

ANNALEN DER PHARMACIE.

XI. Bandes zweites Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Ueber eine Verbindung des Phosphors mit dem Stickstoff.

V o n

Heinrich Rose.

(Auszug aus Poggend. Annalen Bd. 28. St. 529.)

Vor einiger Zeit beschäftigte sich Hr. Rose mit der Analyse des Phosphorchlorür-Ammoniak und des Phosphorchlorid-Ammoniak, und fand das erstere, wenn es vollständig mit Ammoniak gesättigt ist, stets von derselben Zusammensetzung, nämlich aus 1 At. des Chlorürs und aus 5 At. Ammoniak bestehend, während das letztere nicht so beständig zusammengesetzt erhalten werden kann. Er theilte die Eigenschaften dieser Verbindungen, deren Angabe zum Theil sehr von der anderer Chemiker abwich, in Poggendorffs Annalen Bd. 24 p. 308 mit, ohne jedoch von den auffallenden Erscheinungen zu reden, welche diese Körper zeigen, wenn sie beym Ausschluß der Luft erhitzt werden.

Die Untersuchung derselben macht den vorzüglichsten Gegenstand dieser Arbeit aus; es sind in derselben besonders die Zersetzungsprodukte des Phosphorchlorür-Ammo-

niaks untersucht, weil sich dieses, wie eben angeführt, bei den verschiedenen Bereitungen immer von gleicher Beschaffenheit zeigte.

Das Phosphorchlorür-Ammoniak läßt sich, wenn man das Ammoniak nur langsam über das mit einer kaltmachenden Mischung umgebene Phosphorchlorür streichen läßt, ganz weiß und ohne bräunliche Stellen von freiem Phosphor erhalten. Es löst sich dann, zwar langsam, aber vollständig in Wasser auf und ist gerade so zusammengesetzt, daß es, wenn es Wasser aufnimmt, neutrales phosphorigsaures Ammoniak und Chlorwasserstoff-Ammoniak bildet.

Beim Zutritt der Luft erhitzt, verflüchtigt sich der größte Theil desselben; der sublimirte Theil löst sich bis auf etwas wenig Phosphor vollständig in Wasser und ist Chlorwasserstoff-Ammoniak. Der nicht verflüchtigte Theil ist in Wasser unlöslich, besitzt gewöhnlich eine braunröthliche Farbe, wird beim Erhitzen weiß, färbt sich aber beim Erkalten wieder. Außer freiem Phosphor enthält er oft auch noch Chlor; denn schmilzt man ihn mit Kalihydrat, wodurch er in Wasser auflöslich wird, so erhält man, nachdem man die Auflösung mit Salpetersäure übersättigte, durch Silberoxydauflösung einen Niederschlag von Chlorsilber.

Man erhält diesen Körper rein, wenn man frisch bereitetes Phosphorchlorür-Ammoniak beim vollständigen Ausschluß der Luft, am besten in einer starken schwer schmelzbaren Glasröhre in einem Strom getrockneter Kohlensäure so lange glüht, bis sich keine Spur von Nebeln des Chlorwasserstoff-Ammoniaks mehr entwickelt, wonach man das Hindurchleiten der Kohlensäure bis zum Erkalten des Apparats fortsetzt. Enthielt das angewendete Phosphorchlorür-Ammoniak Spuren von Feuchtigkeit, so hat der Körper nach dem Erkalten einen Stich in's Röthliche, wird aber durch Erhitzen weiß. Die röthliche Farbe rührt nicht von einer kleinen Menge Phosphoroxyd her, denn die rothe Substanz verhält sich bei der Behandlung mit Wasserstoffgas wie die

weise, ohne daß sich dabei eine sichtbare Spur Wasser erzeugt. Bei dem Erhitzen der Substanz entwickelt sich ausser dem Chlorwasserstoff-Ammoniak noch Phosphordampf, Ammoniakgas und Wasserstoffgas.

Die Substanz bildet im reinen Zustand ein weisses, sehr lockeres Pulver. Sie ist, obgleich aus lauter sehr leicht flüchtigen Substanzen gebildet, beim Ausschluss der Luft, wenigstens bei ziemlich starker Rothglühhitze, feuerbeständig und unschmelzbar. Beim Zutritt der Luft und der darin enthaltenen Feuchtigkeit in einem Platintiegel erhitzt, oxydirt sie sich langsam, ohne mit Flamme zu brennen, zu Phosphorsäure, welche einen weissen Rauch ausstößt, so lange man den Tiegel erhitzt; der Tiegel wird dadurch stark beschönigt. Die merkwürdigste Eigenschaft der Substanz ist, ausser ihrer Feuerbeständigkeit beim Ausschluss der Luft, ihre große Indifferenz gegen die stärksten Reagentien. Sie ist im Wasser und fast in allen Säuren unauflöslich. Längere Zeit hindurch mit rauchender Salpetersäure behandelt wird nur ein kleiner Theil von ihr in Phosphorsäure verwandelt, welche sich in ihrem Verhalten gegen Silbersolution als gewöhnliche Phosphorsäure zu erkennen giebt. Verdünnte Schwefelsäure greift die Substanz nicht an, concentrirte löst sie hingegen unter Entwicklung von schweflichter Säure auf; die Auflösung enthält Phosphorsäure. Von kochender Chlorwasserstoffsäure wird sie nicht angegriffen, selbst nicht von trockenem Chlorwasserstoffsäuregas in der Glühhitze; nur wenn die Substanz nicht völlig trocken ist, bildet sich hierbei ein unbedeutendes Sublimat von Chlorwasserstoff-Ammoniak. Gegen trocknes Chlorgas, Ammoniakgas und gegen Schwefel verhält sie sich ebenso indifferent; man kann sie in den Gasen glühen und den Schwefel darüber abdestilliren, ohne daß sie sichtbar zersetzt würde. In Auflösungen von Alkalien ist die Substanz ganz unauflöslich, selbst wenn sie damit gekocht wird; sie zersetzt sich aber leicht, wenn man sie mit festem

Halhydrat schmilzt unter Entwicklung von Ammoniak. Sie wird dadurch in Wasser löslich, und die Lösung giebt, mit Salpetersäure neutralisirt, mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag. Ebenso verhält sie sich gegen Baryterdehydrat, wobei immer eine Feuererscheinung statt findet und gegen kohlen-saure Alkalien, aus welchen hiebei die Kohlensäure ausgetrieben wird.

Mit salpetersauren Salzen erhitzt verpufft die Substanz oft heftig, wie andre oxydirbare Substanzen. Durch diese Erscheinung, so wie dadurch, daß sie auch von den Hydraten starker Basen angegriffen wird, unterscheidet sich die Substanz von mehreren schwer zersetzba-ren oxydirten Körpern.

Trocknes Wasserstoffgas über die rothglühende Substanz geleitet, verwandelt dieselbe nach und nach in sich sublimirenden Phosphor. Es bildet sich hiebei, wenn die Substanz vollkommen trocken war, keine Spur von Wasser; in dem vorgeschlagenen Wasser findet man aber Ammoniak. Schwefelwasserstoff zersetzt ebenfalls die Substanz bei erhöhter Temperatur.

Durch das Verhalten gegen die Reagentien ergibt sich, daß die Substanz, wenn sie mit Vorsicht bereitet worden, kein Chlor, wohl aber Phosphor und Stickstoff enthalte. Die Zersetzung durch Wasserstoffgas, bei welcher sich kein Wasser bildet, beweist, daß sie auch keinen Sauerstoff enthalte. Um zu sehen, ob sie Wasserstoff enthalte, ward sie mit Kupferoxyd geglüht, mit Beobachtung der zu diesen Analysen nöthigen Vorsichtsmaßregeln, und das gebildete Wasser in einer Röhre mit Chlorcalcium aufgefangen. In 4 Versuchen wurden 0,69; 0,65; 1,25 und 0,23 pr. Ct. Wasserstoff erhalten; also so kleine Mengen, daß man dieselben als von nicht vollständig bei den Glühen ausgetriebener Feuchtigkeit herrührend, betrachten muß. Das Resultat des 3ten Versuchs ist indessen offenbar unrichtig, da die Glasröhre während des Glühens einen Sprung erhielt.

Die Substanz besteht daher nur aus Phosphor und Stickstoff; eine Meinung, zu welcher sich Hr. Rose, wegen des gänzlichen Mangels aller Analogie des Körpers mit andern Stickstoffverbindungen nur nach langem Ansehen entschließen konnte.

Analyse des Phosphorstickstoffs.

Der Phosphorgehalt dieses Körpers liefs sich sehr leicht auf die Weise bestimmen, dafs eine gewogene Menge des wohlgetrockneten Körpers mit einer gewogenen Menge frisch geglühten Bleioxyds gemengt, mit Salpetersäure übergossen und das Ganze nach dem Abdampfen zur Trockniß vorsichtig geglüht ward, wonach man aus dem Gewicht der Masse leicht die Quantität des Phosphors berechnen konnte. Bei der Bestimmung des Stickstoffs zeigten sich so grofse Schwierigkeiten, dafs Hr. R. genöthigt war, denselben durch den Verlust zu finden. Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd gelang es nie, die zu erwartende Menge Stickstoff zu erhalten, da sich immer ein Theil der Verbindung vermöge ihrer Feuerbeständigkeit der Zersetzung durch das Kupferoxyd, wenn es auch noch so genau mit demselben gemischt war, entzog, so dafs nur 40 Gewichtsprocente Stickstoff von der angewandten Menge der Verbindung erhalten wurden. Durch Zusammenschmelzen mit Bleioxyd oder mit einem leicht flüssigen Gemenge aus Bleioxyd und Chlorblei wurden eben so wenig genügende Resultate erhalten, da einerseits die Apparate beim Erkalten zersprangen, andererseits ebenso wenig constante Mengen an Stickstoff erhalten wurden.

Die Resultate von 3 Versuchen zur Bestimmung des Phosphors sind folgende:

Menge des Phosphors im Phosphorstickstoff
in Procenten.

52,41

53,09

52,53

Nimmt man den Verlust für Stickstoff an, so besteht der Phosphorstickstoff aus 1 At. Phosphor und 2 At. Stickstoff $P + 2N$ auf 100 Theile berechnet =

52,56	Phosphor
47,44	Stickstoff.
100,00	

Von einem Phosphorstickstoff, welcher aus längerer Zeit aufbewahrt gewesen und etwas feucht gewordenen Phosphorchlorür-Ammoniak erhalten worden, gaben 1,217 Grm. mit 8,322 Grm. Bleioxyd, nach dem Glühen 9,729 Grm. = 50,83 pr. Ct. Phosphor.

Wie schon oben erwähnt, verwandelt sich der Phosphorstickstoff beim Erhitzen mit Kalihydrat oder Baryterdehydrat in Phosphorsäure und Ammoniak, indem er das Wasser der Glase zersetzt. Die quantitative Bestimmung des hierbei freiwerdenden Ammoniaks gelang am besten auf die Weise, daß eine gewogene Menge der Verbindung mit Baryterdehydrat genau gemengt in eine kleine Retorte aus schwer schmelzbarem Glas gegeben und mit Baryterdehydrat noch überdeckt wurde, um die Mischung gegen die Wirkung der im Apparat enthaltenen Luft zu schützen. Der zu einer langen feinen Spitze ausgezogene Retortenhals reichte durch einen Stöpsel in eine bis zur Hälfte mit Wasser gefüllte Flasche bis $\frac{1}{2}$ Zoll über die Oberfläche desselben, und diese erste Flasche war mit einer 2ten verbunden, in welche Chlorwasserstoffsäure vorgeschlagen war, unter deren Oberfläche die Gasleitungsröhre tauchte. Nachdem durch Erhitzen der Retorte alles Ammoniak ausgetrieben und in die Vorlagen übergeführt war, wurde der Hals der Retorte abgeschmolzen, der Inhalt beider Flaschen vereinigt, mit einer Auflösung von Platinchlorid im Ueberschuß versetzt, die Flüssigkeit sehr langsam im Wasserbad zur Trockniss eingedampft, der Rückstand mit einem Gemisch von wasserfreiem Alkohol und Aether übergossen und auf dem Filtrum damit ausgewaschen. Das so erhaltene Doppelsalz aus Platinchlorid und Chlorwasserstoff-Ammoniak

ward nach dem Trocknen durch vorsichtiges Glühen in metallisches Platin verwandelt, aus dessen Gewicht sich leicht die Menge des im gebildeten Ammoniak enthaltenen Stickstoffs berechnen ließe.

Folgende sind die Resultate aus 4 Versuchen:

	Menge des angewandten Phosphorstickstoffs in Grammen.	Menge des erhaltenen Platins.	Berechnete Menge des Stickstoffs nach Procenten vom angewandten Phosphorstickstoff.
I.	0,679	1,425	30,12
II.	0,882	2,045	33,28
III.	0,550	1,349	35,38
IV.	0,873	2,127	34,97

Die beiden letzten Versuche gaben die zuverlässigsten Resultate; bei dem ersten war etwas Ammoniak verloren gegangen.

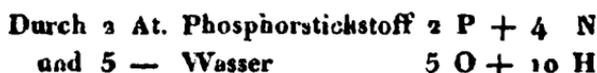
Es ergibt sich aus diesen Versuchen, wie auch schon aus der Zusammensetzung des Phosphorstickstoffs, daß wenn derselbe sich mit den Elementen des Wassers verbindet, nicht hinreichend Wasserstoff vorhanden ist, um allen Stickstoff in Ammoniak zu verwandeln, wonach der Phosphor nicht zu der Klasse der Amide zu rechnen ist, welche sich durch Vereinigung mit den Elementen des Wassers genau in ein Ammoniak Salz verwandeln könne.

Es gelang nicht, die bei der Zersetzung des Phosphorstickstoffs auftretenden Gase dem Volum nach zu bestimmen, weil jedesmal die Glasröhre, worin die Zersetzung vorgenommen wurde, beim Erkalten zerbrach; wohl aber gelang es, das relative Verhältniß zu bestimmen, indem man das entwickelte Gas mit Wasser behandelte, um das Ammoniakgas aufzunehmen, und Theile des nicht aufgenommenen Rückstandes mit Sauerstoff gemengt entzündete, wobei außer überflüssigem Sauerstoffgas, Stickgas zurückblieb. Bei 2 Versuchen ward der nach Hinwegnahme des Ammoniaks bleibende Rückstand ziemlich genau aus gleichen Vo-

lumen Wasserstoffgas und Stickgas bestehend, gefunden, nämlich:

I. 9,5 Vol. des Gases enthielten 4,83 V. Wasserstoffg. u. 4,67 Stickstoffg.
 II. 18,0 — — — — 9,5 — — — — 8,5 —

: 2 Atome des Phosphorstickstoffs zersetzen sich daher so, daß der ganze Phosphorgehalt sich in Phosphorsäure und $\frac{3}{4}$ des Stickstoffs sich in Ammoniak verwandelt, während $\frac{1}{4}$ desselben als Gas mit einem gleichen Volumen Wasserstoffgas gemengt, entweicht.



bilden sich: $(2 \text{ P} + 5 \text{ O}) + (3 \text{ N} + \text{H}) + \text{N} + \text{H}$.

Schwefelwasserstoff zersetzt den reinen Phosphorstickstoff in der Rothglühhitze gänzlich. Es bildet sich ein weißer Dampf, welcher sich als eine weiße oder weißgelbliche Masse an den kälteren Theilen der Röhre anlegt. Diese Masse entzündet sich an warmer Luft leicht und verbrennt mit starker weißer Flamme ohne Bildung von schwelliger Säure zu Phosphorsäure. Sie ist geruchlos, allein durch Aussetzen an die Luft erhält sie einen Geruch nach Schwefelwasserstoff. Wasser bildet damit eine milchigte, nach Schwefelwasserstoff riechende Flüssigkeit, aus welcher sich beim längeren Stehenlassen unter Ausschluß der Luft Schwefel absetzt, während die darüber stehende Flüssigkeit stark nach Schwefelwasserstoff riecht, Lackmuspapier röthet, und nach dem Uebersättigen mit Ammoniak einen Niederschlag von phosphorsaurem Baryt mit Chlorbaryum giebt. Von Ammoniak und von Chlorwasserstoffsäure wird die Substanz nicht aufgelöst, wohl aber wird sie von Salpetersäure mit Heftigkeit zu Schwefelsäure und Phosphorsäure oxydirt. Kalilösung entwickelt daraus schon in der Kälte Ammoniak, heißer löst sie gänzlich.

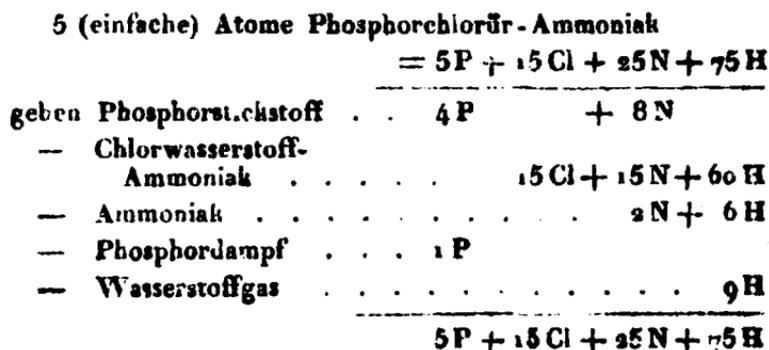
Mangel an hinreichender Menge dieser Substanz verhinderte Hrn. Rose, eine ausführliche Analyse derselben

anzustellen, welche er jedoch später in einer besondern Abhandlung zu geben verspricht.

Entstehung des Phosphorstickstoffs aus dem Phosphor-Chlorür - Ammoniak.

Wie schon oben angeführt, entwickelte sich beim Erhitzen des Phosphorchlorür - Ammoniaks, beim Ausschluss der Luft außer Chlorwasserstoff - Ammoniak noch Phosphordampf, Ammoniakgas und Wasserstoffgas. Die Menge des dabei gebildeten Chlorwasserstoff - Ammoniaks ergibt sich leicht, da es von der ganzen Menge des Chlors gebildet wird, und eben so leicht ließ sich die Menge des aus einer gewogenen Quantität Phosphorchlorür - Ammoniaks erhaltenen Phosphorstickstoffs bestimmen, es gelang aber nicht, die Menge des entweichenden Ammoniakgases und Wasserstoffgases direkt zu bestimmen.

6 Versuche zur Bestimmung des aus einer ganzen Quantität Phosphorchlorür - Ammoniaks erhaltenen Phosphorstickstoffs gaben im Mittel 21,27 Phosphorstickstoff, welche 11,18 Phosphor enthält, während im Phosphorchlorür - Ammoniak 14,05 Theile enthalten sind. Da sich diese Mengen wie 4 : 5 verhalten, ergibt sich, daß 5 (einfache) Atome Phosphorchlorür - Ammoniak 4 Atome Phosphorstickstoff geben. Der Hergang der Zersetzung ist aus folgendem Schema ersichtlich :



Dafs die Mengen des Ammoniaks und des Wasserstoffgases, so wie sie sich hieraus ergeben, die richtigen sind, ersieht man leicht aus einer Vergleichung der Atomgewichte des Phosphorchlorür - Ammoniaks und des Phosphorstickstoffs, denn 5 (einfache) Atome des ersteren = 6981,585 und 4 Atome des letzteren = 1492,764 verhalten sich zu einander = 100 : 21,38, welche letztere Zahl mit der Menge des aus 100 Theilen Phosphorchlorür - Ammoniaks erhaltenen Phosphorstickstoffs gut übereinstimmt.

Ueber die Entstehung des Phosphorstickstoffs aus dem Phosphorbromür - Ammoniak.

Durch Behandlung des flüssigen Phosphorbromürs mit trockenem Ammoniakgas bildet sich unter ähnlichen Erscheinungen, wie bei der Behandlung des Phosphorchlorürs mit Ammoniak eine weifse pulverige Masse, welche in allen Eigenschaften dem Phosphorchlorür - Ammoniak ähnlich ist. Sie löst sich, wie jene, wenn man bei deren Bereitung eine Erhitzung vermeiden würde, vollkommen in Wasser, jedoch langsamer, zu phosphorigsaurem und Bromwasserstoff-Ammoniak, woraus sich ergibt, dafs sie eine dem Phosphorchlorür - Ammoniak ähnliche Zusammensetzung habe: nämlich 1 At. Phosphorbromür verbunden mit 5 At. Ammoniak.

1,628 Grm. dieses Körpers gaben durch Kochen mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali, in welchem er sich löste, Abdampfen der Lösung zur Trocknis, Lösen des Rückstands in Wasser, Uebersättigen der Lösung mit Salpetersäure und Versetzen mit salpetersaurem Silber 2,594 Grm. Bromsilber. Der Körper enthält demnach 66,90 Procent Brom. Nach der Formel $P B^3 + 5 N H^3$ enthält er in 100 Theilen:

66,71	Brom
8,92	Phosphor
24,37	Ammoniak.

In trockenem Kohlensäuregas geglüht giebt die Verbindung Phosphorstickstoff unter Entwicklung von Bromwasserstoff - Ammoniak, Ammoniakgas, Phosphordampf und Wasserstoffgas:

- 0,753 Grm. Phosphorbromür - Ammoniak
gaben 0,104 Gr. Phosphorstickstoff = 13,81 pr. Ct.
0,876 Grm. Phosphorbromür - Ammoniak
gaben 0,116 Gr. Phosphorstickstoff = 13,24 pr. Ct.

Da 5 (einfache) Atome Phosphorbromür - Ammoniak 10998,960 wägen, so verhalten sich diese zu der 4fachen Atomzahl des Phosphorstickstoffs = 100 : 13,57. Man sieht also, daß bei der Zersetzung des Phosphorbromür - Ammoniaks durch erhöhte Temperatur ganz dieselben Erscheinungen statt finden, wie bei der des Phosphorchlorür - Ammoniaks.

Das zu diesen Versuchen nöthige Phosphorbromür verschaffte sich Hr. Rose auf eine ganz gefahrlose Weise dadurch, daß er in ein weites verschließbares Gefäß Brom brachte und in dasselbe in unten zugeschmolzenen Glasröhren eingeschlossene Phosphorstangen stellte, und das verschlossene Glas einige Zeit hinstellte, wo sich denn nach einigen Wochen die Dämpfe des Broms mit dem überschüssig vorhandenen Phosphor zu Phosphorbromür vereinigt hatten, welches durch wiederholte Destillationen von allem aufgelösten, Phosphor befreit werden konnte.

Nachtrag der Redaction.

Zu gleicher Zeit mit Hrn. Professor Bose habe ich mich gemeinschaftlich mit Professor Wöhler mit der Untersuchung der so merkwürdigen Verbindung beschäftigt, welche durch die Einwirkung des Ammoniakgases auf die Phosphorchloride gebildet wird; wir setzten aber diese Ar-