

Über ein Einwirkungsproduct von Phosphorpentasulfid auf Harnstoff

VON

Carl von Kutschig.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Maly
an der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Mai 1888.)

Auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Maly untersuchte Herr Assistent Erhardt die Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Harnstoff, um die Frage zu entscheiden, ob man so zum Thioharnstoff gelangen könne.

Von letzterem Körper wurde jedoch nichts nachgewiesen, wohl aber isolirte Herr Erhardt aus der Einwirkungsmasse einen neuen, phosphor- und schwefelhaltigen, in prachtvollen Krystallen sich ausscheidenden Körper. Die Untersuchung desselben wurde mir später überlassen, als Herr Erhardt aus dem Laboratorium austrat.

Die vortheilhafteste Darstellungsweise dieser neuen Verbindung ist folgende: Zwei Molecüle Harnstoff und ein Molecül Phosphorpentasulfid (1 Gewichtstheil Harnstoff auf 2 Gewichtstheile P_2S_5) werden im feinzerriebenen Zustande so innig als möglich mit einander gemischt, in einen geräumigen Kolben geschüttet, welchen man auf dem Wasserbad mit der Vorsicht erhitzt, dass auch der Kolbenhals constant warm bleibt.

Zwischen 80 und 90° C. wird die Masse zähflüssig und bläht sich stark auf infolge stürmischer Schwefelwasserstoffentwicklung. In 20—30 Minuten ist die Reaction beendet und man sieht den Kolben bis am Halse mit einer gelblichweissen, blasigen und leicht zu zerbröckelnden Masse erfüllt. Giesst man nun eine

genügende Wassermenge dazu, so tritt bedeutende Erwärmung ein, während neuerdings eine beträchtliche Menge von Schwefelwasserstoff entweicht.

Wie ich mich überzeugt habe, ist in der Schmelze, beim gegebenen Verhältniss zwischen Harnstoff und Phosphorpentasulfid, nur wenig vom letzteren noch enthalten, auch tritt beim Übergiessen von gepulverten P_2S_5 mit kaltem Wasser nur eine schwache Schwefelwasserstoffentwicklung ein. In obigem Falle muss also das Wasser eine bedeutende Rolle spielen, und wird höchst wahrscheinlich erst in diesem Stadium der Darstellung die nun zu besprechende Substanz gebildet.

Nachdem die Schwefelwasserstoffentwicklung aufgehört hat, wird filtrirt und das Filtrat auf dem Wasserbad eingengt. Auf dem Filter bleibt eine gelblichgraue Masse zurück, welche nicht weiter untersucht worden ist. Aus dem Filtrate krystallisirt zuerst eine grosse Menge Monoammoniumphosphat, später aber die neue Substanz, die durch Umkrystallisiren von den letzten Partien $NH_4H_2PO_4$ befreit werden muss.

Aus 50 g Harnstoff bekommt man so 8—10 g der vollkommen reinen Substanz. Die Ausbeute ist also nicht gross und sie wird noch herabgesetzt beim wiederholten Umkrystallisiren aus heissem Wasser, da letzteres, wenn auch langsam, eine Zersetzung bewirkt.

Die Substanz ist gewöhnlich blassgelb und durchsichtig, kann aber durch Thierkohle entfärbt werden. Sie scheidet sich meist in prachtvollen, grossen, seltener auch in kleinen seiden-glänzenden Krystallen aus.

Die krystallographischen Messungen übernahm in liebenswürdiger Weise Herr Kohn, Assistent beim Prof. Hofrath Zepharovich; er berichtet darüber Folgendes:

„Das Krystallsystem der schwefelgelben bis blassgelben Krystalle ist monosymmetrisch:

$$\begin{aligned} a : b : c' &= 0.7651 : 1 : 0.5862 \\ \beta &= 77^\circ 57'. \end{aligned}$$

Beobachtet wurden vorwaltend

$$c = \{001\} oP, \quad b = \{010\} \infty P \infty, \quad m = \{110\} \infty P,$$

untergeordnet

$$\ast p' = (\bar{1}11) + P, o = \{111\} - P, r' = \{\bar{2}01\} 2P \infty$$

und berechnet die Winkel:

$$\begin{aligned} c(001) : b(010) &= 90^\circ \text{ — —} \\ &: m(110) = 80 \quad 23' \text{ —} \\ &: r'(\bar{2}01) = 65 \quad 34 \quad 34'' \\ &: p'(\bar{1}11) = 48 \quad 19 \text{ —} \\ &: o(111) = 39 \quad 7 \quad 36 \\ m(110) : m''(\bar{1}\bar{1}0) &= 73 \quad 37 \text{ —} \\ p'(\bar{1}11) : p''(\bar{1}\bar{1}1) &= 53 \quad 58 \quad 46. \end{aligned}$$

Die Substanz ist ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, und reagirt stark sauer; ein Krystall, im Glasrohr erhitzt, zerfällt zuerst in Splitter, die beim weiteren Erwärmen sich aufblähen unter Entwicklung von H_2S und Ammoniak und Hinterlassen einer weissen, porösen Masse, die beim heftigen Glühen nur langsam verkohlt. Der Phosphor bleibt dann als Metaphosphorsäure zurück. Die Substanz gibt keine Phosphorsäurereaction, ist gar nicht hygroskopisch, riecht schwach nach Schwefelwasserstoff, obwohl sie, selbst nach Wochen, nicht merklich an Gewicht abnimmt.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

- I. 0·4000 g Substanz mit Bleichromat verbrannt gaben:
0·1750 CO_2 entsprechend 11·92% C und 0·1505 H_2O ,
entsprechend 4·18% H;
- II. 0·4400 g Substanz mit Bleichromat verbrannt gaben:
0·1915 CO_2 entsprechend 11·86% C und 0·1615 H_2O ,
entsprechend 4·10% H;
- III. 0·4223 g Substanz mit Bleichromat verbrannt gaben:
79·0 cm^3 N bei 18° C. und 751 mm Bar. St., entsprechend
0·0908 N oder 21·5% N;
- IV. 0·2910 g Substanz, nach Kolbe oxydirt, gaben:
0·1610 $Mg_2P_2O_7$ oder 15·46% P und 0·6530 $BaSO_4$ oder
30·80% S;
- V. 0·2515 g Substanz, nach Carius oxydirt, gaben:
0·5578 $BaSO_4$, entsprechend 30·50% S.

VI. 0·2910 *g* Substanz (nach Carius) gaben :
 0·1575 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ oder 15·29% P.

Daraus ergibt sich:

	C	H	N	P	S	O
I.	11·92	4·18	—	—	—	—
II.	11·86	4·10	—	—	—	—
III.	—	—	21·50	—	—	—
IV.	—	—	—	15·46	30·80	—
V.	—	—	—	—	30·50	—
VI.	—	—	—	15·29	—	—

Berechnet für

$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_3\text{PS}_2\text{O}_2$: 11·94 3·98 20·90 15·42 31·84 15·92

Die Substanz, welche kein Krystallwasser enthält, wird also durch die empirische Formel



ausgedrückt.

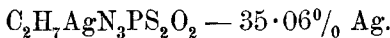
Um über die Natur dieser Verbindung einigen Aufschluss zu erhalten, wurde sie der Einwirkung verschiedener Reagentien ausgesetzt. Da sie sauer reagiert, wurde die Darstellung eines Silbersalzes versucht.

Ein Gramm Substanz in Wasser gelöst, mit Essigsäure angesäuert und mit Silberacetatlösung von bestimmten Silbergehalt gefällt, gab einen weissen, voluminösen Niederschlag, welcher im Dunkeln filtrirt und im Vacuum zum Trocknen gestellt wurde. Trotz dieser Vorsicht färbte sich die erhaltene Silberverbindung bräunlich.

0·4015 *g* dieses Silbersalzes gaben:

0·1930 *g* AgCl entsprechend 36·11% Ag.

Berechnet für



Dieses Plus kann wohl durch eine kleine Zersetzung des Silbersalzes erklärt werden. Bei einer Stickstoffbestimmung desselben Salzes erhielt man aus

0·2900 *g* — 36·5 *cm*³ N bei 17° C. und 733 *mm* Bar. St.

entsprechend

0·0406 *g* Stickstoff, oder 14·00% N.

Berechnet für

$C_2H_7AgN_3PS_2O_2$ — 13·63% N.

Die gefundenen Procentzahlen für Silber und Stickstoff

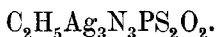
36·11 und 14·00

verhalten sich zu dem Atomgewichte der betreffenden Elemente wie 1 : 3; es kommen somit in der Verbindung auf 1 Silber 3 Stickstoff, wie es die Formel



verlangt.

Ein zweites Silbersalz bekam man auf folgende Art: Ein Gramm Substanz wurde in Wasser gelöst und langsam einfließen gelassen in einer ammoniakalischen Lösung von 2·54 *g* Silbernitrat. Man bekam so einen weissen, voluminösen Niederschlag, der alles zugegossene Silber enthielt, da im Filtrat keine Spur dieses Metalles nachzuweisen war. Die verbrauchte Silbermenge entspricht aber einer Verbindung von der Zusammensetzung:



Wurde etwas mehr Silber zugesetzt, so konnte es auch im Filtrate nachgewiesen werden. Trotzdem erhielt man bei einer Silberbestimmung keine befriedigenden Zahlen, was zurückzuführen ist auf die grosse Lichtempfindlichkeit der Substanz. Gegen Säuren, selbst concentrirte Salpetersäure zeigt sie sich sehr widerstandsfähig.

Um über die Stellung der Stickstoffatome in der ursprünglichen Substanz etwas zu erfahren, wurden 0·1505 *g* davon im Hüfner'schen Apparat mit Bromlauge zersetzt, wobei 8·4 *cm*³ N bei 19° C und 733·5 *mm* Bar. St. aufgefangen wurden, entsprechend 6·2% N, also etwas unter $\frac{1}{3}$ der in der Substanz enthaltenen Stickstoffmenge.

Bei der Destillation von 0·5965 *g* Substanz mit Natronlauge, Auffangen des entweichenden Ammoniaks in Salzsäurewasser und Fällen des entstandenen Salmiak als $(NH_4)_2PtCl_6$ erhielt man

0·2934 Platin, entsprechend 0·0416 N oder 6·97%, also wieder $\frac{1}{3}$ der in der Substanz enthaltenen Menge dieses Elementes.

Durch diese zwei Versuche wurde also festgestellt, dass eines der drei in der Substanz enthaltenen Stickstoffatome eine andere Stellung einnehmen muss als die übrigen zwei.

Es wurde nun versucht die Substanz zu entschwefeln, indem man 3 g derselben mit 16 g geschlemmten Bleioxyd circa 1 Stunde lang kochte, filtrirte und den Niederschlag qualitativ untersuchte. Gefunden wurden Schwefelblei und Bleiphosphat. Das Filtrat gab nach dem Abkühlen schöne, lange, farblose Nadeln, welche sich durch einmaliges Umkrystallisiren reinigen liessen. Sie enthielten weder Schwefel noch Phosphor und waren sehr leicht löslich in heissem, schwer aber in kaltem Wasser.

0·2175 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit CuO:

0·1575 CO₂ entsprechend 20·55% C
und 0·1085 H₂O „ 5·56 „ H -

berechnet für Biuret + Wasser (C₂H₅N₃O₂ + H₂O):

20·00% C und 5·78% H,

was für ein einmaliges Umkrystallisiren des Biurets eine befriedigende Übereinstimmung gibt. — Ferner gaben 0·1090 g derselben Substanz 34·0 cm³ N bei 19° C. und 752 mm Bar. St.

entsprechend 0·0385 N oder 35·32% N;

berechnet für Biuret + aq: 34·80 „ N.

Bei 110° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet, nahmen 0·2395 g der Substanz um 0·0355 g ab, entsprechend 14·81% Wasser. Das krystallisirte Biuret enthält aber 14·88% Wasser. Kein Zweifel also, dass die vorliegende Substanz Biuret war; sie gab auch die schöne Reaction mit CuSO₄ und Natronlauge und schmolz unter Zersetzung bei 192° C. Die Mutterlauge des Biuret erwies sich aber noch als schwefel- und phosphorhaltig und konnte durch stundenlanges Kochen mit Bleioxyd nicht weiter ihres Schwefels beraubt werden; dies gelang nur unter Anwendung einer kalischen Bleilösung. Diese, in der Mutterlauge enthaltene

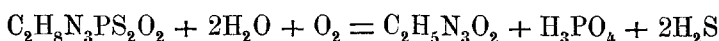
Substanz, deren Menge 1·4 g betrug (Biuret nur 1·0 g), konnte nicht in reinem Zustande gewonnen werden und wurde daher auch nicht analysirt.

Aus dem Gesagten lässt sich nun folgern, dass die beiden in der Substanz enthaltenen Schwefelatome nicht eine gleiche Stellung einnehmen können, was auch durch folgenden Versuch sehr wahrscheinlich gemacht wird.

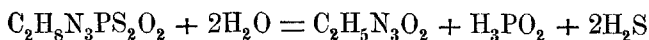
0·1260 g Substanz entfärbten 18·8 cm³ einer Jodlösung (von 0·0089 Jod per cm³) entsprechend 0·021087 g Schwefel, oder 16·72⁰/₁₀₀ S, also circa der Hälfte des Schwefelgehaltes der Substanz.

Glatter als mit Bleioxyd erfolgt die Spaltung mit mässig concentrirter Salzsäure. — Einige Gramm der Substanz (4—5) wurden mit circa 80 cm³ Salzsäure (spec. Gew. = 1·1) bei Luftzutritt gekocht, wobei Ströme von Schwefelwasserstoff entwichen. Als die Hälfte der Salzsäure weggedampft war, liess man den Rückstand langsam abkühlen und bekam da schöne, grosse Krystalle von Biuret.

Die Mutterlauge enthielt neben Salzsäure viel Phosphorsäure und etwas Ammoniak. Die Salzsäure wirkt also in unserem Falle derart, dass sie die zersetzende Wirkung des Wassers auf die Substanz gewaltig befördert. Eine Spaltung aber im Sinne der Gleichung



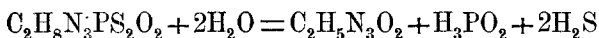
kann nur unter Aufnahme von Sauerstoff erfolgen. Schliesst man letzteren aus, so müsste die Spaltung nach der Gleichung verlaufen:



und es müsste unterphosphorige Säure nachzuweisen sein.

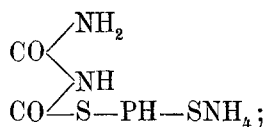
Um sich davon zu überzeugen, wurden einige Gramm Substanz mit Salzsäure im Kohlensäurestrom gekocht. Nach einer Stunde hatte die Schwefelwasserstoffentwicklung aufgehört und die rückständige Flüssigkeit erwies sich als sehr stark reducirend, so dass z. B. CuCl₂ in Cu₂Cl₂, Quecksilbersublimat in Calomel umgewandelt wurden, während Silbernitrat einen weissen, sich rasch schwärzenden Niederschlag gab.

Auf Platinblech erhitzt verbreitete die Flüssigkeit den charakteristischen Phosphorwasserstoffgeruch, auch wurden kleine, weisse Flämmchen des brennenden Phosphorwasserstoffes sichtbar. Die Flüssigkeit gab also alle Reactionen der phosphorigen (oder unterphosphorigen) Säure, und dürfte also die Spaltung nach der Gleichung:



erfolgen. Dieselben Resultate erhielt man auch durch Erhitzen der Substanz mit Salzsäure auf 130° C. im zugeschmolzenen Rohre. In beiden Fällen hätte aber unterphosphorige Säure nachgewiesen werden müssen. Die einzig brauchbare Reaction zur Erkennung dieser Säure neben phosphoriger Säure, nämlich die Entfärbung von Jodamylum konnte nicht angewendet werden, da die ursprüngliche Substanz ebenfalls Jodamylum entfärbt und man in Zweifel bleiben musste, ob eine allfällige Entfärbung von der genannten Säure, oder von noch unzersetzt gebliebener Substanz hergerührt hatte. Übrigens wurde Jodamylum von der rückständigen Flüssigkeit reichlich entfärbt. Dass diese aber HgCl_2 nicht bis zu Quecksilber zu reduciren vermochte, ist sehr auffallend.

Trotz der hier besprochenen und einiger anderen hier nicht erwähnten Versuche gelang es nicht, die wahre Natur dieser eigenthümlichen Verbindung zu ergründen, wahrscheinlich ist sie ein Abkömmling des Biurets oder der Thioallophansäure z. B.:



es sei aber gleich gesagt, dass einige Resultate der Untersuchung mit dieser Auffassung der Verbindung nicht in Einklang zu bringen sind. Ich übergebe trotzdem die Arbeit der Öffentlichkeit, da ich nicht weiss, ob ich mich mit der besprochenen Substanz noch weiter befassen werde.