

das Thiol noch ein wenig Thiocampher. Es ist etwas röthlich gefärbt und entwickelt Schwefelwasserstoff mit Phenylhydrazin.

Das Thiol siedet bei  $98^{\circ}$  ( $B = 15$  mm) und schmilzt dann bei  $62-63^{\circ}$ . Das Quecksilbermercaptid schmilzt bei  $146-147^{\circ}$ .

**Mercaptide.** Das Bleimercaptid ist ein gelbes Pulver, unlöslich in kaltem Alkohol, etwas löslich in Aether und Benzol, löslich in Chloroform.

Analyse eines Mercaptids des durch Reduction erhaltenen Thiols:

0.287 g Sbst.: 0.150 g  $\text{SO}_4\text{Pb}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{S}_2\text{Pb}$ . Ber. Pb 37.98 Gef. Pb 37.66.

Erhitzt, ist seine Farbe bei  $250^{\circ}$  kaum verändert, nur bei  $290^{\circ}$  beginnt die Zersetzung unter Schwarzfärbung. Das mit etwas Thiocampher verunreinigte Mercaptid ist weit weniger beständig.

Das Quecksilbermercaptid bildet sich leicht beim Behandeln des in Alkohol gelösten Thiols mit einer lauwarmen Lösung von Mercuriacetat in Alkohol, welche mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt ist. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es lange, weisse, seidenweiche Nadeln, welche bei  $146-147^{\circ}$  schmelzen, in kaltem Alkohol und Essigester sehr wenig, in Chloroform dagegen löslich sind.

1.421 g Sbst.: 0.520 g Hg.

$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{S}_2\text{Hg}$ . Ber. Hg 37.13. Gef. Hg 36.59.

Laboratoire de Chimie générale, Université libre, Brüssel.

## 168. J. Mai und F. Schaffer: Ueber das Phosphoresquisulfid.

(Eingegangen am 27. Februar 1903.)

Durch das Verbot der Verwendung gelben Phosphors für die Fabrication von Zündhölzchen, das nun in mehreren Ländern besteht, sind die Fabricanten genöthigt worden, sich nach Recepten für andere Zündmassen umzusehen. Vielerorts hat man das schwedische Verfahren angenommen. Andere haben ein auf jeder Reibfläche entzündbares Product vorgezogen oder die Fabrication schwedischer Hölzchen für ihre Verhältnisse überhaupt nicht vortheilhaft gefunden. Viele dieser Letzteren verwenden seither das sog. französische Recept, in welchem als hauptsächlich activ wirkende Substanz neben Kaliumchlorat das Phosphoresquisulfid,  $\text{P}_4\text{S}_4$ , figurirt. Um nun dem absoluten Verbot der Verwendung gelben Phosphors zu entsprechen, sind die Fabricanten gezwungen, die verwendete Schwefelphosphorverbindung genau auf einen eventuellen Gehalt an gelbem Phosphor controlliren zu lassen.

Zum Nachweis der gelben Modification des Phosphors ist man auch bei dem Phosphoresquisulfid in erster Linie auf die Methode von Mitscherlich angewiesen. Da das Product infolge der Verunreinigungen mit phosphoriger Säure und anderen Sauerstoffverbindungen immer etwas sauer reagirt, so ist ein Ansäuern vor der Destillation nicht erforderlich. Wohl aber empfiehlt es sich, wegen des bei Anwesenheit von Wasser entstehenden Schwefelwasserstoffs, welcher das Leuchten beeinträchtigen kann, etwas Zinkstaub oder Zinkoxyd zuzusetzen. Neben der Destillation im Dunkelzimmer nach Mitscherlich, die, wie später gezeigt werden soll, für sich allein unter Umständen zu unrichtigen Resultaten führen könnte, wird am besten auch noch festgestellt, ob das Phosphoresquisulfid beim leichten trockenen Verreiben in der Reibschale im Dunkeln nicht direct leuchtet und den Geruch nach gelbem Phosphor entwickelt. Wiederholt haben Proben des im Handel befindlichen Sulfids starkes Leuchten nicht nur bei der Destillation nach Mitscherlich, sondern schon bei leichterem Reiben in der Reibschale gezeigt und unzweifelhaft nach gelbem Phosphor gerochen.

Die Fabrication des Phosphoresquisulfids geschieht in der Weise, dass rother Phosphor und Schwefel mit einem leichten Ueberschuss des Letzteren gemischt und hierauf unter Kohlensäure langsam bis auf 330° erwärmt werden. Wird weniger hoch erwärmt, so lässt sich die abgekühlte Masse nur schwer oder garnicht mahlen, da sie an der Luft eine weiche Consistenz annimmt.

Wenngleich im rothen Phosphor meistens Spuren der gelben Modification nachgewiesen werden können, so glaubten doch die Fabricanten, es sei unmöglich, dass bei dem angegebenen Verfahren überhaupt gelber Phosphor bestehen bleiben, und noch viel weniger, dass sich solcher wieder bilden könne. Hierüber uns Klarheit zu verschaffen, war in erster Linie Zweck unserer Untersuchungen.

#### Erhitzen des Rohproductes.

Zu den ersten Versuchen wurde ein Handelsproduct verwendet, das nach der üblichen Controlle als genügend rein und frei von elementarem Phosphor befunden wurde. Davon wurden 5 g in einem kleinen Reagensglase 2—3 Stunden der Temperatur des siedenden Anilins (ca. 180°) ausgesetzt, während ein langsamer Strom getrockneter Kohlensäure durchgeleitet wurde. Die Ableitung bildete ein U-förmiges, dünnes Glasrohr; das Einleitungsrohr befand sich einige cm über der Masse. Die entweichenden Gase erwiesen sich wesentlich als Phosphorwasserstoff (PH<sub>3</sub>). Man bemerkte bald, neben wenig Wasser, einen schwach gelbgefärbten Anflug sowohl an den oberen Theilen des

Reagensglases als in der Ableitungsröhre. Der Erstere zeigte krystalinische Structur. Lässt man nun erkalten, so leuchten die sublimirten Theile im Dunkeln so lange, bis sie ungefähr die Zimmertemperatur angenommen haben. Bei schwachem Erwärmen lässt sich das Phänomen des Leuchtens wiederholen. Der Anflug in der Glasröhre wurde mit Wasser in ein Reagensglas gespritzt und im Dunkeln zum Sieden erwärmt. Die entweichenden Dämpfe leuchten und zeigen einen charakteristischen Geruch, der nur eine ganz entfernte Aehnlichkeit mit dem des Phosphors aufweist. Bei Wiederholung des ersten Versuches mit dem Rückstande konnten dieselben Erscheinungen constatirt werden. Das Einleitungsrohr tauchte diesmal in die Schmelze. Die erkaltete Masse wurde zerschlagen. Sie zeigte kein homogenes Aussehen; die äusseren Theile waren dunkel gefärbt und klebrig, die inneren fest und gelb. Sie wurde alsdann in gleicher Versuchsanordnung im Phenanthrendampfe (340°) 1 Stunde lang erhitzt. Die Schmelze kam hierbei in's Schäumen und entwickelte diesmal viel mehr Phosphorwasserstoff. Der Anflug in der Röhre zeigte folgendes Verhalten.

1. Leuchten im Dunkeln bei ca. 40°.
2. An der Luft auf 40—50° erwärmt, steigen weisse Dämpfe von charakteristischem Geruch auf.
3. Schmp. 155—164°.
4. In kaltem Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich; die Lösung, auf Filtrirpapier verdunstet, entzündet sich nicht.
5. Bei stärkerem Erhitzen brennt der Körper mit grünlichem Lichte.

Das Sublimat erweist sich demnach als Phosphoresquisulfid; freier Phosphor war darin nicht nachzuweisen.

Die Entwicklung von Phosphorwasserstoff rührt von der Zersetzung der phosphorigen Säure her, die in dem schon längere Zeit nur in einer Blechbüchse aufbewahrten Rohproducte vorhanden war. Zwecks Aufhebung letzteren Uebelstandes wurde dasselbe aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt und im Anilindampfe wiederum erhitzt. Diesmal schmilzt die Masse zu einer bernsteingelben Flüssigkeit zusammen. Die Schmelze ist bei dieser Temperatur nicht roth gefärbt, wie irrtümlich in Lehrbüchern angegeben wird. Erst bei höherem Erhitzen nimmt sie eine rothe Farbe an.

In den entweichenden Gasen konnten nur ganz geringe Mengen von Schwefelwasserstoff und kein Phosphorwasserstoff mehr nachgewiesen werden. Doch zeigt sich hier wie bei allen nachfolgenden Versuchen die Erscheinung, dass mit der Kohlensäure Rauch entweicht, der sich, auch wenn man ein grosses Reagensglas vorlegt, nie ganz absetzt. Von Wasser, Säuren oder Basen wird derselbe nicht absorbiert. Schwefelkohlenstoff nimmt ihn auf. Er besteht aus Sesquisulfid, das in fein vertheiltem Zustande schon bei gewöhnlicher Temperatur vom Gasstrome mitgerissen wird. Der Anflug in der Glas-

röhre zeigt dieselben Eigenschaften wie die früheren. Nun wurde schliesslich eine Stunde lang in gelindem Sieden erhalten. Nach dem Erkalten waren jetzt die Erscheinungen vollkommen anders geworden. Der Anflug roch auf das intensivste nach Phosphor, rauchte an der Luft und leuchtete im Dunkeln schon in der Kälte. Es war somit der Weg vorgeschrieben, um eine theilweise Rückbildung von Phosphor oder Dissociation des Phosphoresquisulfides in seine Elemente oder andere schwefelreichere Verbindungen zu studiren.

#### Reinigung des Materials.

180 g Rohproduct wurden mit 250 g Schwefelkohlenstoff warm ausgezogen und die Lösung bei 0° zwei Tage stehen gelassen. Die Krystalle (80 g) wurden abgesaugt und zum Filtrat wurde Petroläther hinzugefügt. Die erneute Abscheidung (35 g) wurde aus Schwefelkohlenstoff, dem  $\frac{1}{3}$  seines Volumens Petroläther zugesetzt war, umkrystallisirt. Bei Verwendung von mehr Petroläther scheidet sich das Sulfid als geschmolzene Masse ab. Das auf diese Weise zweimal gereinigte Product wurde zu den nachfolgenden Versuchen ausschliesslich verwendet. Auch aus Benzol oder Mischungen von Benzol und Petroläther lässt es sich vortheilhaft reinigen. Diese Methoden haben den Vorzug, dass sie beim Erkalten sofort die Krystalle liefern, während der Schwefelkohlenstoff allein sehr häufig übersättigte Lösungen bildet. Die Krystalle werden abgesaugt und mit derselben Mischung ausgewaschen.

#### Verhalten beim Erhitzen an der Luft.

Auf einem Uhrglas wurde die Substanz einer Temperatur von 40—50° ausgesetzt. Es steigen bald weisse Nebel auf unter Ausstossen des früher erwähnten, charakteristischen Geruches. Wird verdunkelt, so leuchtet die Masse ganz intensiv. Trotzdem nur 1 g verwendet wurde, konnte dieses Phänomen stundenlang beobachtet werden. Ein Entzünden fand nicht statt. Man kann dieses Verhalten nur einer langsamen Oxydation zuschreiben, analog wie dies beim Phosphor selbst der Fall ist. Der Rückstand war klebrig und zeigte stark saure Reaction. Es wird noch zu untersuchen sein, ob auch der Schwefel bei dieser niederen Temperatur an der Oxydation theilnimmt.

#### Erhitzen im Wasserdampfströme.

Dieser Versuch hatte eine besondere Bedeutung, da man mit Hülfe der Mitscherlich'schen Probe ja die Anwesenheit von freiem Phosphor neben dem Sulfid erkennen will. Wir waren daher sehr erstaunt, als das zweimal gereinigte Product beim Kochen mit Wasser ein wenn auch schwaches Leuchten zeigte, das sofort verschwand, als

das Sieden aufhörte. Man hatte schon früher Zweifel in die Brauchbarkeit der obigen Methode für diesen Fall gesetzt, da öfters die Bemerkung gemacht werden konnte, dass sonst unbeanstandete Producte am Rande des Kolbens ein Leuchten wahrnehmen liessen. Wir konnten nun deutlich beobachten, dass der entweichende Dampf wolkenartig aufleuchtet, und dies brachte uns schliesslich auf den Gedanken, dass derselbe geringe Mengen des Sulfides mit sich führen könnte. Daher wurde das Sulfid längere Zeit im Wasserdampfstrom destillirt. An den Stellen, wo sich im Kühler der Dampf vollständig condensirt, findet die Ausscheidung eines fast weissen Körpers statt. Bei ungenügender Kühlung entweicht die Substanz oft noch aus der Vorlage. Man darf nicht zu schnell destilliren, damit sie genügend Zeit zur Ablagerung findet. Man erhielt immer nur geringe Mengen, so z. B. nach drei Stunden 0.0538 g. Der Dampf lässt neben Schwefelwasserstoff, der durch die Einwirkung des Wassers entsteht, den früher erwähnten charakteristischen Geruch deutlich erkennen. Die Abscheidung wurde filtrirt, ausgewaschen und im Exsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

**Qualitativer Befund.** Unter dem Mikroskop zeigte sich die Abscheidung als heterogene und amorphe Masse. Beim Erhitzen auf 40—50° steigen weisse Nebel auf. Bei höherer Temperatur: Verbrennung. In Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich; Petroläther scheidet sie daraus ab. Mit concentrirter Salpetersäure gelöst, giebt sie die Reactionen der Phosphorsäure und Schwefelsäure. Schmelzpunktbestimmung in einer Kohlensäureatmosphäre: bei ca. 110° entsteht ein weisser Anflug, bei 174° schmilzt der Rückstand an den unteren Stellen.

Die quantitative Analyse ergab ausser Phosphor und Schwefel noch einen Rest, der wohl Sauerstoff sein dürfte.

0.0538 g Sbst.: 0.02368 g Phosphor, 0.02276 g Schwefel und 0.00736 g Rest.

Die Substanz dürfte wohl wesentlich Phosphoresquisulfid sein, dem sauerstoffhaltige Zersetzungsproducte beigemischt sind. Die Darstellung grösserer Mengen, die recht mühsam sein dürfte, wird diesen Punkt vollkommen aufklären. Jedoch können wir heute schon sagen, dass ein Leuchten bei der Mitscherlich'schen Probe allein nicht ausschlaggebend ist für die eventuelle Anwesenheit von freiem Phosphor, wenn wir auch zugeben, dass die beiden Arten der Leuchterscheinung von einem geübten Auge wohl von einander zu unterscheiden sind.

#### Rückbildung von freiem Phosphor bei der Destillation.

Wie früher wurde das gereinigte Sulfid in gelindem Sieden erhalten unter Durchleiten eines langsamen, sorgfältigst getrockneten

Kohlensäurestromes (1—2 Blasen in der Secunde). Eine Temperaturmessung ergab  $380^{\circ}$ . Man konnte dann annehmen, dass die Hauptmenge jeweils zurückfliesst und nur geringe Mengen von Sulfid von dem Gase mitgerissen werden, die den niedriger siedenden Phosphor wohl ganz enthielten. Das Einleitungsrohr befand sich nur im Dampf ca. 3—5 cm über der Schmelze. Das Ableitungsrohr war ein unter spitzem Winkel gebogenes Glasrohr von ca. 10 cm Länge. Die Versuche wurden von 1—7 Stunden ausgedehnt und jeweils 3 Proben mit derselben Substanz ausgeführt, damit dem Einwurfe begegnet wurde, es könnte der Phosphor schon als solcher vorhanden sein. Dann musste doch schliesslich einmal der Anflug aus reinem Sulfid bestehen. Das Ende der Ableitungsröhre wurde mit einer längeren Glasröhre verbunden, damit keine Luft in erstere eintreten konnte. Nachdem der ganze Apparat mit Kohlensäure erfüllt war, wurde langsam bis zum gelinden Sieden erhitzt. Sofort beginnt die Sublimation, und nach einiger Zeit entsteht einige Centimeter über der Flüssigkeit und an der Einleitungsröhre ein rother Beschlag, der nicht mehr schmilzt. Derselbe gab sich bei der späteren Untersuchung als rother Phosphor zu erkennen. Vielleicht rührt auch die rothe Farbe der höher erhitzten Schmelze von dessen Bildung und Auflösung her. Freilich nimmt ja auch der Schwefel selbst, über den Schmelzpunkt erhitzt, eine dunkle Farbe an.

Der rothe Belag wurde entfernt und mit Schwefelkohlenstoff das noch beigemete Sulfid extrahiert.

Es blieben dann nur noch Spuren übrig, die qualitativ untersucht wurden. Die mikroskopische Betrachtung lässt sie als rothen Phosphor erkennen. In Schwefelkohlenstoff unlöslich; brennbar; bis  $300^{\circ}$  erhitzt, noch nicht geschmolzen. Es ist ja auch ohne Weiteres einleuchtend, dass der sich abspaltende Phosphor bei der hohen Temperatur theilweise in die rothe Modification übergeht. Andererseits kann sich dessen Menge nicht wohl vergrössern, da er sich schon wieder in die gelbe Form zurückverwandelt.

Der während des Versuches entweichende Rauch wurde in ein grosses Reagensglas geleitet, wo er sich theilweise absetzte. Dieser Anflug riecht deutlich nach Phosphor und leuchtet im Dunkeln ganz intensiv, aber nur kurze Zeit, da die Menge des freien Phosphors höchst gering zu sein scheint. Ein anderes Mal wurde der Rauch von Schwefelkohlenstoff absorbirt. Doch gab dieser beim Verdunsten nur einen minimalen Rückstand. Der Anflug in der Ableitungsröhre vereinigt sich nach einigen Stunden zu tropfenförmigen Aggregaten. Er ist hellgelb gefärbt und wurde qualitativ wie quantitativ auf das Genaueste erforscht.

### Qualitativer Befund des Anfluges.

Starker Geruch nach Phosphor. Rauchen an der Luft. Intensives Leuchten bei Verdunkelung, in der Kälte unter charakteristischer wellenförmiger Fortbewegung der Erscheinung. In einigen Fällen verbrannten die aus der Röhre herausfallenden Fragmente. Der Anflug schmolz hier und da schon in heissem Wasser (also unter  $100^{\circ}$ ). Lässt man den Anflug einige Stunden im Exsiccator, so überziehen sich die Tropfen mit einem weissen Körper. Bringt man nun das Ganze in Wasser, so wird dasselbe unter Zischen aufgenommen, während sich der noch unveränderte Phosphor öfters unter Flammenerscheinung oxydirt. In zwei Fällen wurde die Zunahme des im Exsiccator aufbewahrten Anfluges genau festgestellt. Dieselbe betrug 2—3 mg bei ca. 0.05 g Substanz. In einigen Fällen konnten bei gelinder Oxydation mit Salpetersäure ganz hell gefärbte Tropfen wahrgenommen werden, die bei  $40-50^{\circ}$  noch nicht erstarrten und sich in der Flüssigkeit mechanisch leicht zertheilen liessen.

Alle diese Erscheinungen lassen sich nur durch die Anwesenheit von freiem Phosphor erklären.

### Quantitative Untersuchung des Anfluges.

Die Operation wurde im Ganzen neun Mal ausgeführt. Nach Beendigung des Versuches liess man im Kohlensäurestrom erkalten, nahm das Röhrcchen aus dem Korke und versah die beiden Enden mit Kautschukverschlüssen; um jede Oxydation des freien Phosphors zu vermeiden, wurde mit den Verschlüssen gewogen, dieselben dann entfernt und das Glas sammt Substanz in einem Becherglas mit Wasser überschichtet und sofort in kleinen Antheilen rauchende Salpetersäure und concentrirte Salzsäure hinzugefügt.

Man liess zuerst in der Kälte die Haupteinwirkung vorübergehen, dann wurde langsam erwärmt und auf dem Wasserbade eingedampft. Es war in den meisten Fällen eine kleine Menge Schwefel zurückgeblieben. Da es uns nur darauf ankam, den Gehalt an Phosphor zu ermitteln, so nahmen wir den Rest als Schwefel an, rechneten diesen auf Phosphoresquisulfid um und erhielten somit dessen Maximalgehalt; den Ueberschuss an Phosphor konnten wir dann ohne Zweifel als freien, elementaren Phosphor betrachten. Das Gewicht des Anfluges war abhängig von der Zeit des Erhitzens und von der Schnelligkeit des Gasstromes.

a) Kohlensäurestrom, 2 Blasen in der Secunde:

Gewicht des Anfluges:	0.0136	0.0245	0.0364	0.1176	0.1337
Zeit in Stunden:	1	2	3	4	5

b) Kohlensäurestrom, 1 Blase in der Secunde:

Gewicht des Anfluges:	0.0667	0.0667	0.0698	0.0808
Zeit:	ca. 6—7 Stunden.			

## Phosphorbestimmung als Magnesiumpyrophosphat.

Gew. des Anfluges:	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	P pCt.	S ber.	P <sub>4</sub> S <sub>3</sub>	P frei	
0.1176	0.2412	57.3	42.7	97.8	0.0011 g	2.2 pCt.
0.0698	0.1470	58.9	41.1	95.3	0.0017 »	4.7 »
0.0808	0.1717	59.8	40.2	92.0	0.0047 »	8.0 »
0.0667	0.1428	59.9	40.1	91.8	0.0027 »	8.2 »

Dann wurde bei zwei Proben auch der Gehalt an Schwefel ermittelt, indem das Filtrat vom Ammoniummagnesiumphosphat erhitzt wurde, bis die Hauptmenge des Ammoniaks entwichen war. Die mit Salzsäure stark angesäuerte Flüssigkeit wurde mit Chlorbaryum versetzt. Im letzten Falle war der Schwefel nicht ganz oxydirt; dieser wurde schliesslich als solcher gewogen und in Rechnung gebracht.

Gew. des Anflugs:	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	BaSO <sub>4</sub>	S	P pCt.	S pCt.
0.1137	0.2921	0.3810	—	60.91	39.12
0.0663	0.16	0.1460	0.0012	67.44	31.97
	P <sub>4</sub> S <sub>3</sub> pCt.		P frei		
	89.5		0.0062 g	10.5 pCt.	
	73.2		0.0073 »	26.8 »	

Da uns in der letzten Analyse der Gehalt an freiem Phosphor etwas hoch vorkam, wurde das Magnesiumpyrophosphat in concentrirter Salzsäure gelöst, behufs Ueberführung in Orthophosphat mit concentrirter Salpetersäure behandelt, von kohligen Substanzen abfiltrirt und das Filtrat in Ammoniak einfließen gelassen. Die Bestimmung der Abscheidung ergab wieder 0.16 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Das Mittel aus allen Analysen giebt 0.0039 g freien Phosphor. Da jeweils 5 g des Sulfids zur Anwendung kamen, so entspräche dies einem Procentgehalt von ca. 0.08 an zurückgebildetem freiem Phosphor bei 6-stündigem Destilliren. Es ist dies zwar eine minimale Menge, die jedoch bei dessen enormer Giftigkeit wohl in Erwägung gezogen werden dürfte.

Für den Fabricanten resultirt hieraus, dass ein zu hohes Erhitzen bei der Darstellung absolut vermieden werden soll. Thatsächlich fanden wir in Proben, von denen der Fabricant uns mittheilte, er habe höher als gewöhnlich (über 340°) erhitzt, unzweifelhaft freien Phosphor vor.

Diese Art der Untersuchung soll auch auf andere Phosphorsulfide ausgedehnt werden. Auch gedenken wir, das leicht in reinem Zustande zugängliche Sesquisulfid als Ausgangsmaterial zur Darstellung der anderen zu benutzen.

Bern, im Februar 1903.