

226. G. Ramme: Ueber Phosphorsulfide.

[Aus dem Göttinger chemischen Laboratorium; mitgetheilt von H. Hübner.]
(Eingegangen am 10. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die im 6. Hefte dieses Jahrgangs der Berichte Seite 610 von V. und C. Meyer mitgetheilte Dampfdichtebestimmung des Phosphorpentasulfids, P_2S_5 , veranlasst, gebe ich hier die bisherigen Ergebnisse einer Untersuchung des Hrn. G. Ramme über Phosphorsulfide.

Man giebt an, dass aus einer Lösung von Schwefel und Phosphor in Schwefelkohlenstoff nur die niederen Phosphorsulfide erzeugt würden; G. Ramme erhielt aber das bisher meist durch Zusammenschmelzen von rothem Phosphor und Schwefel bei Luftabschluss dargestellte Pentasulfid, P_2S_5 , in schön ausgebildeten, zu Büscheln vereinigten, blaugelben, derben Krystallen, als er farblosen Phosphor und Schwefel, in Schwefelkohlenstoff gelöst, in verschlossenen Röhren etwa 8—10 Stunden lang auf 210° C. erhitzte. In den Röhren bilden sich dann beim Erkalten die erwähnten Krystalle, die in verschlossenen Röhren aus Schwefelkohlenstoff dreimal umkrystallisirt, mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und dann analysirt wurden. Die Krystalle enthielten:

	Gefunden	Berechnet für P_2S_5
S	71.8 pCt.	72.1 pCt.
P	28.0 -	27.9 -

In der eben angeführten Weise wurde nun die Darstellung des Phosphortrisulfids, P_2S_3 , versucht, doch gelang es nicht, durch Erhitzen der entsprechenden Menge Phosphor und Schwefel in Schwefelkohlenstoff dasselbe zu erhalten.

Es bildeten sich zwar prachtvolle, 2—3 cm lange, hellgelbe, durchsichtige Krystallnadeln in den Röhren, ihre Analyse ergab aber, dass hier das von Hrn. Seiler 1876 (Dissertation Göttingen) untersuchte Phosphordisulfid, PS_2 , entstanden war. Die gereinigte Verbindung zeigte folgende Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet für PS_2
S	67.2 pCt.	67.4 pCt.
P	32.7 -	32.6 -

Das sechsmal aus Schwefelkohlenstoff in verschlossenen Röhren umkrystallisirte Phosphordisulfid schmolz bei 296 — 298° C. (nicht, wie Hr. Seiler angiebt, bei 248 — 249° C.). Die Eigenschaften dieser Verbindung wird G. Ramme noch weiter untersuchen. Ob derselben die Formel PS_2 oder etwa P_2S_4 zukommt, soll durch eine Dampfdichtebestimmung festgestellt werden.

Das Phosphordisulfid entsteht ebenfalls, wenn Schwefel und Phosphor in folgenden Verhältnissen in Schwefelkohlenstoff auf 210° C. erhitzt werden:

- | | | | | |
|----|-----------------|-----------------------|--------|---|
| 1) | 1 Atom Phosphor | auf 2 Atome Schwefel, | | |
| 2) | 1 - | - | 1 Atom | - |
| 3) | 2 Atome | - | 1 - | - |
| 4) | 3 - | - | 1 - | - |
| 5) | 4 - | - | 1 - | - |
| 6) | 6 - | - | 1 - | - |

Phosphordisulfid, PS_2 , bildete sich auch, als G. Ramme nach den Angaben von Kekulé (Ann. Chem. Pharm. 90, 309) Phosphortrisulfid durch Erhitzen von rothem Phosphor mit Schwefel herzustellen suchte.

Ebenso wenig wie das Phosphortrisulfid konnte er das P_4S_3 von Lemoine (Ann. Chem. Pharm. Spl. 3, 241) erhalten.

Erhitzt man Schwefel und Phosphor in einem Verhältniss von mehr Phosphor auf Schwefel in Schwefelkohlenstoff, als der Verbindung entspricht, so erhält man dennoch nur Phosphordisulfid; es erscheint daher unwahrscheinlich, dass die sog. niederen, flüssigen Phosphorsulfide chemische Verbindungen sind. Die folgenden Beobachtungen zeigen, dass diese flüssigen Phosphorsulfide sehr wahrscheinlich nur als Mischungen aufgefasst werden müssen. Beim Zusammenfliessen von Phosphor und Schwefel unter warmem Wasser konnte eine Steigerung der Wärme nicht wahrgenommen werden. Aus dem öligen Gemisch setzen sich schon bei geringer Abkühlung gut ausgebildete, rhombische Krystalle ab, die nicht, wie Dupré annahm, eine Verbindung PS_6 , oder, wie Berzelius meinte, eine Verbindung PS_{12} sind, sondern Schwefelkrystalle, denen etwas Phosphor anhaftet. In den getrockneten Krystallen liess sich nur, so lange sie nicht aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt worden waren, Phosphor nachweisen.

Diese noch nicht ganz abgeschlossenen Versuche weisen also darauf hin, dass höchst wahrscheinlich Phosphor und Schwefel sich nur in den Verhältnissen

1) PS_2 [oder P_2S_4] und 2) P_2S_5 verbinden.

Göttingen, 7. Mai 1879.

227. A. Ladenburg: Künstliches Atropin.

(Eingegangen am 12. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Problem der Synthese von Alkaloiden ist noch in keinem einzigen Fall gelöst, und es ist daher schon von Wichtigkeit, wenn auch nur Ein Schritt nach dieser Richtung hin geschieht. Eine solche Thatsache, die sich auf eins der interessantesten Alkaloide, das Atropin, bezieht, möchte ich hier mittheilen.