebenso wie das Cobaltosalz zersetzt worden war.

0,555 g des über Schwefelsäure getrockneten Nickelsalzes verloren
bei 100° 0,038 g H₂O.

0,517 g des wasserfreien Salzes gaben

	Berechnet
0,138 g NiO = 0,1085 Ni = 21,0 pC. Ni	21,18 pC. Ni
das Salz hat also die Formel N ₃ O ₇ Ni + H ₂ O.	

8. *Kupfernitrilotrimetaphosphat*. — In stark saurer Lösung bringt Kupfersulfat keinen Niederschlag hervor, in ganz schwach saurer entsteht eine blaue harzige Masse, die sich nur schwierig durch Auskneten mit Wasser reinigen läßt. Trocknet man diese über Schwefelsäure, so verwittert sie zu einem blaugrünen Pulver, das bei 110° schmutziggrau wird. Beim Erhitzen im Röhrchen entweicht der Rest des Wassers, das Salz wird fast weiß und schmilzt unter Gasentwicklung. In Ammoniakwasser ist das Kupfersalz sehr leicht löslich zu einer lasurblauen Flüssigkeit, die durch verdünnte Säuren entfärbt wird, ohne dafs ein Niederschlag entsteht. Kalte Natronlauge greift nur langsam an, beim Kochen verwandelt sie das Salz in schwarzes Kupferoxyd.

Die durch Analyse erhaltenen Zahlen stimmten mit den berechneten um ganze Procente nicht überein, was wohl hauptsächlich dem wechselnden Wassergehalte zuzuschreiben ist. Das Kupfersalz ist das einzige Salz der Nitrilotrimeta-

phosphorsäure, welches bei gewöhnlicher Temperatur mehr als eine Molekel Wasser enthält.

9. *Manganonitrilotrimetaphosphat*. — Manganosulfat fällt aus der Lösung der Nitrilotrimetaphosphorsäure eine schwach gelbroth gefärbte Flüssigkeit, die im Exsiccator zu einem gleichgefärbten, sehr harten Glase eintrocknet. In verdünnten Säuren ist dieses ganz unlöslich, sehr schwer löslich in Natronlauge, leicht dagegen mit rothbrauner Farbe in Ammoniakwasser. Schwefelammonium zersetzt leicht, Natrium- und Ammoniumcarbonat greifen nicht an. Im Röhrchen erhitzt schmilzt das Salz leicht, ohne dafs die Farbe sich ändert; infolge des entweichenden Gases wird die Schmelze zu einer sehr voluminösen Masse.

Zur Analyse habe ich das äufserst fein gepulverte Salz längere Zeit mit Schwefelammonium digerirt, das Schwefelmangan abfiltrirt, in Salzsäure gelöst, dann in neutraler Lösung das Mangan als Oxalat ausgefällt und letzteres durch Glühen in Oxydoxydul übergeführt.

0,603 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 100° 0,037 g H₂O.

0,566 g des wasserfreien Salzes gaben

	Berechnet
0,157 g Mn ₃ O ₄ = 0,11309 Mn = 19,9 pC. Mn	20,09 pC. Mn.

Daraus folgt die Formel N . P₃O₇Mn + H₂O.

10. *Magnesiumnitrilotrimetaphosphat*. — Dieses Salz entsteht auch in stark saurer Lösung, es ist das am leichtesten darstellbare unter den Salzen von ölicher Consistenz. Ich habe deshalb dieses Salz, wie das Baryumsalz einer vollständigen Analyse unterworfen. In rauchender Salpetersäure und in concentrirter Schwefelsäure ist das Magnesiumsalz bei Zusatz von Brom leicht löslich, concentrirte Salzsäure greift dagegen nur äufserst langsam an. Behandelt man es mit warmer Natronlauge, so bildet sich eine undurchsichtige Masse, ähnlich wie gelatinöse Kieselsäure, diese löst sich in verdünnten

Säuren. Ammoniakwasser löst nicht, ebensowenig Ammoniumcarbonat. Beim Erhitzen im Röhrchen wird das Salz undurchsichtig unter Entwicklung von Wasserdämpfen. Bei höherer Temperatur schmilzt es zu einer sehr voluminösen Masse.

Zur Analyse habe ich das Magnesiumsalz mit rother rauchender Salpetersäure vier Stunden gekocht, die freie Säure verjagt und den Rückstand in Wasser gelöst. Diese Lösung wurde neutralisirt und essigsauer gemacht, dann die Phosphorsäure mit essigsauerm Blei ausgefällt. Das Filtrat vom Bleiphosphat wurde mit Schwefelwasserstoff entbleit und das Magnesium mit Ammonphosphat und Ammoniak gefällt. Aus dem Bleiphosphat wurde die Phosphorsäure durch Schwefelammonium abgeschieden und mittelst Magnesiamischung bestimmt. Der Stickstoff wurde nach der beim Baryum bereits beschriebenen Methode bestimmt.

0,726 g des über SO_4H_2 getrockneten Magnesiumsalzes verloren
bei 100° 0,0471 g H_2O .

Berechnet für 1 aq 0,0503 g H_2O .

0,679 g des wasserfreien Salzes gaben

		Berechnet
für Mg	0,312 g $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2 = 0,06739$ Mg = 9,9 pC. Mg	9,88 pC. Mg
" P	0,918 " " = 0,25612 P = 37,7 " P	38,3 " P.

1,149 g des wasserhaltigen Salzes gaben

0,07552 g $\text{NH}_3 = 0,06216$ N = 5,8 pC. N 5,78 " N.

Die Zahlen für Wasser und Phosphor stimmen schlecht zu den berechneten, es liegt dieses wohl daran, daß das Magnesiumsalz auch bei 100° Feuchtigkeit hartnäckig festhält. Das Salz hat dennoch zweifellos die Formel

11. *Zinknitrilotrimetaphosphat* wird nur in ganz schwach saurer Lösung gefällt und zwar als ölige Masse. Es ist in Ammoniak leicht löslich, auch in kochendem Ammoncarbonat und in Natronlauge.

Das Cadmiumsalz verhält sich genau ebenso, nur wird es pulverförmig niedergeschlagen. Ich habe beide Salze nicht analysirt.

12. *Mercuronitrilotrimetaphosphat*. — Zur Darstellung des Quecksilber-, Blei- und Silbersalzes war die bisher verwendete Lösung der Nitrilotrimetaphosphorsäure nicht anwendbar, da dieselbe gröfsere Mengen von Chlorammonium enthält. Ich mufste daher den Umweg einschlagen, zunächst das Eisensalz darzustellen, dieses mit Schwefelammonium zu zersetzen und aus dem erhaltenen Ammoniumnitrilotrimetaphosphat die freie Säure mittelst Salpetersäure darzustellen. Das Quecksilbersalz wird aus dieser Lösung mittelst Mercuronitrat erhalten. Es ist ein blendend weifses Pulver, welches am Lichte dunkler wird; es ist unlöslich in Ammoniak, Natronlauge, Ammoncarbonat, leicht löslich in rother rauchender Salpetersäure.

Behufs der Quecksilberbestimmung wurde das Salz mehrere Stunden mit rother rauchender Salpetersäure gekocht, die freie Säure verjagt und aus der wässrigen Lösung mit Schwefelwasserstoff das Quecksilber gefällt.

0,355 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 100° nichts an Gewicht.

Berechnet

0,355 g gaben 0,262 HgS = 0,22584 Hg = 63,6 pC. 64,6 pC.

Das Salz ist demnach wasserfrei und hat die Formel $N_3P_3O_7Hg_2$.

13. *Bleinitrilotrimetaphosphat* wird auch aus stark saurer Lösung durch Bleinitrat gefällt. Es ist ein weifses Pulver, in Ammoniak und verdünnten Säuren unlöslich, löslich in Natronlauge und rauchender Salpetersäure. Es schmilzt leicht unter starkem Schäumen. Es ist, ebenso wie das Mercurosatz, wasserfrei.

14. *Nitrilotrimetaphosphorsäure*. — Die Isolirung der reinen Säure ist mir nicht geglückt. Ich habe Versuche in dieser Richtung angestellt mit dem Baryum- und dem Blei-

salze, indem ich die Säure mit Schwefelsäure resp. Schwefelwasserstoff frei machte; die auf diese Weise erhaltene wässrige Säure krystallisierte jedoch nicht, sondern blieb ein amorpher Syrup. Die Lösung liefs sich unverändert eindampfen.

Ein gleiches Verhalten zeigen die Salze der Alkalimetalle, sie sind ebenfalls wasserlöslich und nicht krystallisierbar. Es konnten deshalb weder die freie Säure noch die Salze der Alkalimetalle analysirt werden.

Zum Schlufs gebe ich eine Zusammenstellung der bisher betrachteten Säuren resp. ihrer Chloride nach ihrer Entstehungsweise :

1. Imidodiphosphorsäure $\text{NH} \begin{array}{c} \text{PO} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{O} \\ \text{PO} \diagdown \text{OH} \end{array}$; Chlorid $\text{NH} \begin{array}{c} \text{PO}=\text{Cl}_2 \\ \diagdown \text{O} \\ \text{PO}=\text{Cl}_2 \end{array}$;
 - a. aus POCl_3 und $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ bei 0° ;
 - b. aus $\text{NH} \begin{array}{c} \text{PO} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{NH} \\ \text{PO} \diagdown \text{OH} \end{array}$ durch Kochen mit sauren Metallsalzlösungen ;
 - c. aus P_2O_5 und NH_3 bei 0° .
2. Diimidodiphosphorsäure $\text{NH} \begin{array}{c} \text{PO} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{NH} \\ \text{PO} \diagdown \text{OH} \end{array}$; Chlorid $\text{NH} \begin{array}{c} \text{PO} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{NH} \\ \text{PO} \diagdown \text{Cl} \end{array}$;
 - a. aus POCl_3 und $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ bei 100° ;
 - b. aus POCl_3 und NH_3 bei 0° ;
 - c. aus $\text{NH} \begin{array}{c} \text{PO} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{NH} \\ \text{PO} \diagdown \text{OH} \end{array}$ durch Kochen mit Alkalien.
3. Diimidodiphosphormonaminsäure $\text{NH} \begin{array}{c} \text{PO} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{NH} \\ \text{PO} \diagdown \text{OH} \end{array}$;
 Chlorid $\text{NH} \begin{array}{c} \text{PO} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{NH} \\ \text{PO} \diagdown \text{Cl} \end{array}$;
 aus POCl_3 und NH_3 bei 100° .
4. Nitrilotrimetaphosphorsäure $\text{N} \begin{array}{c} \text{PO} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{O} \\ \text{PO} \diagdown \text{O} \\ \text{PO} \diagdown \text{OH} \end{array}$;
 Chlorid $\text{N} \begin{array}{c} \text{PO}=\text{Cl}_2 \\ \diagdown \text{O} \\ \text{PO}=\text{Cl}_2 \\ \text{PO}=\text{Cl}_2 \end{array}$;
 aus $\text{NH}(\text{POCl}_2)_2$ durch Erhitzen auf 290° .

II. Einwirkung von Ammoncarbamat auf die Säurechloride des Schwefels.

Die in Folgendem beschriebenen Versuche wurden angestellt, um zu den neutralen Amiden der Schwefelsäure, der Pyroschwefelsäure und der schwefligen Säure zu gelangen; in zweiter Linie sollte eine Darstellung der Sulfaminsäure aus dem Schwefelsäuremonochlorhydrin versucht werden. Diese Arbeit ist von sehr wenig Erfolg begleitet gewesen, da es äußerst schwierig ist, die gebildeten Amide von dem gleichzeitig entstandenen Chlorammonium zu trennen, indem diese Amide durch Wasser äußerst leicht verseift werden, so daß man die Ammonsalze der betreffenden Säuren erhält.

Als Ausgangsmaterial dienten das Sulfurylchlorid, Pyrosulfurylchlorid, Thionylchlorid und Schwefelsäuremonochlorhydrin, welche der Einwirkung des Ammoniumcarbamats unterworfen wurden.

1. *Einwirkung von Thionylchlorid auf Ammoniumcarbamat.* — H. Schiff*) liefs auf Thionylchlorid Ammoniak einwirken und glaubte in dem Reactionsproduct ein Gemenge von Thionylamid und Chlorammonium vor sich zu haben, entsprechend der Gleichung :

Eine Isolirung des gebildeten Thionylamids war jedoch Schiff nicht möglich.

Später wiederholte Michaelis**) diese Versuche und constatirte, daß in der erhaltenen gelben krystallinischen Masse kein Thionylamid, sondern durch Schwefelkohlenstoff ausziehbarer Schwefelstickstoff enthalten sei. Wurde der Rückstand mit Wasser behandelt, so löste dieses tetrathion-

*) H. Schiff, diese Annalen **102**, 113 (1857).

) Michaelis, Zeitschr. f. Chemie [2] **6, 460 (1870); Jenaische Zeitschr. **6**, 79.

saures und trithionsaures Ammon. Meine Versuche, mittelst des Ammoniumcarbamats zum Thionylamid zu gelangen, sind ebenfalls resultatlos verlaufen, es scheint demnach letzteres überhaupt nicht existenzfähig zu sein, oder aber durch Wasser äufserst leicht zersetzt zu werden. Behandelt man Thionylchlorid mit der berechneten Menge Carbat, so tritt eine lebhaft Reaction ein, welche durch Abkühlen nur wenig gemindert werden kann. Die Masse nimmt, so lange das Chlorid noch im Ueberschufs vorhanden ist, eine rothe Farbe an, während gleichgefärbte Dämpfe in grossen Massen in die Luft entweichen. Die rothe Farbe macht einer gelben Platz, nachdem alles Carbat hinzugefügt ist; bei gelindem Erwärmen wird die Farbe beinahe weifs und das Endproduct hat genau dieselben Eigenschaften, wie das von Michaelis mittelst Ammoniak erhaltene. Ich habe deshalb von einer weiteren Untersuchung abgesehen.

Das zu diesem Versuche nöthige *Thionylchlorid* habe ich gleichzeitig mit Pyrosulfurylchlorid aus Schwefeloxytetrachlorid gewonnen, welches beim Erhitzen in offenen Gefäfsen nach der Gleichung $4\text{S}_2\text{O}_3\text{Cl}_4 = \text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2 + 5\text{SOCl}_2 + \text{Cl}_4 + \text{SO}_2$ zerfällt.

Das *Schwefeloxytetrachlorid* wurde nach der Methode von Michaelis*) dargestellt.

2. *Einwirkung von Ammoncarbat auf Sulfurylchlorid, Pyrosulfurylchlorid und Schwefelsäuremonochlorhydrin.* — Läfst man auf die genannten drei Säurechloride des Schwefels, welche durch Eiswasser gekühlt sind, Ammoniumcarbat einwirken, so erhält man, nach Ausschütteln des Salmiaks mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Wasser in allen drei Fällen dieselbe Substanz, nämlich Ammoniumimidosulfonat.

*) Diese Annalen **170**, 24 (1873).

Diese Erscheinung ist für das Schwefelsäuremonochlorhydrin verhältnißmäßsig leicht zu erklären. Trägt man das Carbat auch in ganz kleinen Portionen in sehr stark abgekühltes Schwefelsäurechlorhydrin, so ist die Temperatursteigerung doch jedesmal so groß, daß das Carbat dissociirt wird. Ein Theil wird dampfförmig zum Kölbchen hinausgeschleudert, der andere Theil wirkt nur in seinen Zersetzungsproducten auf das Chlorhydrin ein, also als gasförmiges Ammoniak. Berglund*) hat aber bereits gezeigt, daß bei Einwirkung von Ammoniakgas auf Schwefelsäurechlorhydrin nicht sulfaminsaures, sondern imidosulfonsaures Ammon entsteht, entsprechend der Gleichung :

Für das Pyrosulfurylchlorid ist der Prozeß der Bildung von Ammoniumimidosulfonat weniger einfach. H. Rose hat bereits die Ansicht ausgesprochen, daß bei Einwirkung von Ammoniak auf Pyrosulfurylchlorid imidosulfonsaures Ammon entstehen möchte, hat aber kein einheitliches Präparat erhalten können.

Man erklärt das Entstehen am einfachsten aus der Annahme, daß zunächst ein Imidodisulfurylamid sich bildet, welches beim Behandeln mit Wasser zu dem Ammoniumsalz der Imidosulfonsäure verseift wird, nach der Gleichung :

Diese Annahme wird wahrscheinlich durch das Verhalten des Schwefeltrioxyds gegen Ammoniak; denn auch dieses liefert

*) Berglund, Om Imidosulfonsyran. Acad. Afh. Lund 1876.

imidosulfonsaures Ammon; ich habe deren Richtigkeit jedoch auch dadurch bewiesen, daß es mir gelungen ist, das Imidosulfurylamid zu isoliren und die bereits formulirte Zersetzung mit Wasser zu beobachten.

10 g Pyrosulfurylchlorid wurden in ein kleines Erlenmeyer'sches Kölbchen gebracht, dieses verkorkt und einige Zeit in eine Kältemischung gestellt. Dann wurden mittelst der beschriebenen Streuvorrichtung 8 g Carbamat eingetragen und zwar in so kleinen Portionen und mit so großen Zeitintervallen, daß darüber die Zeit von zwei Stunden verstrich. Die Einwirkung war bei der niedrigen Temperatur eine mäßige; bei jedem Eintragen erfolgte ein kurzes Aufschäumen, die Temperatursteigerung ging aber nicht so weit, daß Carbamat sich verflüchtigte. Nachdem alles Carbamat eingetragen war, wurde mittelst eines Glasstabes die ganze Masse schleunigst fein verrührt, um jedes Eindringen von Luftfeuchtigkeit zu vermeiden, ein langes weites Glasrohr, welches am oberen Ende Chlorcalciumverschluss hatte, aufgesetzt und nun bei Zimmertemperatur der Apparat ruhig stehen gelassen, um die Reaction zu vollenden. Hierauf wurde der Apparat unverändert in ein Wasserbad gestellt und 5 Stunden auf 60° erhitzt, um den geringen Ueberschuß von Carbamat vollständig auszutreiben; letzteres condensirte sich in dem aufgesetzten Glasrohr. Das Reactionsproduct ist ein weißes Pulver, welches leicht wie Mehl verstaubt, es ist ein Gemenge von Imidosulfurylamid und Chlorammonium. Die Trennung dieser beiden Bestandtheile verursacht große Schwierigkeiten, mir ist sie auf folgendem zeitraubenden und umständlichen Wege gelungen. Ueber calcinirter Pottasche getrockneter Alkohol, welcher mit trockenem Ammoniak fast gesättigt ist, löst das Imidoamid fast gar nicht, dagegen Chlorammonium in ziemlich beträchtlicher Menge. Nachdem ich daher das obige Gemenge mit je 150 cbcm dieses Alkohols 20 mal ausgeschüttelt

hatte, war der Salmiakgehalt bis auf einige Procente heruntergegangen. Der Alkohol wurde von dem zurückgebliebenen Pulver abgeprefst, letzteres in ganz wenig Ammoniakwasser gelöst und diese Lösung in Eis gestellt. Nach einiger Zeit hatten sich am Boden des Gefäßes schön glänzende Krystalle in feinen oft parallel verwachsenen Lamellen abgesetzt. Als die Lösung sich etwas erwärmt hatte, erschienen plötzlich die derben Krystalle des Ammoniumimidisulfonats in grofser Menge und wiederholte sich diese Erscheinung bei allen meinen Versuchen.

Die Krystalle des Imidosulfurylamids verlieren ihren Glanz in trockener Luft nicht. Im Schmelzröhrchen erhitzt geben sie ein weifses, bei stärkerem Erhitzen ein gelbes Sublimat. Mit Ammoniakwasser gekocht geht die Lösung des Imidosulfurylamids vollständig in imidosulfosaures Ammonium über.

Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure wird das Imidoamid vollständig in Ammoniumsulfat übergeführt.

0,411 g Imidoamid gaben		Berechnet
1,0863 g SO ₄ Ba = 0,1495 g S = 36,2 pC. S.		36,38 pC. S.
0,235 g Imidoamid gaben		
0,0574 g N = 24,4 „ N		24,0 „ N.
0,527 g Imidoamid gaben beim Kochen mit Natronlauge		
0,1016 g NH ₃ = 0,08352 g N = 15,9 pC. N		16,0 „ N.

Das Imidoamid spaltet demnach $\frac{2}{3}$ seines Stickstoffs beim Kochen mit Natronlauge ab und geht dabei in imidosulfosaures Natron über.

Die Entstehung des imidosulfosauren Ammoniums aus Sulfurylchlorid erklärt man am besten ebenfalls durch die Annahme, dafs primär das Imidosulfurylamid entsteht, nach der Gleichung :

V. Regnault*) stellte im Jahre 1838 Versuche an über die Einwirkung von Ammoniakgas auf Sulfurylchlorid; er erhielt hierbei ein weißes, hygroskopisches, äußerst leicht lösliches Pulver, welches bei der Analyse folgende Zahlen ergab :

6,16 pC. H ₂	34,78 pC. Cl ₂ .
27,92 „ N ₂	31,82 „ SO ₃ .

Diese Werthe passen für die Formel :

in der That gab auch Regnault diese Deutung, eine Trennung der beiden Bestandtheile gelang ihm jedoch nicht. An Stelle von Ammoniak habe ich Ammoniumcarbamat auf das Sulfurylchlorid einwirken lassen und zwar genau nach dem beim Imidosulfurylamid beschriebenen Verfahren. Unter mindestens 50 Versuchen ist es mir indeß nur zweimal gelungen, krystallisirtes Sulfamid zu erhalten, während in allen anderen Fällen imidosulfosaures Ammonium, einige Male auch Ammoniumsulfat erhalten wurde. Ich kann daher die Versuchsbedingungen nicht angeben; soviel ist jedoch sicher, dafs, falls man nicht bei sehr niedriger Temperatur arbeitet, stets das Ammoniumimidosulfonat erhalten wird.

Das *Sulfamid* ist äußerst leicht in Wasser löslich. Legt man einige Krystalle auf ein Uhrglas und haucht darauf, so bildet sich durch die wenige condensirte Feuchtigkeit sofort eine klare Lösung. Es krystallisirt in verfilzten nadelförmigen Krystallen von schönem Seidenglanze. Diese lassen sich auf annähernd 200° erhitzen, ohne zu schmelzen, oberhalb dieser Temperatur erfolgt die Bildung eines weissen oder gelben Beschlags. Ersterer wird unverändertes Sulfamid, letzterer das von Rose beschriebene Sulfitammon sein.

*) Regnault, Ann. de chimie et de phys. **69**, 170.

Sulfamid geht beim Kochen mit concentrirter Salzsäure vollständig in Ammoniumsulfat über.

0,412 g Sulfamid gaben		Berechnet
1,000 g $\text{SO}_4\text{Ba} = 0,1372$	g S = 33,3 pC. S	33,33 pC. S.
0,304 g Sulfamid gaben		
0,1062 g $\text{NH}_3 = 0,087458$	g N = 28,7 „ N	29,1 „ N.

3. *Ammoniumimidosulfonat*. — Die großen Mengen von imidosulfosaurem Ammonium, welche ich bei meinen vielen vergeblichen Versuchen als Nebenproduct erhielt, veranlaßten mich, die schönen Krystalle desselben physikalisch genauer zu untersuchen. Die Krystalle sind bereits von G. Rose *) gemessen worden, er hielt sie für tetragonal mit meroëdrischer Ausbildung. Als meine Untersuchung bereits beendet war, erschien die Arbeit Raschig's, in welcher sich eine Krystallbestimmung des Ammoniumimidosulfonats, von Münzing ausgeführt, findet **). In dieser sind die Krystalle für monosymmetrisch erklärt, es mangelte indeß noch insofern ein überzeugender Beweis für dieses System, als eine optische Untersuchung fehlte. Ich gebe daher auch meine Resultate in Kürze an, indem ich im übrigen auf die citirte Arbeit verweise, woselbst auch eine Abbildung der Krystalle zu finden ist.

Krystallsystem monosymmetrisch.

Beobachtete Flächen.

a. an allen Krystallen vorhandene.	b. untergeordnete.
Querfläche $a = 100$	+ Hemipyramide o = $\bar{1}11$.
Vertikalprisma $m = 110$	Längsfläche $b = 010$.
— Hemipyramide $p = 111$	Vertikalprisma $n = 120$.
Winkel : $m : m = 110 : \bar{1}10 = 62^\circ 38'$	
$p : p = 111 : \bar{1}\bar{1}1 = 101^\circ 41'$	
$p : a = 111 : 100 = 114^\circ 35'$	
$p : m = 111 : 110 = 139^\circ 11'$	
$o : m = \bar{1}11 : \bar{1}10 = 137^\circ 51'$	
$o : m = \bar{1}\bar{1}1 : 110 = 110^\circ 59'$	
$m : b = 110 : 010 = 148^\circ 42'$	
$m : n = 110 : 120 = 140^\circ 30'$	

*) G. Rose, Pogg. Ann. **47**, 476.

) Diese Annalen **241, 175.

Die Krystalle spalten ziemlich schwer, aber vollkommen nach der Querfläche, sie brechen leicht parallel der Basis, die Bruchfläche ist aber muschelrig. Die Krystalle sind optisch zweiaxig. Untersucht man dieselben mittelst des Stauroskops auf einer Ebene parallel der Längsfläche, so findet man zwei Auslöschungsrichtungen, die um 51° resp. 39° gegen die c-Axe geneigt sind. Schleift man, indem man die Kante der vorderen Hemipyramide fortnimmt, eine Fläche, welche um circa 50° gegen die Hauptaxe geneigt ist, so erblickt man im Polarisationsinstrument beide Axenaugen, vorausgesetzt dafs man die Krystallplatte wegen des grofsen Axenwinkels mit Oel oder Canadabalsam umgeben hat.

Die Dichte habe ich im Pyknometer mit Benzol bestimmt und zu 1,965 gefunden; dieselbe Zahl wurde auch erhalten bei Krystallen, welche nach H. Rose's Verfahren aus Schwefeltrioxyd dargestellt waren.

Ueber Reissert's Desoxypyranilpyroönsäure- dibromid und Monobromdesoxypyranilpyroönsäure:

von *Richard Anschütz* und *Ferdinand Hensel*.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingelaufen den 14. September 1888.)

Der eine von uns nahm vor einiger Zeit die Gelegenheit wahr seine Ansichten über Reissert's Pyranilpyroönsäure, Pyranilpyroönlacton und Anilbernsteinsäure auseinanderzusetzen.*) Er bewies, dafs die Reductionsproducte der Pyranilpyroönsäure und des Pyranilpyroönlactons, die Dihydropyr-

*) Diese Annalen **246**, 115.