

Salz wasserfrei ist, die erste Bestimmung enthält zwar 1,44 pCt. aq., es ist jedoch dabei zu berücksichtigen, dass das salzsaure Salz etwas hygroskopisch ist, entgegen den Platinsalzen, die an der Luft verwittern. Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Platinsalze; aus concentrirter Lösung mit Platinchlorid und Alkohol absolut gefällt, erhält man nadelförmige verfilzte Krystalle, die beim Trocknen eine ungemein leichte, verfilzte Masse darstellen. Aus Wasser krystallisiren grosse später an der Luft leicht zu einem gelben Pulver verwitternde Krystalle.

Es ergiebt sich daher, dass die von C. Scheibler als Betain bezeichnete Base mit dem bereits früher von mir dargestellten Oxyneurin*) identisch ist, und ebenfalls mit der synthetischen dargestellten Base, welche ich durch Einwirkung von Trimethylamin auf Monochloressigsäure erhalten hatte.**)

Das Vorkommen dieser Base als Zersetzungsprodukt hat für die medicinische Chemie ein ganz besonderes Interesse, und habe ich bereits vielfache Versuche angestellt, im thierischen Organismus dieselbe aufzusuchen.

Mit dem Nachweise der Identität des Oxyneurin und dem Betain ist, da schon früher in den Rüben phosphorhaltige Körper nachgewiesen sind, eine früher von mir aufgestellte Vermuthung in Erfüllung gegangen.

„Es wird jedoch wahrscheinlich gelingen, da wo sich Protagon in andern zelligen Gebilden findet, den Nachweis jener Oxydation zu führen.“ (Monatsberichte der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin, p. 463. 3. Juni 1869.)

47. H. Wichelhaus: Ueber Chlorphosphorstickstoff.

(Vorgetragen vom Verf.)

Auf die Untersuchung der Chlorphosphorstickstoffs ist bereits viel Mühe verwandt worden, ohne dass dessen Natur vollkommen klar geworden wäre. Die zahlreichen analytischen Daten von Liebig und Wöhler, sowie von Gladstone weichen so sehr von einander ab, dass Laurent keinen Anstand genommen hat, eine ganz andere Formel anzunehmen, als die von den genannten Forschern abgeleitete war und da mich vor einiger Zeit die Untersuchung eines in analoger Weise entstehenden Körpers dazu führte, denselben als ein Phosphamid zu erkennen,***) so hielt ich es für wahrscheinlich, dass auch der Chlorphosphorstickstoff Wasserstoff enthalte und ein Chlorphosphamid sei.

Die inzwischen ausgeführte Untersuchung hat aber gezeigt, dass derselbe frei von Wasserstoff ist und dass die von Laurent vorge-

*) Diese Berichte. Jahrg. II. S. 12.

**) Diese Berichte. Jahrg. II. S. 167.

***) Benzolsulfurylbichlorphosphamid, diese Berichte II, 502.

schlagene Formel PNCl_2 seine procentische Zusammensetzung richtig ausdrückt:

| berechnet: | | gefunden:*) | | | | | |
|---------------|-----------|-------------|------|-------|------|------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| P | 26,7 pCt. | 26,64 | 26,4 | 26,99 | — | — | — |
| N | 12,1 - | — | — | — | 12,7 | — | — |
| Cl_2 | 61,2 - | — | — | — | — | 61,5 | 61,27 |

Dies bestätigt die schon besser übereinstimmenden Zahlen, welche Gladstone bei seiner letzten Untersuchung des Chlorphosphorstickstoffs in Gemeinschaft mit Holmes fand**) und einige Dampfdichte-Bestimmungen führten ebenfalls auf die von den letzteren Chemikern aus ihren Daten abgeleitete verdreifachte Formel $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$.

Ueber deren Ausführung sei noch Folgendes bemerkt. Der Chlorphosphorstickstoff schmilzt, wie schon früher angegehen (Gladstone) bei 114° und siedet bei $250 - 260^\circ$ (frühere Angabe 240°); im Vacuum destillirt derselbe bereits bei ungefähr 160° und es lag daher der Gedanke nahe, die Bestimmung seiner Molecular-Grösse nach Hofmann in der Barometer-Leere zu versuchen. Die Temperatur des Anilindampfes (186°) reicht aber, wie sich bald zeigte, doch nicht aus und leider steht bisher kein Dampf von höherer und zugleich gleichmässiger Temperatur zu Gebote.

Es musste daher auf die älteren Methoden zurückgegangen und nach Dumas in einem Bade unter Atmosphärendruck gearbeitet werden. Als solches Bad — das doch immerhin eine Temperatur von nahezu 300° erhalten musste — hat sich mir eine Legirung von gleichen Theilen Zinn und Blei sehr bewährt. Dieselbe schmilzt bei $180 - 190^\circ$, gestattet das Eintauchen von Glas-Ballon, Thermometer u.s.w. ohne alle Gefahr und oxydirt sich auch beim weiteren Erhitzen nur äusserst wenig.

Die so ausgeführten Bestimmungen, bei denen für Ballons von etwa 60 C.C. Inhalt 8—9 Grm. angewandt wurden und keine Luft zurückblieb, ergaben als Gewicht des Chlorphosphorstickstoffs in Dampf-Form auf Luft bezogen:

12,7 und 12,6

Die Formel $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$ verlangt: 12,05. Bei der hohen Temperatur, die zur Bestimmung nothwendig war ($270 - 290^\circ$) scheint eine geringe Menge der Substanz sich noch mehr zu condensiren und

*) Der Schwierigkeiten bei diesen Analysen, welche die Abweichungen der früheren Daten erklären können, sind wesentlich zwei. Bei unvollständiger Oxydation findet man zu wenig Chlor, indem ein Theil desselben in durch Silber nicht fällbarer Form erhalten bleibt und der Magnesia-Niederschlag ist nicht rein, wiegt daher zu viel; man muss denselben nach dem Auswaschen nochmals in Ammoniak lösen und wieder fällen, um richtige Zahlen zu erhalten.

**) Jahresbericht für 1864, S. 148.

harzartige Körper zu bilden. Wenigstens fand sich immer die Peripherie der geschmolzenen Substanz durch einen leichten, eben sichtbaren Ring bezeichnet, der bei der Ueberführung in Dampf geblieben war und gummiartige Consistenz hatte. Dies erklärt, dass die gefundenen Zahlen etwas zu hoch sind.

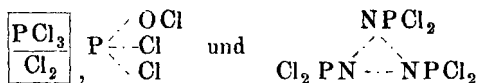
Die grosse Menge der Substanz aber fand sich nach dem Abkühlen unverändert krystallinisch und wieder benutzbar vor, so dass über die Richtigkeit der Schlussfolgerung auf die Moleculargrösse kein Zweifel sein kann.

Aus der Formel $P_3N_3Cl_6$ lässt sich nun auch die Constitution des Chlorphosphorstickstoffs leicht ableiten und zwar führt die Erklärung seiner Bildung aus Phosphorsuperchlorid und Ammoniak resp. Salmiak naturgemäss über das einfachste Chlorphosphamid PCl_2NH_2 hin.

Ich habe an vielen Beispielen dargethan, dass die Reactionen des Phosphorsuperchlorids in zwei Phasen verlaufen und auf die Wirkung von dessen beiden Bestandtheilen, Phosphorchlorid und Chlor beruhen. Wenn nun zunächst Phosphorchlorid auf Ammoniak oder Salmiak wirkt, so entsteht im einfachsten Falle das Bichlorphosphamid: H_2N-PCl_2 neben Salzsäure. Auf dieses Amid wirkt dann Chlor, in dem nochmals Salzsäure (2 Mol.) gebildet wird und die bei dieser Reaction bleibenden zweiwerthigen Reste ($N-PCl_2$) treten je drei zu dem Molecül des Chlorphosphorstickstoffs zusammen.

Es sei mir gestattet, dies Resultat mit dem einer früheren Untersuchung über Phosphorverbindungen unter einem allgemeinen Gesichtspunkte zusammenstellen.

Man findet wohl schwer drei Verbindungen eines Elements, die nach ihrer empirischen Zusammensetzung so ähnlich, ihren gegenseitigen Beziehungen nach so verwandt und so geeignet zur Ableitung einer neuen Valenz des betreffenden Atoms erscheinen, wie Phosphorsuperchlorid (PCl_5), Phosphoroxychlorid ($POCl_3$) und Phosphorstickstoffchlorid ($PNCl_2$). Sobald man aber die Moleculargrösse in Betracht zieht, rücken diese Körper weit auseinander; in den Constitutionsformeln:



lässt sich keine Aehnlichkeit mehr erkennen, erscheint dagegen die Valenz der Atome in allen Dreien gleich derjenigen, die sich aus andern Verbindungen ergibt.

Die Ableitung eigener Valenzgrössen aus Verbindungen, deren Moleculargrösse nicht ermittelt ist, hat daher etwas sehr Bedenkliches an sich.

Zur Characteristik des Chlorphosphorstickstoffs diene noch Folgendes: Zur Darstellung ist das Erhitzen von Phosphorsuperchlorid

und Salmiak anzurathen. Die Ausbeute ist sehr gering. Vollkommen rein und schön krystallisirt wird die Substanz nur durch Sublimiren erhalten.

Hr. Dr. P. Groth giebt über die Form derselben Folgendes an:

Krystallsystem rhombisch.

Axenverhältniss (der Brachydiag. : Makrod. : Verticalaxe):

$$a : b : c = 0.4417 : 1 : 1.8165$$

Dünne sechsseitige Tafeln, nach der Basis $c = \infty P$ begrenzt von dem Prisma $p = \infty P$ und der Abstumpfung der scharfen Kanten desselben $b = \infty \bar{P} \infty$. Selten tritt dazu das Doma $q = \bar{P} \infty$, als Abstumpfung der Kante $c : b$. Die Messungen ergaben:

| | berechnet: | beobachtet: |
|--------------------------------|------------|-----------------|
| $p : p$ an $a = 132^\circ 20'$ | | $132^\circ 23'$ |
| $p : b$ | | *113 50 |
| $b : c$ | 90 0 | 90 1 |
| $q : b$ | | *151 10 |
| $q : c$ | 118 50 | 118 59 |

(Die mit * bezeichneten Messungen sind zur Berechnung benutzt worden.)

Beim Auflösen, selbst in wasserfreiem Aether, untergeht der Chlorphosphorstickstoff, wie schon früher beobachtet ist, Veränderung. Die durch Einwirkung von Wasser und Alkohol entstehenden Producte müssen sehr mannigfacher Natur sein, da 6 Chlor-Atome nacheinander ersetzt werden können und diese Ersetzung bei Weitem nicht so leicht von Statten geht, wie in den einfachen Chloriden des Phosphors: es erscheint daher sehr zweifelhaft, ob die von Gladstone beschriebenen Abkömmlinge, Bistickstoffphosphorsäure und Stickstoffphosphorsäure, deren Zusammensetzung meist nur vermuthet worden ist, chemische Individuen sind. Durch nascirenden Wasserstoff spaltet sich der Chlorphosphorstickstoff, indem Phosphorwasserstoff entweicht.

48. H. Wichelhaus: Ueber eine veränderte Form des Hofmann'schen Dampfdichte-Apparats.

(Vorgetragen vom Verf.)

Die Bestimmung der Dampfdichte von Substanzen, die unter Atmosphärendruck bis 200° siedend, ist wesentlich erleichtert worden durch Benutzung des Vacuums zu diesen Zwecken, dadurch, dass man, wie Hr. Hofmann sein Verfahren*) bezeichnet, in der Barometer-Leere arbeitet.

Da es aber verschiedene Formen von Barometer-Röhren giebt, so kann man den Apparat in mancherlei Weise abändern und ich

*) Diese Berichte I, 198.