

398. Alfred Stock und Franz Wrede:
Die Bildungswärme des Phosphorstickstoffes, P_3N_5 .

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. Juni 1907.)

Die Bestimmung der Bildungswärme des leicht in reinem Zustande zu erhaltenden¹⁾ Phosphorstickstoffes, P_3N_5 , bot ein besonderes Interesse, weil bis jetzt Bildungswärmen von Nitriden überhaupt noch nicht bekannt waren. Die dazu notwendige Messung der Verbrennungswärme des Phosphorstickstoffes führten wir in der Kroekerschen Bombe unter Benutzung eines Platinwiderstandsthermometers aus²⁾.

Wegen der Eigenart des zu verbrennenden Stoffes bedurfte das sonst übliche Verfahren hier einiger Abänderungen. Zunächst mußten alle Platinenteile der Bombe vor dem bei der Verbrennung vorübergehend auftretenden freien Phosphor geschützt werden. Wir verwendeten darum eine Bombe mit Emailfutter und einen Porzellantiegel. Das Platinfutter des Deckels und die auch den Tiegel haltenden Stromzuleitungsstangen wurden mit Glimmerplättchen und Glaskröpfchen bedeckt. Übrigens nahmen weder diese noch die Glasur des Tiegels, noch auch das aus der zündenden Eisenspirale gebildete Eisenoxyd nachweisbare Mengen Phosphor auf.

Eine weitere Abweichung war dadurch geboten, daß bei der Verbrennung des Phosphorstickstoffes neben freiem Stickstoff Phosphorsäureanhydrid entsteht. Es erfüllt die ganze Bombe als lockerer Schnee und nimmt natürlich die etwa anwesende Feuchtigkeit allmählich auf. Diese Reaktion verläuft ziemlich langsam und ist zudem mit großer Wärmeentwicklung verbunden, so daß eine sehr genaue Bestimmung der vorhandenen Wassermenge erforderlich wäre. Wir zogen es deshalb vor, die Verbrennung unter Ausschluß jeder Feuchtigkeit, in ganz trockenem Sauerstoff auszuführen. Dazu gaben wir in die mit der Substanz beschickte Bombe vor dem Einfüllen des komprimierten Sauerstoffes eine hinreichende Menge Phosphorpentoxyd und ließen den Apparat vor der Verbrennung ein bis zwei Tage stehen. Nun war es aber unmöglich, den mitverbrannten Stickstoff, wie es sonst üblich ist, als Salpetersäure zu bestimmen; wir mußten die Menge des entstandenen Stickstoffdioxides vielmehr in anderer Weise ermitteln, um seine Bildungswärme in Ansatz bringen zu können.

¹⁾ Stock und Grüneberg, diese Berichte 40, 2573 [1907].

²⁾ Die von Emil Fischer und Wrede ausgearbeitete Methode wird demnächst veröffentlicht werden.

Allerdings läßt sich im allgemeinen der Betrag des bei einer gewissen Wärmeentwickelung in der Bombe auftretenden Stickstoffdioxides sehr angenähert aus anderen mit demselben oder gleich stickstoffhaltigem Sauerstoff ausgeführten Verbrennungen berechnen, bei denen man die gebildete Salpetersäure titriert hat. In unserem Fall schien uns aber die direkte Messung schon deshalb empfehlenswert, weil die Stickoxydbildung durch die Abwesenheit von Wasserdampf sehr beeinflußt werden konnte. Das war übrigens, wie vorausgeschickt sei, nicht der Fall.

Die Bestimmung der geringen, wenige Milligramme betragenden Stickoxydmenge in dem großen Überschuß von Sauerstoff — um vollständige Verbrennung des Phosphorstickstoffes zu erreichen, benutzten wir einen Sauerstoffdruck von 50 Atmosphären — bot einige Schwierigkeiten. Als wir das Gas sehr langsam durch ein Zehnkugelrohr mit Kalilauge streichen ließen, wurde, wie durch den Geruch, die empfindlichste Probe, festzustellen war, nicht alles Stickoxyd absorbiert. Wir halfen uns schließlich dadurch, daß wir den Gasinhalt der Bombe¹⁾ in flüssiger Luft kondensierten und den Sauerstoff nebst Stickstoff fortsieden ließen. Dabei blieb das Stickoxyd, welches sich von Anfang an in Form von Flocken ausgeschieden hatte, quantitativ zurück. Es wurde dann durch Erwärmen verdampft und in einen teilweise evakuierten Kolben mit titrierter Kalilauge gesaugt. Nach 24-stündiger Berührung mit dem Gase wurde die Lauge zurücktitriert. Die Kondensation des stickoxydhaltigen Gases nahmen wir sofort nach Beendigung der Verbrennung vor, weil Phosphorpentoxyd mit Stickstoffdioxid reagiert. Wir überzeugten uns durch besondere Versuche, daß die Absorption des Stickoxydes durch Phosphorsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich langsam verläuft²⁾ und bei unseren Bestimmungen keinen nennenswerten Fehler verursachen konnte.

Drei mit theoretisch zusammengesetzten Präparaten verschiedener Darstellung ausgeführte Verbrennungen, bei denen je etwa 1 g Substanz benutzt wurde, ergaben für ein Gramm P_3N_5 die Verbrennungswärmen:

I.	12.144	Wattsekunden
II.	12.148	»
III.	12.151	»
im Mittel	12.148	Wattsekunden.

¹⁾ Etwa 2 % blieben beim Abblasen in der Bombe zurück.

²⁾ Bei höherer Temperatur erfolgt sie schneller (vergl. Besson und Rosset, Compt. rend. **143**, 37 [1906]).

Daraus berechnet sich für 1 Mol (163 g) P_3N_5 die Verbrennungswärme bei konstantem Volumen zu 1980.1 Wattsekunden oder (1 Wattsekunde = 0.2390 Calorie) 473.2 Calorien und bei konstantem Druck zu 1986.1 Wattsekunden oder 474.7 Calorien.

Diese Verbrennungswärmen beziehen sich auf die Umsetzung des Phosphorstickstoffs zu Phosphorpentoxyd und Stickstoff. Zur Berechnung der Bildungswärme des P_3N_5 ist also lediglich die Differenz der Verbrennungswärmen des freien Phosphors und des P_3N_5 zu bilden. Die einzige Bestimmung der Verbrennungswärme des Phosphors zu Phosphorpentoxyd, welche einigermaßen Vertrauen verdient, wurde vor einigen Jahren von Giran¹⁾ vorgenommen. Er fand (bei konstantem Volumen) für farblosen Phosphor 369.4 Calorien und für roten Phosphor 362.0 Calorien. Für konstanten Druck erhöhen sich diese Werte auf 370.8 und 363.4 Calorien. Die Bildungswärme eines Moles P_3N_5 berechnet sich danach folgendermaßen:

für farblosen Phosphor $3 \times 370.8 = 1112.4$ Cal. $-2 \times 474.7 = \underline{949.4}$ » $2P_3N_5: \quad 163.0$ Cal.	für roten Phosphor $3 \times 363.4 = 1090.2$ Cal. $-2 \times 474.7 = \underline{949.4}$ » 140.8 Cal.
--	---

Bildungswärme des

$$P_3N_5: \quad + \quad 81.5 \quad » \quad + \quad 70.4 \quad »$$

Über den wahrscheinlichen Fehler dieser Zahlen ist folgendes zu bemerken:

Die Übereinstimmung unserer Resultate lässt auf eine absolute²⁾ Genauigkeit des Mittelwertes von 0.1—0.2 % schließen. Diese Fehlergrenze wird durch die Unsicherheit der Umrechnung in Calorien um eine unbekannte Größe erweitert, welche aber kaum 0.2 % erreichen dürfte. Über die von Giran erreichte Genauigkeit ist nichts Gewisses zu sagen, da die empirische Eichung des Wasserwertes seines Apparates nicht auf einen absoluten Wert bezogen werden kann. Schon die Abweichungen seiner einzelnen Bestimmungen vom Mittel betragen aber teilweise 0.5 %.

Daß der Phosphorstickstoff eine exothermische Verbindung ist, steht mit seinem ganzen Verhalten, z. B. beim Erhitzen, im Einklang.

¹⁾ Compt. rend. **136**, 550 [1903] und Ann. chim. phys. [VII] **30**, 214.

²⁾ Der calorimetrische Apparat war auf elektrischem Wege direkt geeicht.