

**65. Alfred Stock und Berthold Hoffmann:**  
**Die Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorpentasulfid und**  
**der Phosphorstickstoff,  $P_3N_5$ .**

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. Januar 1903.)

Wir haben, wie wir es seiner Zeit ankündigten, die Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorsulfide, und zwar zunächst auf das Phosphorpentasulfid, untersucht. Es lag eigentlich nicht in unserer Absicht, unsere — noch nicht abgeschlossenen — Versuche bereits jetzt zu veröffentlichen; die vor vier Wochen erschienene Arbeit des Hrn. Joannis über die Einwirkung von Ammoniak auf Borchlorid<sup>1)</sup> veranlasst uns aber, schon heute eine vorläufige Mittheilung der erhaltenen Resultate zu machen, um uns das Weiterarbeiten auf diesem Gebiete zu sichern. Wir werden uns sehr kurz fassen und nur den von uns zum ersten Male erhaltenen Phosphorstickstoff ausführlicher behandeln. Sobald wir unsere Arbeit beendet haben, werden wir die theoretischen und experimentellen Einzelheiten im Zusammenhang nachtragen.

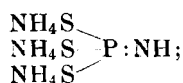
Phosphorpentasulfid addirt wie so viele Halogen- und Schwefel-Verbindungen von Metalloiden Ammoniak. Man erhält bei gewöhnlicher Temperatur gelbes  $P_2S_5, 6NH_3$ , bei etwa  $-20^{\circ}$  eine weisse Substanz von der Zusammensetzung  $P_2S_5, 7NH_3$ . Beim Erhitzen gehen diese Körper in den weiter unten zu besprechenden Phosphorstickstoff  $P_3N_5$  über. Dieses Verhalten entspricht demjenigen der meisten ähnlichen Verbindungen, von denen wir zwei hier anführen wollen:  $B_2S_3, 6NH_3$  liefert bei vorsichtigem Erhitzen Borimid,  $B_2(NH)_3$ , und  $2 BCl_3, 9NH_3$  giebt beim Glühen Borstickstoff, BN. Immer also bleibt der Stickstoff an das Metalloid gebunden zurück und verdrängt das Halogen oder den Schwefel. Dieser Umstand machte es uns schon lange wahrscheinlich, dass auch in den ursprünglichen sog. Ammoniakadditionsproducten der Stickstoff bereits an das Metalloid gebunden sei und eine Schreibweise wie » $P_2S_5, 6NH_3$ «, die höchstens eine Art molekularer Bindung ausdrücken kann, den thatsächlichen Verhältnissen in keiner Weise Rechnung trage. Für die Verbindung  $2 BCl_3, 9NH_3$  hat Hr. Joannis diesen Beweis erbracht; er zeigte, dass  $2 BCl_3, 9NH_3$  nichts weiter als  $B_2(NH)_3 + 6 NH_4Cl$  ist. So einfach liegt die Sache nun bei den von uns untersuchten Körpern nicht, aber auch dort haben wir nachweisen können, dass das »addirte«

<sup>1)</sup> Comptes rendus 135, 1106 [1902].

Ammoniak sich nicht nur anlagert, sondern sich unter tiefgreifenden Veränderungen am Bau des Moleküles beteiligt.

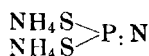
Löst man das gelbe Product  $P_2S_5, 6NH_3$  oder, was zu demselben Ergebniss führt, das Pentasulfid selbst in verflüssigtem Ammoniak auf, so nimmt es nach einigem Stehen noch ein Molekül  $NH_3$  auf und spaltet sich in zwei farblose Körper,  $PS_3N_4H_{13}$  und  $PS_2N_3H_8$ . Ersterer ist im flüssigen Ammoniak sehr schwer löslich und scheidet sich schön krystallisirt ab, Letzterer, im Ammoniak leicht löslich, ist durch Verdampfen der Mutterlauge zu erhalten.

Die Verbindung  $PS_3N_4H_{13}$  ist, wie wir nachweisen konnten, das Triammoniumsalz der Imidotriithiophosphorsäure:



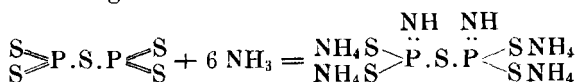
die Imidogruppe lässt sich durch vorsichtige Einwirkung von Wasser gegen Sauerstoff ersetzen<sup>1)</sup>, und die entstehende Verbindung zeigt alle Eigenschaften eines Trithiophosphates<sup>2)</sup>.

Setzt man diese Formel für den Körper  $PS_3N_4H_{13}$  voraus, so lässt sich  $PS_2N_3H_8$  als das Diammoniumsalz der Nitrilodithiophosphorsäure,

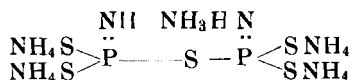


auffassen. Die Reactionen der Verbindung stehen mit dieser Formel in völligem Einklang.

Der gelbe Körper  $P_2S_5, 6NH_3$  bildet sich aus Phosphorpentasulfid nach der Gleichung



und ist als Tetraammoniumdiimidopentathiopyrophosphat anzusprechen. Seine unter Aufnahme eines Moleküles  $NH_3$  sich vollziehende Spaltung nach dem Schema



entspricht einerseits dem Uebergang eines Moleküles Pyrophosphat in zwei Moleküle Phosphat, andererseits dem in der organischen Chemie nicht ungewöhnlichen Zerfall eines Imides in Nitril und Wasserstoff-

<sup>1)</sup> Die genauere Untersuchung dieser Körper führt Hr. Fritz Müller aus.

<sup>2)</sup> Vgl. Kubierschky, Journ. für prakt. Chemie [2] 31, 93 [1885].

verbindung, wie z. B. der tautomeren Form des Benzamids in Benzonitril und Wasser:  $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \nearrow N:H \\ \searrow OH \end{matrix} \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot CN + H_2O$ . Wie

hier die Abspaltung des Wassers durch wasserentziehende Mittel, Phosphorpentoxyd, so wird in unserem Falle die Abspaltung der Säure durch die Gegenwart überschüssiger Base, flüssigen Ammoniaks, begünstigt.

Beim Erhitzen gehen beide Verbindungen unter successiver Abgabe von  $NH_3$  und  $H_2S$  und Bildung mehrerer, theilweise gelb gefärbter Zwischenkörper, auf welche wir hier nicht eingehen wollen, in Phosphorstickstoff über. Das letzte Glied in der Reihe der Zwischenkörper ist PSN, die dem lange bekannten Phosphorsäurenitril PON entsprechende Schwefelverbindung.

Da beide Körper,  $PS_3N_4H_{13}$  und  $PS_2N_3H_8$ , zu demselben Phosphorstickstoff hinführen, braucht man sie für dessen Darstellung nicht zu trennen, sondern verfährt zweckmässig folgendermaassen:

Das bei erschöpfender Behandlung von Phosphorpentasulfid mit gasförmigem trockenem Ammoniak in einer Kältemischung entstehende Product wird zunächst im Ammoniakstrom allmählich bis auf  $230^{\circ}$  und dann im Wasserstoff- oder Stickstoff-Strom vorsichtig höher erhitzt. Anfangs entweicht Schwefelammonium, später Phosphor und Schwefel, und es hinterbleibt schliesslich bei heller Rothgluth Phosphorstickstoff,  $P_3N_5$ . Um die letzten Procente Schwefel zu entfernen, muss die Hitze bis fast zur Zersetzung des Phosphorstickstoffes, von der weiter unten die Rede sein wird, gesteigert werden. Wir fanden es dabei zweckmässig, statt der Porzellanschiffchen beiderseits offene Röhren aus Jenenser Glas anzuwenden, die mit geringem Spielraum in das äussere Jenenser Rohr hineinpassten. In ihnen kann die Substanz von dem durchgeleiteten Gase viel vollkommener durchstrichen werden als es in Schiffchen der Fall ist.

Der reine Phosphorstickstoff ist ein weisser, geruch- und geschmack-loser Körper. Beim Erhitzen im Vacuum, Stickstoff- oder Wasserstoff-Strom zerfällt er bei heller Rothgluth in Phosphor und Stickstoff, bezw. Ammoniak (im Wasserstoffstrom). Darum erfordert seine Darstellung einige Vorsicht; erhitzt man zu stark, so kann es vorkommen, dass sich Alles, oder doch ein grosser Theil der Substanz, verflüchtigt. Arbeitet man, was zu empfehlen ist, im Wasserstoffstrom, so hat man am Auftreten des Ammoniaks im entweichenden Gase ein gutes Zeichen dafür, dass die Hitze zu hoch gesteigert ist. Das Product ist manchmal durch einen Hauch rothen Phosphors oberflächlich röthlich gefärbt, ohne dass dieser Umstand auf die Analysen merklichen Einfluss ausübte.

Der Phosphorstickstoff ist ein einheitlicher Körper; wir erhielten dieselben Analysenzahlen, wenn wir das erste Product erhitzten, bis es sich grösstentheils verflüchtigt hatte, und den letzten schneeflockenartigen Rückstand analysirten.

Analyse des  $P_3N_5$ :

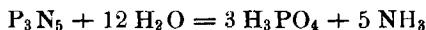
I. 0.0844 g Sbst.: 0.1693 g  $Mg_2P_2O_7$ . — 0.0976 g Sbst.: 34.0 ccm N (20°, 768 mm). — 0.1495 g Sbst.: 0.0048 g  $H_2O$ . — 0.0841 g Sbst.: 0.0020 g  $BaSO_4$ .

II. 0.0496 g Sbst.: 0.1000 g  $Mg_2P_2O_7$ .

Das aus 0.0496 g Sbst. entwickelte Ammoniak neutralisirte 15.0 ccm  $\frac{1}{10}$ - $H_2SO_4$ .

$P_3N_5$ . Ber. P 57.05, N 42.95, H — S — .  
Gef. » 55.85, 56.13, » 41.01, 42.46, » 0.34, » 0.32.

Die Phosphor- und Schwefel-Bestimmung in Analyse I erfolgte nach Oxydation der Substanz mit rauchender Salpetersäure bei 300°. Stickstoff und Wasserstoff wurden nach den Methoden der organischen Analyse bestimmt. Die geringe Menge Wasserstoff, welche thatsächlich noch etwas kleiner sein wird, als die Analysenzahl angiebt, rührt von einer unvermeidlichen Verunreinigung der Substanz durch Spuren Phosphorsäure her. Dieselben bedingen auch, dass der Phosphorstickstoff auf Lakmuspapier stets etwas sauer reagirt; durch Auskochen mit Wasser oder Alkalien lässt sich diese schwach saure Reaction nicht beseitigen. Wahrscheinlich findet schon beim Kochen mit Wasser eine spurenweise Zersetzung nach der Gleichung:



statt. Diese Reaction erfolgt rasch quantitativ beim Erhitzen des Phosphorstickstoffes mit Wasser im Einschlussrohr auf 180°. Diese Zersetzung, mit deren Hülfe Analyse II ausgeführt wurde, bestätigt zugleich die Formel  $P_3N_5$ . Denn nur eine solche Verbindung kann mit Wasser ausschliesslich Phosphorsäure und Ammoniak bilden, wie es in der That nach unseren qualitativen Proben geschieht.

Die Beständigkeit des Phosphorstickstoffes geht aus folgenden Versuchen hervor:

N-Gehalt der ursprünglichen Substanz . . . . .	41.01 pCt.
» » nach erneutem Erhitzen im Wasserstoffstrom auf ca. 800°	41.06 »
» » » » » » » » » » 1050°	40.93 »
» » » mehrstündigem Digeriren mit Wasser bei 100°	39.10 »

Ein Lösungsmittel für den Phosphorstickstoff haben wir nicht finden können. Wässrige Lösungen aller Art oder concentrirte Salpetersäure greifen ihn nicht an.

Im Chlorstrom erhitzt, fängt er Feuer bei einer Temperatur, bei welcher Hartglas erweicht, und reagirt ohne äussere Wärmezufuhr

weiter. Auch im Sauerstoffstrom erfolgt eine Glüherscheinung, doch muss die Temperatur noch höher gesteigert werden als beim Chlor.

Manche Metalle, wie z. B. Magnesium, geben mit Phosphorstickstoff erhitzt Phosphormetall. Viele Metalloxyde werden durch ihn reducirt. So entsteht aus Bleioxyd bei dunkler Rotthgluth Blei, aus Arsenik Arsen. Schwieriger vollzieht sich die Reduction von Antimonoxyd, während Zinkoxyd beim Schmelzpunkt des Glases noch nicht verändert wird.

Der Phosphorstickstoff bietet ein besonderes Interesse vor Verbindungen anderer Elemente mit dem Stickstoff, weil dieser hier mit seinem nächsten Homologen vereinigt ist. Er zeigt wieder, dass die einander ähnlichen Elemente durchaus nicht immer unbeständige Verbindungen bilden, wie man früher häufig annahm. Ein Blick auf den in Betracht kommenden Theil des periodischen Systemes

B	C	N	O
Al	Si	P	S

lässt übrigens erkennen, dass der Phosphorstickstoff sich den entsprechenden Verbindungen seiner Nachbarlemente, dem Boraluminium (sog. krystallisirtes Bor), dem Carborandum und Schwefeloxyd an Beständigkeit nur anschliesst.

Die Versuche zur Darstellung von Phosphorstickstoff reichen zurück bis auf Davy<sup>1)</sup>, der 1811 Phosphorpentachlorid im Ammoniakgas erhitzte. Später glaubten Rose<sup>2)</sup> und nach ihm Liebig und Wöhler<sup>3)</sup> auf demselben Wege, aus Phosphorchlorid und Ammoniak, einen Phosphorstickstoff dargestellt zu haben, dem sie die Formel  $\text{PN}_2$  beilegte. Gerhardt<sup>4)</sup> stellte den Wasserstoffgehalt dieser Verbindung fest, gab ihr die Formel  $\text{PN}_2\text{H}$  und den Namen Phospham. Weitere Arbeiten von Bineau<sup>5)</sup>, Pauli<sup>6)</sup>, Schiff<sup>7)</sup>, Chevrier<sup>8)</sup>, Salzmann<sup>9)</sup> führten zu keinem positiven Ergebniss. Aus neuerer Zeit ist eine Arbeit von Besson<sup>10)</sup> zu erwähnen, der zum ersten Male scharf stimmende Analysen für Phospham erhielt und fand, dass sein Wasserstoffgehalt beim Erhitzen stetig zurückgehe. Gleichzeitig sank aber damit der Stickstoffgehalt des analysirten Productes, und Besson nahm an, dass der Zersetzungspunkt des vielleicht gebildeten Phosphor-

<sup>1)</sup> Gilb. Ann. 39, 6 [1811].

<sup>2)</sup> Pogg. Annalen 24, 308 [1832] und 28, 529 [1833].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 11, 139 [1834].

<sup>4)</sup> Ann. chim. phys. [3] 18, 188 [1846] und [3] 20, 255 [1847].

<sup>5)</sup> ibid. [2] 67, 129 [1838] und [2] 70, 265 [1839].

<sup>6)</sup> Ann. d. Chem. 101, 41 [1857]. <sup>7)</sup> Ann. d. Chem. 101, 303 [1857].

<sup>8)</sup> Comptes rend. 66, 748 [1868].

<sup>9)</sup> Diese Berichte 7, 494 [1874]. <sup>10)</sup> Comptes rend. 114, 1266 [1892].

stickstoffes PN sehr nahe seiner Entstehungstemperatur aus dem Phospham liege.

Wirklichen Phosphorstickstoff haben aber vielleicht Briegleb und Geuther<sup>1)</sup> unter den Händen gehabt, als sie bei ihren Untersuchungen über Magnesiumstickstoff auch Phosphorpentachlorid darauf einwirken liessen. Sie stellten fest, dass die beiden Körper mit einander reagiren; es gelang ihnen aber nicht, einheitliche oder magnesiumfreie Producte zu erhalten. Auf Grund der Formeln der reagirenden Körper hielten sie es für möglich, dass der Vorgang durch die Gleichung



wiederzugeben sei.

Es ist wahrscheinlich, dass man auf ähnlichem Wege, vielleicht bei Anwendung eines anderen Nitrides, wirklich zu reinem Phosphorstickstoff gelangen kann, und wir werden später auch hierüber berichten.

#### 66. Alfred Stock und Martin Blix: Notiz über die Einwirkung von Ammoniak auf Borsulfid.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. Januar 1903.)

Hr. Joannis spricht am Schlusse seiner in der vorhergehenden Abhandlung besprochenen Arbeit über das Borchloridammoniak die Vermuthung aus, dass, wie dieses nur ein Gemisch von Bor-Amid oder Imid mit Ammoniumchlorid ist, auch in den entsprechenden Ammoniakverbindungen des Bor-Bromids, -Jodids und -Sulfids nur ähnliche Gemenge vorliegen dürften. Während wir dies für die Halogenverbindungen für sehr wahrscheinlich halten, können wir schon heute sagen, dass die Verhältnisse bei dem von uns dargestellten Sulfidkörper<sup>2)</sup> verwickelter sind.

Selbstverständlich kann man die Formel  $\text{B}_2\text{S}_3, 6\text{NH}_3$  in  $\text{B}_2(\text{NH})_3 + 3\text{NH}_4.\text{SH}$  auseinanderziehen<sup>3)</sup> — man erhält so die Gleichung, welche wir für die Entstehung des Borimides angaben —, bei gewöhnlicher Temperatur aber hat dieser Zerfall noch nicht stattgefunden.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 123, 235 [1862].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 3039 [1901].

<sup>3)</sup> Ein Gemenge von Amid und Ammoniumsulfid, wie Hr. Joannis vermuthet, ist nach der Formel ausgeschlossen.