

**167. Wilhelm Moldenhauer (gemeinsam mit H. Dörsam): Über die Vereinigung von Phosphor und Stickstoff unter dem Einflusse elektrischer Entladungen.**

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule, Darmstadt.]

(Eingegangen am 20. März 1926.)

Obwohl Stickstoff mit Phosphor eine ziemlich beständige, exotherme Verbindung, das Triphosphorpentanitrid,  $P_3N_5$ , bildet, ist die rein thermische Vereinigung der beiden Elemente bisher nicht gelungen. Wohl aber vereinigen sich Stickstoff und Phosphor unter dem Einflusse elektrischer Entladungen. Es war schon lange bekannt, daß man durch Einführung von Phosphor in Glühlampen die letzten Reste von Stickstoff entfernen könne<sup>1)</sup>. Da nun, wie schon erwähnt, eine rein thermische Phosphornitrid-Bildung bisher nirgends beobachtet wurde, muß diese Reaktion dem Einflusse der zwischen den Enden der Glühfäden herrschenden Spannungsdifferenz zugeschrieben werden.

Campbell und Ward<sup>2)</sup>, die sich eingehend mit dem Studium des Verschwindens von Gasen unter dem Einflusse elektrischer Entladungen beschäftigten, fanden, daß nach dem Einführen von weißem Phosphor in eine mit 200—230 Volt gespeiste Glühbirne die letzten Reste von Stickstoff sehr schnell verschwinden, wobei sich gleichzeitig eine dünne, gelbe bis rote Schicht auf der Birnenwandung niederschlägt, aus der durch schwaches Erhitzen der aufgenommene Stickstoff wieder quantitativ abgegeben werde. Sie schlossen hieraus, daß diese Gasaufnahme lediglich ein physikalischer Vorgang sei, daß es sich aber nicht oder doch nur in ganz untergeordnetem Maße um eine chemische Reaktion handle.

Anders verhält sich jedoch Stickstoff, der höheren Spannungen ausgesetzt wurde. So beobachtete Strutt<sup>3)</sup>, daß sein aktiver Stickstoff auf weißen Phosphor ziemlich lebhaft unter Bildung einer grünen Flamme einwirkt, sowie, daß das hierbei von dem Phosphor aufgenommene Gas beim Erhitzen des Reaktionsproduktes nicht mehr in Freiheit gesetzt wird. Er zog hieraus den Schluß, daß eine chemische Reaktion zwischen dem Stickstoff und dem Phosphor eingetreten sei. Das Gleiche folgerte Jacot<sup>4)</sup>, der mittels Kathodenstrahlen ebenfalls einen mit Phosphor lebhaft reagierenden Stickstoff darstellte. Den direkten Nachweis wirklich erfolgter Nitrid-Bildung blieben jedoch sowohl Strutt als auch Jacot schuldig. Erst Kohlschütter und Frumkin<sup>5)</sup> wiesen gelegentlich ihrer Untersuchungen über die verschiedenen Formen des Phosphors nach, daß sich bei der Einwirkung elektrischer Entladungen auf weißen, in einer Stickstoff-Atmosphäre befindlichen Phosphor ein stickstoff-haltiges Produkt bilde, das beim Schmelzen mit Ätzkali Ammoniak entwickle.

Im Folgenden soll diese Reaktion zwischen Stickstoff und Phosphor einer näheren Untersuchung unterzogen werden.

<sup>1)</sup> vergl. z. B. Brit. Pat. 25047 [1905] (O. Lodge); Rodet, Lampes à incandescence, Paris 1907, S. 107.

<sup>2)</sup> Phil. Mag. [6] **40**, 585 [1920], **41**, 685 [1921], **42**, 227 [1921], **43**, 914 [1922].

<sup>3)</sup> Proc. Roy. Soc. London, [A] **85**, 223 [1911].

<sup>4)</sup> Phil. Mag. [6] **25**, 215 [1913].      <sup>5)</sup> Z. El. Ch. **20**, 110 [1914].

Der zu den Versuchen verwandte weiße Phosphor wurde zwecks Reinigung entsprechend den Angaben von Noelting und Feuerstein<sup>6)</sup> einer zweimaligen Wasserdampf-Destillation im Kohlendioxyd-Strom unterworfen und unter Wasser von 40—50° aufgefangan. Seine Analyse ergab, daß er vollkommen rein war.

Stickstoff wurde entweder einer Stahlflasche entnommen und nach sorgfältigster Reinigung von Sauerstoff und Feuchtigkeit direkt in das Entladungsgefäß eingeleitet, oder es wurde in bekannter Weise aus Ammoniumnitrit hergestellter Stickstoff zunächst in einem Phosphorstangen enthaltenden Glas-Gasometer über luft-freiem Wasser aufgefangen und nach Bedarf in das Entladungsgefäß geleitet.

Zur Erzeugung der elektrischen Entladungen diente ein Ruhmkorffscher Induktor mit Wagnerschem Hammer. Die Klemmen-Spannung des Primärstromes betrug etwa 14 Volt, die Stromstärke 2.6—3.0 Ampère. Der Apparat lieferte eine Funkenstrecke von 3 cm. Die Sekundärspannung, deren genaue Angabe natürlich nicht möglich ist, da sie von zahlreichen wechselnden Faktoren, wie Temperatur, Frequenz des Unterbrechers usw., abhängt, mag bei dem meist benutzten Elektroden-Abstand von 12 cm und einem von 50—200 mm wechselnden Gasdruck etwa zwischen 4000 und 16000 Volt geschwankt haben.

Die ersten, in einer gewöhnlichen Ozon-Röhre bei Drucken zwischen 30 und 13 mm angestellten Versuche führten zu keinem Ergebnisse. Erst als langgestreckte Apparate mit innen befindlichen Elektroden verwandt wurden, konnte eine Stickstoff-Aufnahme beobachtet werden. Am besten bewährte sich der in Figur 1 dargestellte Apparat, der zu allen im Folgenden beschriebenen Versuchen verwandt wurde. Er enthält als Elektroden zwei

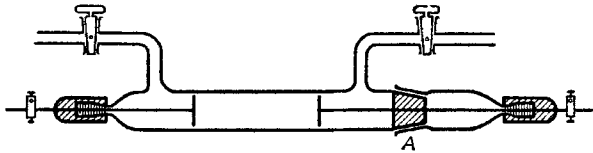


Fig. 1.

sich in einem Abstände von 12 cm gegenüberstehende Scheiben aus Aluminiumblech, welches Metall hier besonders geeignet schien, da es, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, bei den während der Versuche herrschenden Bedingungen weder unter Nitrid-Bildung mit dem Stickstoff reagierte, noch von Phosphor angegriffen wurde und schließlich auch nicht verstäubte. Die Elektroden-Stiele waren mit einem aus Kolophonium und Wachs bestehenden Gemisch in die Apparatur eingekittet. Mittels des Schliffes A konnte die Apparatur zur Beschickung sowie Entleerung leicht auseinandergenommen werden.

Die Ausführung der einzelnen Versuche gestaltete sich folgendermaßen: Etwa 2 g des durch längeres Aufbewahren in absol. Alkohol völlig von Feuchtigkeit befreiten Phosphors wurden in den mit Kohlendioxyd oder Leuchtgas gefüllten Apparat zwischen die Elektroden gebracht, der Apparat zur Entfernung letzter Alkohol-Spuren vollständig evakuiert und durch Schmelzen und Siedenlassen im Vakuum der Phosphor auf eine möglichst große Oberfläche verteilt. Nach Füllen des Apparates mit Stickstoff wurde der elektrische Strom angestellt und der Gang des Versuches, d. h. die Stickstoff-Aufnahme, dauernd manometrisch kontrolliert. Es zeigte sich, daß, je höher der Gasdruck, um so lebhafter die Stickstoff-Bindung war. Doch konnte man mit dem Drucke nicht höher als 180—200 mm gehen, da sonst für den zur Verfügung stehenden Induktor der Widerstand im Apparate zu hoch wurde und Funken am Induktor selbst übersprangen.

<sup>6)</sup> B. 33, 2685 [1900].

Neben der Stickstoff-Bindung findet unter dem Einflusse der Entladungen gleichzeitig ein Übergang des weißen in den roten Phosphor statt. Letzterer reagiert aber, wie durch besondere Versuche festgestellt worden war, bei den hier herrschenden Versuchsbedingungen nicht mehr mit dem Stickstoff. Die Nitrid-Bildung findet jedenfalls nur in der Gas-Phase statt, für welche der rote Phosphor infolge seines bei den in Frage

Tabelle 1.

Angewandt 2 g Phosphor,  $i = 2.8$  Amp.,  $e = 14$  Volt.

Die neben den einzelnen Zahlen 1, 2 usw. stehenden Daten geben die während der Zeit  $t$  (Min.) stattfindende Druck-Abnahme  $p$  (mm), sowie die dieser Druck-Abnahme entsprechende Stickstoff-Aufnahme  $N$  (mg) an. Die Druck-Erhöhung wurde jedesmal durch Einführung neuen Stickstoffs in das Entladungsgefäß vorgenommen, die Phosphor-Menge jedoch nicht erneuert.

Nr.	t	p	N
1	95	182—71	11.27
2	115	180—21	16.07
3	140	196—26	17.20
4	125	177—19	16.00
5	60	179—90	9.07
6	120	168—42	12.78
7	85	184—64	12.14
8	95	163—38	12.63
9	88	164—42	12.34
10	96	169—42	12.88
11	115	190—44	14.80
12	160	195—29	16.85
13	130	185—42	14.48
14	150	200—48	15.39
15	170	177—40	13.83
16	190	183—33	15.00
17	150	172—39	13.48
18	144	175—42	13.49
19	195	168—52	11.76
20	275	169—30	14.10
21	200	167—56	11.28
22	165	186—83	10.38
23	130	194—110	8.50
24	170	106—68	4.23
25	375	170—94	7.72
26	120	90—82	1.30
27	105	178—105	7.41
28	105	174—116	5.88
29	153	182—141	4.16

kommenden Temperaturen minimalen Dampfdruckes ausscheidet. Will man also eine möglichst weitgehende Nitrierung des Phosphors erzielen, so muß die Bildung des roten Phosphors, die freilich niemals ganz ausschaltbar ist, sondern stets die weitaus vorherrschende Reaktion bildet, doch wenigstens nach Möglichkeit eingeschränkt werden. Hierzu ist vor allem notwendig, zu kleine Drucke, etwa solche unter 20 mm, zu vermeiden. Sinkt der Druck

so weit, dann wird der gesamte weiße Phosphor sehr bald mit einer dichten, roten Kruste überzogen, worauf die Nachlieferung von Phosphor-Dampf unterbleibt und die Stickstoff-Bindung sehr bald ganz aufhört.

Das in Tabelle I wiedergegebene Versuchsprotokoll veranschaulicht, wie unter Einhaltung der günstigsten Bedingungen die Stickstoff-Bindung vor sich geht.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, wurden nach 29-maliger Auffüllung des Apparates in einer Zeit von im ganzen 71 Stdn. insgesamt etwa 337 mg Stickstoff von 2 g Phosphor aufgenommen; dabei betrug die Anfangsgeschwindigkeit bei den höheren Drucken anfänglich 7—8 mg stündlich, die durchschnittliche stündliche Aufnahme jedoch nur 4.75 mg Stickstoff. Der Berechnung zufolge sollte das Reaktionsprodukt schätzungsweise 14% Stickstoff enthalten, in der Tat konnte auch durch Aufschließen der Substanz (siehe später) eine dieser Stickstoff-Menge annähernd entsprechende Menge Ammoniak erhalten werden.

Es handelte sich nun darum, aus dem in der beschriebenen Weise dargestellten Gemische von rotem Phosphor, Resten weißen Phosphors und Phosphornitrid, das in Form eines äußerlich nicht von rotem Phosphor zu unterscheidenden Beschlages die Wände des Apparates bedeckte, das Nitrid zu isolieren. Der weiße Phosphor war durch Schütteln und Verreiben des Niederschlages mit Schwefelkohlenstoff, natürlich unter peinlicher Fernhaltung von Sauerstoff, leicht zu entfernen. Phosphornitride gingen hierbei nicht in Lösung; ja es zeigte sich, daß diese weder durch organische Lösungsmittel, deren eine ganze Anzahl ausprobiert wurde, noch durch anorganische Säuren (Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure) in der Kälte oder beim Erwärmen in Lösung gebracht werden konnten. Es mußte daher versucht werden, den roten Phosphor zu entfernen. Eigentliche Lösungsmittel für denselben sind nicht bekannt. Der Literatur zufolge sollen zwar Isobutylalkohol<sup>7)</sup> sowie Phosphortribromid<sup>8)</sup> ein gewisses geringes Lösungsvermögen besitzen; in dem ersteren erwies sich jedoch der hier vorliegende, sehr dunkle Phosphor vollkommen unlöslich, und auch durch die Behandlung mit letzterem war kein Nitrid zu isolieren. Ebenso wenig führten Versuche, den Phosphor auf chemischem Wege zu beseitigen, zum Ziele. Es wurde dies durch längere Behandlung des Reaktionsproduktes mit Chlorwasser zu erreichen gesucht. Zwar ging der Phosphor hierbei in Lösung unter Hinterlassung kleiner Mengen eines leichten, gelbbraunen Pulvers, das Stickstoff, aber auch Chlor enthielt.

Schließlich wurde versucht, den Phosphor durch Erhitzen des Reaktionsproduktes in einem indifferenten Gastrome wegzusublimieren. Da das Stocksche Phosphornitrid  $P_3N_5$  gegen Wasserstoff auch bei sehr hohen Temperaturen unempfindlich ist, wurde zunächst mit diesem Gase gearbeitet. Aber schon bei einer zwischen 550 und 600° liegenden Temperatur verschwand mit dem roten Phosphor jede Spur von Nitrid.

Bessere Resultate konnten beim Arbeiten mit Stickstoff unter stark vermindertem Druck erhalten werden. Nach 6-stdg. Erhitzen auf 500—550° unter langsamem Überleiten von Stickstoff bei einem Druck von etwa 12 mm über die in einem Porzellan-Schiffchen befindliche Substanz blieb ein leichtes, gelbbraunes Pulver zurück, das unlöslich in allen Lösungsmitteln war und

7) The Svedberg, B. 39, 1705 [1906].

8) Buck, Dissertat., Marburg 1904.

nur durch Anwendung stärkster Mittel, wie mehrstündiges Kochen mit konz. Schwefelsäure oder Schmelzen mit Natrium-superoxyd aufgeschlossen werden konnte. Die quantitative Durchführung eines Schwefelsäure-Aufschlusses ergab einen Stickstoff-Gehalt von 29.78%, während im Superoxyd-Aufschlusse 63.85% Phosphor gefunden wurden. Ein zweiter, ganz analog, jedoch mit 12-stdg. Erhitzungsdauer durchgeführter Versuch lieferte 33.46% Stickstoff und 64.26% Phosphor. Bei beiden Versuchen ergibt die Summe von Stickstoff und Phosphor nicht 100%, es waren also in dem Nitride noch Verunreinigungen enthalten. Da auf die Fernhaltung von Sauerstoff und Feuchtigkeit besondere Sorgfalt gelegt war, konnten von außen keine Verunreinigungen in das Nitrid gelangt sein. Der Augenschein lehrte, daß das Schiffchen durch den Phosphordampf stark angegriffen war; man muß also annehmen, daß aus diesem die Verunreinigungen in das Nitrid gelangt sind. Bringt man die nicht aus Phosphor und Stickstoff bestehenden Fremdkörper in Abzug, so waren in dem Endprodukte des ersten Versuches 68.22% P und 31.22% N enthalten, d. h. Phosphor und Stickstoff im Verhältnisse 1.0:1.03 anwesend, während die gleiche Umrechnung für den zweiten Versuch 65.76% P und 34.24% N oder das Verhältnis P:N = 1.0:1.15 ergibt. Das Nitrid des ersten Versuches entspricht also ziemlich genau der Zusammensetzung PN. Immerhin könnte dies ein Zufallsergebnis sein, da ja bei dem zweiten Versuche, d. h. bei längerer Erhitzungsdauer, ein stickstoff-reicheres Produkt erhalten wurde, mithin mehr Phosphor wegsublimiert war.

Tabelle 2.

Nr.	Gesamtdauer der Erhitzung (einschl. 6 Stdn. Wartezeit)	gefunden		auf reines Nitrid bezogen	
		P in %	N in %	P in %	N in %
1	21	62.63	30.94	66.93	33.07
2	15	59.13	28.99	67.10	32.90
3	14	63.05	28.21	69.09	30.91
4	17	61.40	29.31	67.69	32.31
			Mittel	67.70	32.30

Um völlige Sicherheit über die Abwesenheit freien Phosphors zu gewinnen, mußte bei den folgenden Erhitzungsversuchen gleichzeitig eine Dampfdruck-Bestimmung ausgeführt werden. Es wurde zunächst, wie früher, Stickstoff von geringem Drucke übergeleitet, alsdann aber die Apparatur vollständig evakuiert und der sich einstellende Druck gemessen. Nun ist bei Dampfdruck-Messungen mit rotem Phosphor zweierlei zu beachten: Erstens hängt sein Dampfdruck in hohem Maße von den Entstehungsbedingungen ab, und zweitens ist die Geschwindigkeit der Druck-Einstellung überaus gering. Zur Orientierung über das Verhalten des hier entstehenden roten Phosphors wurde in einem blinden Versuche, d. h. unter Ausschluß von Stickstoff, sonst aber genau unter den Bedingungen der Nitrid-Bildung weißer Phosphor in roten umgewandelt. Das vorher sorgfältig von Spuren weißen Phosphors befreite Produkt zeigte nach 6-stdg. Erhitzen auf 400° einen in der Nähe von 125 mm liegenden Dampfdruck. Da die Höhe des letzteren zur Entfernung des Phosphors hinreichend zu sein schien, wurden die folgenden Versuche in der oben beschriebenen Weise bei 400° durchgeführt. Nach einer Erhitzungsdauer, die bei den einzelnen Versuchen zwischen 15 und 8 Stdn. variiert wurde, stellte sich jedesmal nach 6-stdg. Wartezeit nur noch ein zwischen 1 und 5 mm

wechselnder Druck ein, so daß die vollkommene Entfernung des freien Phosphors mit Sicherheit angenommen werden kann. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Den erhaltenen Mittelwerten entspricht das Verhältnis P:N = 1.0:1.057, so daß wohl kaum mehr ein Zweifel über die dem hier vorliegenden Nitride zukommende Formel PN bestehen kann.

Hinsichtlich seiner Unlöslichkeit und Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agenzien ähnelt PN dem schon mehrfach erwähnten  $P_3N_5$ , ja es scheint das letztere in gewisser Hinsicht an Unangreifbarkeit noch zu übertreffen. So blieb es selbst bei mehrtägigem Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 180° im Einschmelzrohr unverändert, während  $P_3N_5$  hierbei rasch quantitativ in Phosphorsäure und Ammoniak übergeht<sup>9)</sup>.

### 158. Erich Krause und Willy Fromm: Die Atomrefraktion des Zinks in seinen Dialkylverbindungen und die Reindarstellung gemischter Zinkdialkyle.

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 24. März 1926.)

Während man bis in die neueste Zeit an der Annahme einer Konstanz der Werte für die Atomrefraktion des Kohlenstoffs in homologen Reihen — gleiche Bindungsart natürlich vorausgesetzt — festhält<sup>1)</sup>, haben die Untersuchungen der letzten Jahre gezeigt, daß die Atomrefraktion anderer Elemente in ihren Alkylverbindungen selbst in homologen Reihen keineswegs einen konstanten Wert besitzt. In der 4. Gruppe des Periodischen Systems erwiesen sich z. B. als sicher gesetzmäßigen Schwankungen unterworfen die Atomrefraktion des Siliciums<sup>2)</sup>, Zinns<sup>3)</sup> und Bleies<sup>4)</sup>. Bei dem letztgenannten Element, dessen Atomrefraktion an besonders großem Material untersucht wurde, konnte die Abhängigkeit der Werte von dem Kohlenstoffgehalt der betreffenden primären Alkylverbindung sogar in Gleichungen gefaßt werden. Eben solchen regelmäßigen Schwankungen unterworfen ist die Atomrefraktion des Cadmiums<sup>5)</sup> und Quecksilbers<sup>6)</sup>. Die erhaltenen Zahlen steigen hier wie auch bei den anderen bisher untersuchten Elementen mit steigender Kohlenstoffzahl der Alkylverbindungen regelmäßig an. Wir haben nunmehr auch das Zink in den Kreis unserer Arbeiten gezogen und auch hier wieder eine analoge Gesetzmäßigkeit auffinden können. Das Ansteigen der Werte für die Atomrefraktion des Zinks mit der Größe der Alkylgruppen läßt die umstehende Kurvenzeichnung deutlich verfolgen.

<sup>1)</sup> B. **36**, 317 [1903].

<sup>2)</sup> vergl. indes F. Swarts, J. Chim. phys. **20**, 30 [1923]; C. **1923**, III 917; siehe auch K. Fajans und C. A. Knorr, B. **59**, 249 [1926].

<sup>3)</sup> Bygdén, Ph. Ch. **90**, 243 [1915]; B. **50**, 1816 [1917]; G. Grüttner und E. Krause, B. **50**, 1561 [1917].

<sup>4)</sup> E. Krause und M. Schmitz, B. **52**, 2158 [1919], sowie unveröffentlichte Untersuchungen.

<sup>5)</sup> G. Grüttner und E. Krause, A. **415**, 338 [1918].

<sup>6)</sup> E. Krause, B. **50**, 1816 [1917]. <sup>9)</sup> vergl. die folgende Mitteilung.