

Die Umwandlung vollzieht sich beim *m*-Nitrobenz-*syn*-aldoxim so außerordentlich langsam, daß selbst nach Verlauf von etwa 3 Tagen (4235 Minuten) die Konstanz des Wertes für 1000 k noch eine recht befriedigende ist. Diese Beobachtung steht in guter Übereinstimmung mit dem von Ciusa studierten Einfluß des Lichtes, sowie auch mit den Ergebnissen der bereits zitierten Arbeit von Hantzsch, der gefunden hat, daß die Geschwindigkeitskonstante für die Umwandlung des *m*-Nitrobenz-*syn*-aldoxim-acetat in das Nitril bei 25° nur 0.000128 ist, während der entsprechende Wert beim Anis-*syn*-aldoxim-acetat = 0.000412 beträgt (l. c., S. 517). Unsere Konstanten sind für das Nitrooxim 0.5 und für das Anisoxim 1.0, so daß in beiden Fällen das Verhältnis wenigstens von der gleichen Größenordnung ist.

Das experimentelle Material, das wir in der vorliegenden und in der eingangs zitierten früheren Arbeit mitgeteilt haben, läßt mit voller Deutlichkeit erkennen, daß die neue Methode ganz allgemein für die Untersuchung intramolekularer Umlagerungen brauchbar ist; wir beabsichtigen demgemäß, das Verfahren noch auf eine größere Zahl von analogen Reaktionen auszudehnen. Wir hoffen, schon in nächster Zeit über das Verhalten einer erheblichen Menge anderer Oxime in aktiven Medien berichten zu können, und zwar sollen die betreffenden Medien bei diesen Versuchen sowohl für sich als auch im Gemisch mit anderen Lösungsmitteln untersucht werden. Im besonderen erwarten wir, den Nachweis erbringen zu können, daß mit Hilfe dieses Verfahrens genaue Messungen der Geschwindigkeit durchzuführen sein werden, mit welcher sich tautomere Veränderungen im Bau der Moleküle von Verbindungen vollziehen, die von hervorragenderem allgemeinem Interesse sind.

Glasgow, Universitätslaboratorium.

### 347. Alfred Stock und Haas Grüneberg: Über den Phosphorstickstoff.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. Mai 1907.)

Phosphorstickstoff,  $P_3N_5$ , wurde zum ersten Male vor einigen Jahren durch Erhitzen von Imido- und Nitrilo-Thiophosphaten, wie sie bei der Reaktion von Phosphorpentasulfid mit flüssigem Ammoniak entstehen, in einer Stickstoff- oder Wasserstoffatmosphäre dargestellt<sup>1)</sup>. Das umständliche Verfahren lieferte ein ziemlich unreines Produkt in

<sup>1)</sup> Stock und Hoffmann, diese Berichte **36**, 314 [1903].

schlechter Ausbeute. Wir haben uns daher bemüht, eine empfehlenswertere Methode für die Gewinnung des wegen seiner einfachen Zusammensetzung bemerkenswerten Körpers zu finden.

Aus elementarem Phosphor mit Stickstoff oder Ammoniakgas Phosphorstickstoff darzustellen, gelingt nicht. Bei mäßigen Temperaturen findet keine Reaktion statt, die Anwendung großer Hitze verbietet sich wegen experimenteller Schwierigkeiten.

Die Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorhalogenverbindungen konnte zum Phosphorstickstoff führen. Darüber lagen aber so viele frühere Arbeiten vor, u. a. von Davy, Rose, Liebig und Wöhler, Gerhardt, Joannis, Hugot, daß sich eine Wiederaufnahme der Versuche nicht zu empfehlen schien. Alle genannten Autoren waren entweder zu gar keinen einheitlichen Substanzen oder nur zum Phospham,  $\text{PN}_2\text{H}$ , gelangt.

Aussichtsvoller erschien uns ein Weg, den schon Briegleb und Geuther betreten haben<sup>1)</sup>. Bei der Erforschung des von ihnen zuerst aus Magnesium und Stickstoff oder Ammoniak dargestellten Magnesiumstickstoffes studierten sie auch seine Reaktion mit Phosphorpentachlorid und sprachen die Ansicht aus, daß sie möglicherweise nach der Gleichung



vor sich gehe; sie ahnten damit die Zusammensetzung des Phosphorstickstoffes richtig voraus, ohne freilich für seine Existenz den geringsten experimentellen Beweis beibringen zu können, denn sie kamen über stark chlor- und magnesiumhaltige Produkte nicht hinaus. Nicht besser ging es uns, als wir ihre Untersuchungen wiederholten und erweiterten. Wir ließen Stickstoffmagnesium und Phosphorpentachlorid unter den mannigfaltigsten Bedingungen auf einander wirken, bei wechselnden Temperaturen, in veränderten Mengenverhältnissen, in verschiedenen Medien, setzten den Einfluß der großen Reaktionswärme durch Beimengungen indifferenter, später leicht zu entfernender Stoffe, wie Kochsalz, herab, behandelten schließlich die Reaktionsmasse mit allen möglichen, wäßrigen, sauren, alkalischen und wasserfreien Lösungsmitteln: Es gelang uns nicht, auch nur annähernd magnesium- und chlorfreie Körper zu bekommen. Offenbar ist die Reaktion viel komplizierter, als die wiedergegebene Gleichung erkennen läßt. Wahrscheinlich übt die Dissoziation des Phosphorpentachlorids, der wir gelegentlich durch Anwendung einer chlorhaltigen Atmosphäre entgegenzuarbeiten suchten, eine verderbliche Wirkung aus. Für die Trennung des zusammengesetzten Reaktionsproduktes fehlen zudem die Methoden. Lithiumstickstoff lieferte ein ebenso schlechtes Ergebnis

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **123**, 233 [1862].

wie das Magnesiumnitrid, er bildete bei der Reaktion mit Chlorphosphor erhebliche Mengen Phosphid. Übrigens sind auch Versuche von Schneider<sup>1)</sup> mit Magnesiumstickstoff und Phosphortrichlorid und von Winter<sup>2)</sup> mit Natriumamid und Phosphorpentachlorid resultatlos verlaufen.

Wir griffen schließlich wieder auf die von Stock und Hoffmann benutzte Reaktion zwischen Phosphorpentasulfid und Ammoniak zurück, studierten systematisch ihre Fehlerquellen<sup>3)</sup> und gelangten so zu einer verhältnismäßig einfachen Darstellungsweise für den Phosphorstickstoff. Unsere wichtigsten Erfahrungen sind die folgenden:

1. Es sind ganz reines Pentasulfid und Ammoniak anzuwenden. Methoden zu ihrer Darstellung sind kürzlich von dem einen von uns<sup>4)</sup> angegeben worden. Braucht man größere Mengen reines und trockenes Ammoniak, so destilliert man es zweckmäßig aus den großen Bomben, wie sie im Handel sind, in kleinere ab und trocknet es hier mit festem Ätzkali. Wir benutzten eine kleine, eiserne Bombe von etwa 1 l Inhalt, brachten einen mit umgeschmolzenem Kaliumhydroxyd gefüllten langen Eisendrahtnetzylinder hinein und verbanden sie durch ein 1 m langes, enges Kupferrohr mit der großen, technischen Ammoniak enthaltenden Bombe. Durch wiederholtes Lockern und Schließen der zur Verbindung dienenden, mit Bleiringen gedichteten Schraubenmuttern wurde zunächst die Luft aus der kleinen Bombe verdrängt und danach die Destillation des Ammoniaks vollzogen, indem die kleine Bombe mit Eis gekühlt wurde. Im Laufe einiger Stunden war sie gefüllt, wovon wir uns durch Wägen überzeugten. Das destillierte Ammoniak erwies sich nach 24-stündigem Stehen über dem Ätzkali als ebenso wasserfrei wie das durch metallisches Natrium getrocknete.

2. Um Phosphorstickstoff zu machen, braucht man das Ammoniak nicht erst in der Kälte auf das Pentasulfid wirken zu lassen, sondern es genügt, wenn sich letzteres bei gewöhnlicher Temperatur mit Ammoniak sättigt. Auch das so entstehende komplizierte Gemisch von Ammoniumthiophosphaten liefert beim Erhitzen  $P_3N_5$ .

3. Es empfiehlt sich nicht, das Erwärmen der schwefelhaltigen Zwischenprodukte in einem Stickstoff- oder Wasserstoffstrom vorzunehmen, wie es Stock und Hoffmann taten. Wasserstoff erleichtert zwar die Entfernung des Schwefels, reduziert aber auch den

---

<sup>1)</sup> Ztschr. für anorg. Chem. **7**, 358 [1894]. Phosphortrichlorid wurde größtenteils für Phosphor reduziert.

<sup>2)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1484 [1904].

<sup>3)</sup> Näheres findet sich in der demnächst erscheinenden Inaugural-Dissertation von Grüneberg.

<sup>4)</sup> Diese Berichte **39**, 1976 [1906].

Phosphorstickstoff bereits bei seiner Entstehungstemperatur und verschlechtert dadurch die Ausbeuten sehr. Im Stickstoff erfolgt die Zersetzung des Phosphornitrides, übrigens auch seine Bildung, erst bei viel höherer Temperatur; man erhält jedoch immer sauerstoffhaltige Produkte, weil es unmöglich ist, die großen erforderlichen Stickstoffmengen hinreichend vollständig von Sauerstoff bzw. Stickoxyd zu befreien.

4. Die Überführung der stickstoffhaltigen Thiophosphate in reinen Phosphorstickstoff gelingt dagegen sehr leicht durch Erhitzen in einem Strom von Ammoniak, bzw. seinem in der Wärme entstehenden Gemisch mit Stickstoff und Wasserstoff. Ammoniak läßt sich durch Verflüssigen leicht reinigen und trocknen, und es entfernt bei einer Temperatur von etwa 850° den Schwefel, ohne daß der gebildete Phosphorstickstoff wieder zerfällt. Es gestattet zudem, allen Phosphor des ursprünglich angewandten Pentasulfides in  $P_3N_5$  überzuführen. Nach den früheren Untersuchungen ist das letzte bei der Phosphorstickstoffdarstellung auftretende Produkt der Thiophosphorstickstoff, NPS, der sich bei höherer Temperatur im Stickstoffstrom nach dem Schema  $5NPS = P_3N_5 + P_2S_5$  spaltet, so daß  $\frac{2}{5}$  des Phosphors verloren gehen. Auch diese zwei Fünftel werden aber durch Erhitzen im Ammoniak in  $P_3N_5$  verwandelt; die Ausbeute wird dadurch theoretisch.

Wir empfehlen unter Berücksichtigung der genannten Beobachtungen folgende Vorschrift zur Darstellung von  $P_3N_5$ :

6 g Phosphorpentasulfid werden in einem 20 cm langen Rohre aus Jenaer Glas, das auf einer Seite mit einem Haken versehen ist, in ein 2 cm weites Porzellanrohr gebracht. Das Glasrohr soll sich im letzteren leicht verschieben lassen und dient an Stelle der meist benutzten Schiffchen, die sehr unpraktisch sind, wenn aus einer festen Substanz freiwerdende schwere Dämpfe entfernt werden sollen. Das Porzellanrohr steht auf einer Seite mit einer Glycerin enthaltenden, als Blasenähler dienenden Sicherheitswaschflasche, auf der anderen mit dem Ammoniakentwickler in Verbindung. Man benutzt dazu entweder die oben beschriebene kleine Bombe oder verflüssigt etwa 20 ccm Ammoniak in einem weiten Reagensglas<sup>1)</sup>, löst etwas Natrium darin auf und stellt das Glas in einen leeren versilberten Weinhöldzylinder. Es verdampft dann allmählich meist ohne weiteres mit hinreichender Geschwindigkeit (im Laufe von 18—24 Stunden). Nötigenfalls kann man die Verdunstung durch Einhängen eines elektrisch zu erwärmenden Platindrahtes beschleunigen. Der Ammoniakstrom wird so reguliert, daß etwa zwei Blasen in der Sekunde die Waschflasche durchstreichen. Nachdem das Ammoniak erst 4 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur auf das Sulfid eingewirkt hat, erhöht man die Tem-

<sup>1)</sup> In einem Kühlbade von technischem flüssigem Ammoniak, dessen Temperatur durch Einblasen eines schwachen Wasserstoffstromes genügend herabgesetzt wird.

peratur des Porzellanrohres langsam, im Laufe einiger Stunden, hält sie endlich 8 Stunden lang auf etwa  $850^{\circ}$  und läßt das Rohr dann ohne Unterbrechung des Ammoniakstromes erkalten. In einem elektrisch zu heizenden Ofen ist die Temperatur ohne jede Schwierigkeit zu regulieren. Man bekommt so die theoretische Ausbeute, 2,9 g, an reinem Phosphorstickstoff.

Zur Darstellung größerer Quantitäten trennt man am besten die Operation in zwei Teile. Wir breiteten 40 g Pentasulfid in einem Jenaer Rohr von 27 mm lichter Weite und 150 cm Länge auf eine Strecke von etwa 80 cm recht gleichmäßig aus; der freibleibende Teil des Rohres diente zur Aufnahme des beim Erhitzen massenhaft fortsublimierenden Schwefelammoniums. Wir ließen das Pentasulfid sich über Nacht mit Ammoniak sättigen (es waren im ganzen etwa 100 ccm flüssiges Ammoniak erforderlich), erwärmten es dann im Gas-Verbrennungssofen 4 Stunden mit ganz kleinen leuchtenden Flammen, steigerten die Temperatur allmählich in einigen Stunden und hielten sie schließlich 4 Stunden so hoch, wie es das Glasrohr vertrug. Es hinterblieben nach dem Abkühlen im Ammoniakstrom etwa 20 g einer noch 1,5 % Schwefel enthaltenden Masse, die fein gepulvert und in 2 Portionen im Ammoniakstrom mittelst des elektrischen Ofens je 12 Stunden lang auf  $850^{\circ}$  erhitzt wurde. Der Phosphorstickstoff, den wir so erhielten, war absolut rein. Es seien aus einer größeren Zahl 2 Analysen herausgegriffen.

I. 0.0935 g Sbst.: 0.1913 g  $Mg_2P_2O_7$ . — 0.1179 g Sbst.: 44.6 ccm N ( $19^{\circ}$ , 750 mm). — II. 0.0775 g Sbst.: 0.1591 g  $Mg_2P_2O_7$ . — 0.1226 g Sbst.: 45.7 ccm N ( $19^{\circ}$ , 760 mm).

$P_3N_5$ . Ber. P 57.05, N 42.95.

Gef. » I. 56.97, II. 57.02, » I. 42.90, II. 42.87.

Schwefel war in den Präparaten nicht mehr nachzuweisen. Auch von Wasserstoff waren sie frei; bei einer Verbrennung mit Bleichromat fanden wir 0.06 % H, d. h. einen so geringen Betrag, daß er innerhalb der Fehler der Analysenmethode liegt.

Kein anderes Nitrid läßt sich so rein und doch verhältnismäßig bequem darstellen wie der Phosphorstickstoff.

Zu dem bereits von Stock und Hoffmann über die Eigenschaften des Phosphorstickstoffes Mitgeteilten sei hier noch einiges nachgetragen.

Seine Dichte ist 2.51 bei  $18^{\circ}$ . Die Farbe wechselt von reinem Weiß bis zu ziemlich dunklem Braunrot, das er annimmt, wenn er längere Zeit auf Temperaturen über  $850^{\circ}$  erhitzt wurde. Wir glaubten, daß die Dunkelfärbung, die übrigens die Zusammensetzung nicht beeinflusst, auf Gegenwart von etwas freiem, roten Phosphor zurückzuführen ist. Es spricht aber dagegen, daß sie nicht verschwand, als wir ein dunkles Präparat ganz langsam von  $900^{\circ}$  bis auf Zimmertemperatur im absoluten Vakuum abkühlen ließen, wobei freier Phosphor sicher verdunstet wäre. In gewöhnlicher Temperatur ist der Phosphorstickstoff sehr indifferent. Eine über Phosphorperoxyd im Vakuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Probe von

0.5550 g wog, nachdem sie 2 Monate an freier Luft gelegen hatte, 0.5560 g und verlor das aufgenommene Milligramm Wasser wieder beim Trocknen. Lackmuspapier rötet der reine Phosphorstickstoff nur, wenn er längere Zeit mit Wasser auf 100° erhitzt wurde.

Im Vakuum erwärmt, beginnt er bei 760° in Phosphor und Stickstoff zu zerfallen. Versuche, die wir anstellten, um die Zersetzungsspannungen zu messen, scheiterten an experimentellen Schwierigkeiten, da alles verwendete Material vom Phosphordampf bei der hohen Temperatur angegriffen wurde. Chemisch wirksam, zu einem starken Reduktionsmittel, wird der Phosphorstickstoff offenbar erst in der Hitze infolge des eintretenden Zerfalles.

Zwei weitere Bildungsweisen für den Phosphorstickstoff  $P_3N_5$  seien nur kurz genannt, da sie für die praktische Darstellung nicht in Betracht kommen.

Er entsteht in ziemlich unreinem Zustande beim Erhitzen eines Gemenges von Phosphorpentasulfid und Ammoniumchlorid und hinterbleibt in sehr kleinen Mengen, wenn man die Reaktionsprodukte von gelbem Phosphor oder festem Phosphorwasserstoff mit flüssigem Ammoniak genügend hoch erhitzt. Über diese interessanten Reaktionen soll später berichtet werden. Wir haben auch Versuche angestellt, ob man aus anderen Phosphorsulfiden und Ammoniak zu anders zusammengesetzten Phosphorstickstoffen gelangen könne.  $P_4S_7$  gab uns in schlechter Ausbeute  $P_3N_5$  (1.6 g aus 7.8 g Sulfid),  $P_4S_3$  lieferte gar keinen Phosphorstickstoff. Einen Anhalt für die Existenz eines zweiten Phosphornitrides, daß etwa nach Analogie mit den beiden Phosphorboriden,  $P_3B_3$  und PB, zu erwarten wäre, haben wir nicht gefunden. Vielleicht erweisen sich diese Reaktionen aber später einmal für die Konstitutionsaufklärung der Phosphorsulfide von Nutzen.

### 348. Ludwig Ramberg: Über Platinverbindungen von Phenylisocyanid und Benzocyanid.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Lund.]

(Eingegangen am 13. Mai 1907.)

Durch die soeben erschienene Mitteilung K. A. Hofmanns und G. Bugges<sup>1)</sup> sehe ich mich veranlaßt, die wichtigsten Resultate einer vor mehreren Jahren vorgenommenen, bisher nur in schwedischer Sprache veröffentlichten Untersuchung<sup>2)</sup> im folgenden kurz wiederzugeben. Es geht aus dieser hervor, daß die von den genannten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 1772 [1907].

<sup>2)</sup> Platinaföreningar af Fenylkarbylamin och Benzocyanid, Lund 1903.