

478. Theodor Posner: Notiz zu der Arbeit über die
 β -Phenyl- β -aminopropionsäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 19. Juli 1905.)

In der kürzlich veröffentlichten Arbeit (diese Berichte 38, 2316—2325 [1905]) sind leider durch ein Versehen die näheren Angaben über das Phenyl-dihydrothiouracil (S. 2324) vergessen worden. Diese Verbindung krystallisiert aus Alkohol in Blättchen von sehr bitterem Geschmack. Schmp. 240—242°. Sehr wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol. Bei der Darstellung dieser Verbindung ist hinter »Salzsäure« einzufügen: »setzt 3 g Rhodankalium zu und«.

Ausserdem möchte ich erwähnen (vergl. S. 2319), dass bereits ein anomales Salz aus 1 Mol. Base mit mehreren Molekülen Säure bekannt ist, nämlich das Chlorhydrat des Skatosins¹⁾, $C_{10}H_{16}O_2N_2$, $3HCl$.

Greifswald, 17. Juli 1905.

479. Alfred Stock und Kurt Thiel:
 Zur Kenntniss des Phosphorpentasulfides.

[Vorläufige Mittheilung.]

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. Juli 1905.)

Bei der Darstellung von Phosphorpentasulfid durch Zusammenschmelzen berechneter Mengen der Elemente erhält man immer durch Schwefel und niedrigere Phosphorsulfide verunreinigte Producte. Auch das käufliche Pentasulfid ist in Folge dessen nicht einheitlich. Ein Verfahren zur Herstellung grösserer Mengen reinen Sulfides wurde im hiesigen Institut von A. Stock und H. v. Schönthan ausgearbeitet. Es folgt dem von Ramme²⁾ beschrittenen Wege, welcher P_2S_5 neben P_3S_6 durch Erhitzen einer Schwefelkohlenstofflösung von Phosphor und Schwefel im Einschlassrohr auf 210° gewann. Die Herstellung grösserer Quantitäten Sulfid nach dieser Methode ist langwierig, weil

¹⁾ Swain, Beitrag zur chemischen Physiologie und Pathologie 3, 445; Chem. Centralblatt 1903, I. 411. Hr. Dr. Neuberg, der mich in liebenswürdiger Weise darauf aufmerksam gemacht hat, danke ich auch an dieser Stelle verbindlichst.

²⁾ Diese Berichte 12, 940 [1879].

man nur kleine Substanzmengen in einer Operation verarbeiten kann. Man darf nämlich die Dimensionen der Einschlusrohr nicht über eine gewisse Grenze steigern, da sie sonst dem grossen Drucke nicht mehr Stand halten und ausserordentlich heftige Explosionen veranlassen. Metallrohre lassen sich bei der hohen Temperatur und dem starken Drucke für längere Zeit nicht dichten. Stock und v. Schönthan benutzten die kürzlich von Boulouch¹⁾ gemachte Beobachtung, dass die Reaction von Phosphor mit Schwefel in Schwefelkohlenstoff unter der Einwirkung des Sonnenlichtes, welche an und für sich sehr langsam erfolgt, durch einen geringen Jodzusatz stark beschleunigt wird. Ganz ähnlich äussert das Jod eine kräftige katalytische Wirkung, wenn man Phosphor und Schwefel, in Schwefelkohlenstoff gelöst, durch Wärme zur Vereinigung bringt. In Gegenwart einer kleinen Menge Jod erfolgt die Bildung von Phosphorpentasulfid bereits bei 120°, einer Temperatur, bei welcher auch die Dichtung metallener Einschlusrohre noch keine Schwierigkeiten bereitet.

Wir lassen hier die Vorschrift zur Darstellung von Phosphorpentasulfid nach Stock und v. Schönthan folgen²⁾: In ein einseitig zugonietetes Mannesmann-Stahlrohr von 10 mm Wandstärke, 20 mm lichter Weite und 50 cm Länge wird eine filtrirte Lösung von 20 g weissem Phosphor, 60 g Schwefel und 0.5 g Jod in 150 ccm Schwefelkohlenstoff gegeben und die offene Seite des Rohres mittels eines einschraubbaren Eisenkopfes verschlossen, wobei durch einen flachen Bleiring völlige Abdichtung erzielt wird. Nach 12-stündigem Erhitzen auf 120 – 130° ist die Bildung des Pentasulfides erfolgt; das Rohr wird dann abgekühlt, geöffnet und der über den abgeschiedenen Krystallen stehende Schwefelkohlenstoff abgegossen. Er enthält unter anderem das zugesetzte Jod unverändert gelöst. Der feste Rückstand im Rohr wird nach dem Verdampfen des anhaftenden Schwefelkohlenstoffes, das leicht durch Evacuiren des Rohrinne zu erreichen ist, mittels eines passend geformten, langen Centrubohrers entfernt. Das Rohproduct, das durch Schwefel, Jod, Eisen u. s. w. verunreinigt ist, wird mit siedendem Schwefelkohlenstoff in der schon früher von Stock und Hoffmann beschriebenen Weise³⁾ extrahirt. Das so erhaltene, schön krystallisirte Sulfid wird abgesaugt und durch Erhitzen auf 150° im trockenen Wasserstoffstrom von Schwefelkohlenstoff befreit. Ein Rohr liefert durchschnittlich 60 g Sulfid. Seine Farbe ähnelt derje-

¹⁾ Compt. rend. 138, 363 [1904].

²⁾ Näheres wird in der demnächst erscheinenden v. Schönthan'schen Inauguraldissertation zu finden sein.

³⁾ Diese Berichte 36, 314 [1903].

nigen der Schwefelblumen; es schmilzt bei 275—276°¹⁾; von siedendem Schwefelkohlenstoff erfordert es ungefähr 195 Theile zur Lösung.

Stock und v. Schönthan war es aufgefallen, dass so dargestelltes Pentasulfid eigenthümliche Unregelmässigkeiten im Schmelzpunkte zeigte, sobald man die Extraction mit siedendem Schwefelkohlenstoff unterliess. Es schmolz dann häufig schon grösstentheils bei 255°; trotzdem stimmte die Analyse genau auf die Formel P_2S_5 . Es lag nahe, die Existenz einer zweiten, niedriger schmelzenden Modification des Phosphorpentasulfides zu vermuthen. Bestand eine solche, so besass sie wahrscheinlich ein geringeres Molekulargewicht und liess sich vielleicht, ähnlichen Fällen entsprechend, durch plötzliches Abkühlen der Dämpfe des gewöhnlichen Pentasulfides erhalten. Um dies zu prüfen, erschien der kürzlich beschriebene²⁾ Destillationsapparat geeignet, mit welchem Stock und Siebert die quantitative Ueberführung des gewöhnlichen schwarzen Arsens in die gelbe Modification gelang. Er besteht, wie hier in aller Kürze wiederholt sei, aus einem Heizrohr, welches an seinem unteren verschlossenen Ende ein zur Aufnahme der Substanz dienendes Glasbecherchen trägt. Die Heizung des Rohres erfolgt durch Kryptolmasse, welche sich im Innern befindet und durch elektrischen Strom auf beliebige Temperaturen erhitzt werden kann. Das Heizrohr sammt Becherchen ragt, durch einen Schliff eingesetzt, in ein äusseres Gefäss hinein, dessen unteres Ende birnenförmig erweitert ist und dessen oberer cylindrischer Theil ein Ansatzrohr trägt, welches zur Verbindung mit einer Quecksilberluftpumpe dient.

Wir benutzten den Apparat genau in der von Stock und Siebert beschriebenen Anordnung. In das Becherchen kam ca. 1 g Pentasulfid (Schmp. 276°), dann wurde der Zwischenraum zwischen beiden Glasgefässen vollständig luftleer gemacht, die Aussenwand durch Eintauchen in flüssige Luft gekühlt und schliesslich die Substanz im Becherchen durch Einschalten des Heizstromes langsam erwärmt. Die Güte des Vacuums musste durch fortwährendes Nachpumpen erhalten werden, weil sich beim Erwärmen des Sulfides stets etwas Schwefelwasserstoff entwickelt. Er entstand wohl durch die Reaction des Sulfides mit geringen Mengen Phosphorsäure, deren Anwesenheit im Sulfid trotz aller Vorsicht nie ganz zu vermeiden ist. Bei etwa 300° begann das Phosphorpentasulfid langsam aus dem Becherchen an die Aussenwandung zu destilliren, die sich zunächst mit einem ganz dünnen, Anlauffarben zeigenden Sublimat überzog.

¹⁾ Sämmtliche Temperaturangaben der vorliegenden Arbeit sind uncorrectirt. Die Correctur beträgt für 276° + 6°.

²⁾ Diese Berichte 37, 4573 [1904].

Bei allmählicher Steigerung der Temperatur auf 450° wurde der Beschlag dichter, das Farbenspiel verschwand, und es bildete sich ein intensiv bouteillengrüner Ueberzug. Um die letzten, am Boden des Becherehens zusammengeschmolzenen Reste Sulfid zu destilliren, wurde die Temperatur im Innenrohr zuletzt bis auf 500° erhöht.

Als die flüssige Luft entfernt wurde und das Sublimat sich ein wenig erwärmte, schlug seine lebhaft grüne Farbe — bei einer Temperatur von etwa -100° — plötzlich in lichtiges Gelb um und zwar ersichtlich mit Aenderung des Volumens, da der Beschlag unter leisem Knistern rissig wurde und theilweise von den Glaswänden absprang. Sobald der Apparat Zimmertemperatur angenommen hatte, wurde das äussere Gefäss mit dem Sublimat von der Quecksilberluftpumpe getrennt und das innere Heizrohr herausgenommen. Nachdem alles am Schliß befindliche Fett sorgfältig entfernt war, wurde das destillierte Sulfid mit 20 ccm Schwefelkohlenstoff übergossen. Wir setzten voraus, dass verschiedene Pentasulfidmodificationen auch verschiedene Löslichkeitsverhältnisse im Schwefelkohlenstoff zeigen würden.

Als unter Erwärmen längere Zeit mit Schwefelkohlenstoff geschüttelt wurde, ging der bei weitem grössere Theil des Sublimates in Lösung. Der Rückstand wurde filtrirt und getrocknet. Sein Schmelzpunkt lag bei 276° , d. h. er bestand aus dem gewöhnlichen Phosphorpentasulfid, war also identisch mit dem Ausgangsmaterial. 1.492 g der filtrirten Lösung wurden im Vacuum zur Trockne verdampft; es blieb 0.047 g Rückstand, d. h. ein Gewichtstheil des gelösten Productes war in 32 Theilen Schwefelkohlenstoff gelöst worden. Damit war die Entstehung eines vom gewöhnlichen Pentasulfid verschiedenen Körpers bewiesen, denn von ihm braucht — wie schon erwähnt — 1 Theil etwa 195 Theile siedenden Schwefelkohlenstoffs zur Lösung. Eine weitere Bestätigung lieferte die Bestimmung des Schmelzpunktes: die leichter lösliche Substanz schmolz bis auf einen Rest schon bei 255° , also etwa 20° niedriger als das schwer lösliche Sulfid. Dieser feste Rest verschwand erst bei 276° , bestand daher wohl aus beigemengtem, gewöhnlichem Sulfid.

Wiederholungen des geschilderten Versuches hatten stets dasselbe Resultat. Immer entstand zunächst das grüne Sublimat, welches bei geringer Erwärmung den plötzlichen Farbenumschlag von grün nach gelb zeigte. Seine Erforschung muss späteren Versuchen vorbehalten bleiben. Wir überzeugten uns nur, dass sowohl das gewöhnliche Pentasulfid, als auch das niedriger schmelzende Product beim Abkühlen mit flüssiger Luft einen helleren Farbenton annahmen und sich nicht etwa grün färbten.

In dem Bestreben, eine quantitative Umwandlung in den leichter löslichen Körper zu erreichen, gaben wir in das Destillationsgefäss

vor Beginn des Versuches etwas Schwefelkohlenstoff. Es hätte ja sein können, dass die Rückbildung des gewöhnlichen Sulfides erst bei höherer Temperatur erfolgte und dass sie sich durch sofortige Behandlung mit Schwefelkohlenstoff in der Kälte verhindern liess. Beim Arsen konnten Stock und Siebert (loc. cit.) auf diese Weise die entstandene gelbe Modification beinahe quantitativ in Lösung bringen. Das Ergebniss war fast genau das gleiche, wie bei den früheren Versuchen. Das anfangs grüne Sublimat färbte sich gelb, sobald es mit dem schmelzenden Schwefelkohlenstoff (-116°) in Berührung kam. Ein Rest blieb auch in der Wärme ungelöst (Schmp. 276°) und die Lösung enthielt 1 Theil feste Substanz (Schmp. $255-276^{\circ}$) auf 35 Theile Schwefelkohlenstoff.

Am wichtigsten war zunächst die Beantwortung der Frage: Hat der leichter lösliche und niedriger schmelzende Theil des Sublimates noch die Zusammensetzung P_2S_5 ?

Es wurden mehrere Versuche hintereinander in der beschriebenen Weise ausgeführt, die erhaltenen Lösungen gesammelt und bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt. Die erste Krystallabscheidung enthielt die Hauptmenge des mit in Lösung gegangenen hochschmelzenden Phosphorpentasulfides. Zur Analyse wurde daher erst das nach abermaligem Eindampfen krystallisirende Product benutzt, das wieder bei 255° zu schmelzen begann. Die erhaltenen, schwach gelb gefärbten Krystalle wurden auf Thon mit wenigen Tropfen Schwefelkohlenstoff gewaschen und im Vacuum getrocknet.

Die Substanz wurde mit rauchender Salpetersäure und einigen Tropfen Brom im Schiessrohr bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt — die Reaction erfolgt unter lebhafter Feuererscheinung — und die Oxydation zu Phosphor- und Schwefel-Säure dann durch Erhitzen des Rohres während 12 Stunden auf 250° vollendet.

Der Schwefel wurde als Baryumsulfat, der Phosphor als Magnesiumpyrophosphat¹⁾ bestimmt.

0.1099 g Sbst.: 0.5703 g $BaSO_4$, 0.1120 g $Mg_2P_2O_7$.

P_2S_5 . Ber. S 72.07, P 27.93.

Gef. » 71.57, » 28.39.

Die Analyse bewies also, dass auch das leichter lösliche Product die empirische Zusammensetzung P_2S_5 besass²⁾. Das Phosphorpen-

¹⁾ Nach der empfehlenswerthen Methode von Järvinen, Zeitschr. für analyt. Chem. 43, 279 [1904].

²⁾ Für eine — übrigens nur äusserst geringfügige — Verunreinigung durch ein phosphorreicherer Sulfid spricht der etwas zu hohe Phosphorwerth. An und für sich geht die Abweichung gegenüber der Theorie ja kaum über die Analysenfehler hinaus, wenn man in Betracht zieht, dass das Verfahren

sulfid vermag also in mindestens zwei Modificationen zu existiren, von denen die höher schmelzende, in Schwefelkohlenstoff schwerer lösliche, auch weiterhin hier als gewöhnliches Pentasulfid bezeichnet werden soll.

Weil eine vollständige Trennung der beiden Modificationen durch fractionirte Krystallisation der Schwefelkohlenstofflösung nicht zu erhoffen war, versuchten wir, ob sich der niedriger schmelzende Körper nicht vielleicht durch plötzliche Abkühlung des geschmolzenen, gewöhnlichen Sulfides erhalten liesse. Wir schmolzen eine geringe Menge des Letzteren in ein ganz dünnwandiges Glasröhrchen ein, erhitzen es bis nahe an seinen Siedepunkt und warfen es in flüssige Luft. Der Schmelzpunkt blieb aber unverändert bei 275°. Directes Eingiessen des geschmolzenen Phosphorpentasulfides in flüssige Luft war nicht angängig, weil das Sulfid sofort lebhaft zu brennen begann, sobald es mit der flüssigen Luft in Berührung kam.

Wir kehrten in Folge dessen zu den Sublimationsversuchen zurück. Während wir aber bis dahin zur Kühlung des äusseren Gefässes immer flüssige Luft benutzt hatten, versuchten wir nun, ob nicht auch geringere Kühlung ausreichend und die umständliche und kostspielige Anwendung der flüssigen Luft entbehrlich sei. Wir kühlten das Aussengefäss nach einander mit siedendem Wasser, Eis und Eis-Kochsalz-Gemisch. Auf die Menge des gebildeten leichter schmelzenden Sulfides schlossen wir aus der Löslichkeit des erhaltenen Productes in Schwefelkohlenstoff. Es zeigte sich, dass beim Kühlen mit einer Kältemischung fast ebenso gute Resultate zu erzielen waren, wie mit flüssiger Luft. Wir verwandten daher von jetzt ab immer ein Gemisch von Eis und Kochsalz. Ein grosser Nachtheil des Verfahrens bestand darin, dass bei jedem einzelnen Versuche nur 1 g Pentasulfid sublimirt werden konnte. Bei allen unseren Versuchen den Apparat für die Gewinnung grösserer Mengen in einer Operation geeignet zu machen, wurden die Ausbeuten an niedriger schmelzendem Sulfid viel geringer, sodass wir zum alten Apparat zurückkehren und zur Darstellung von mehr Material die Destillation eben häufig wiederholen mussten.

der Analyse ein ziemlich umständliches ist. Es zeigen aber sämmtliche, später ausgeführten Analysen des löslicheren Productes Fehler in derselben Richtung. Für die Anwesenheit einer Spur schwefelärmeren Sulfides spricht auch die Beobachtung, dass das niedriger schmelzende Sulfid mit wasserfreiem Ammoniak gelblich oder grünlich gefärbte Lösungen giebt, während sie beim höher schmelzenden farblos sind. Vergl. B. Hoffmann, Inaug.-Dissert. Berlin 1903: »Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorpentasulfid und Darstellung von Phosphorstickstoff, P₃N₅, S. 44—45.

Wie schon hervorgehoben wurde, zeigte das leichter lösliche Sulfid keinen scharfen Schmelzpunkt. Wir versuchten, ob sich nicht durch häufig wiederholtes, fractionirtes Krystallisiren einer grösseren Menge des Rohsublimates (etwa je 10 g) besser schmelzende Körper erhalten liessen. Das gelang nicht; die Erscheinungen beim Schmelzen waren bei allen Producten die gleichen. Sie seien hier mit denen beim gewöhnlichen Pentasulfid verglichen:

I. Gewöhnliches Sulfid:	II. leichter lösliches Sulfid:
200 ^o : bräunlich;	240 ^o : rein gelb;
240 ^o : orange;	247 ^o : die Krystalle sintern ein wenig;
270 ^o : gelbbraun;	253 ^o : auch nach längerer Zeit noch nicht geschmolzen;
273 ^o : selbst nach längerer Zeit keine Schmelzung;	255 ^o : der grösste Theil schmilzt; es bildet sich eine gelbbraune Flüssigkeit mit Krystallen am Boden, welche sich mit steigender Temperatur langsam auflösen;
275—276 ^o : beginnt zu schmelzen, es bildet sich eine rothbraune Flüssigkeit; nach längerer Temperaturconstanz bleibt nur noch eine schwache Trübung;	276 ^o : klare Schmelze ¹⁾ .
279 ^o : klare Schmelze.	

Der Umstand, dass Producte verschiedenster Darstellung auch nach wiederholtem fractionirten Krystallisiren sich beim Schmelzen vollständig gleich verhielten, liess uns wieder zweifelhaft werden, ob der unscharfe Schmelzpunkt und der bei 255^o ungelöst bleibende Antheil wirklich nur auf beigemengtes, gewöhnliches Sulfid zurückzuführen sei. Wir benutzten daher ohne weiteres die im Laufe der Untersuchung erhaltenen Krystallfractionen zu weiteren Versuchen.

Von besonderer Bedeutung musste die Frage nach der Molekulargrösse der beiden Modificationen erscheinen. V. und C. Meyer²⁾ haben die Dampfdichte des gewöhnlichen Pentasulfides zu 7.63 und 7.67 (berechnet für P₂S₅ ist 7.67) gefunden. Isambert³⁾ erhielt später den Werth 8.00. Wir bestimmten die Molekulargrössen durch die Siedepunktserhöhung in Schwefelkohlenstofflösung; Schwefelkohlenstoff ist für das gewöhnliche Pentasulfid das relativ beste Lösungsmittel.

Wir untersuchten zunächst das gewöhnliche Sulfid in dem Landsberger-Riiber'schen Apparat⁴⁾, wobei wir auf die Schwerlöslichkeit der Substanz besondere Rücksicht nehmen mussten.

¹⁾ Liess man die Substanz abkühlen und erstarren, so verhielt sie sich beim Wiederschmelzen genau wie vorher.

²⁾ Diese Berichte 12, 610 [1879]. ³⁾ Compt. rend. 102, 1386 [1886].

⁴⁾ Diese Berichte 34, 1066 [1901].

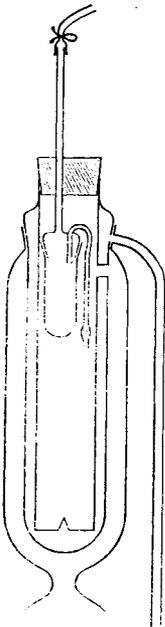
Da die zu erwartende Siedepunkterhöhung nur einige Hundertstel Grade betragen konnte, so benutzten wir ein in $\frac{1}{100}^{\circ}$ getheiltes Beckmann'sches Thermometer, das bei Anwendung einer Lupe die Tausendstel mit aller Genauigkeit abzulesen gestattete. Durch fortgesetztes Klopfen wurde dem »Kleben« des Quecksilberfadens vorgebeugt.

Wie die ersten Versuche zeigten, war es nicht empfehlenswerth, mit abgewogenen Mengen Pentasulfid zu arbeiten, weil ihre vollständige Lösung zu lange Zeit erforderte. Wir zogen es darum vor, die Siedepunkterhöhung zu bestimmen, welche durch überschüssiges Sulfid bewirkt wurde. Die gelöste Menge Sulfid wurde bei jedem Versuche mit Hilfe des unten beschriebenen Filtrirapparates ermittelt.

Die Versuche verliefen folgendermaassen:

Sobald sich im oberen Theil des Riiber'schen Apparates soviel Schwefelkohlenstoff condensirt hatte, dass die Kugel des Thermometers ganz eintauchte, wurde die Temperatur alle 30 Secunden abgelesen. Es war ein regelmässiges Ansteigen des Quecksilberfadens zu beobachten, welches pro Minute ungefähr $\frac{1}{1000}^{\circ}$ betrug und wohl darauf zurückzuführen ist, dass die siedende Flüssigkeitssäule durch weitere Condensation von Schwefelkohlenstoff immer höher wird. Alsdann wurde ohne Unterbrechung des Siedens der das Thermometer tragende Stopfen gelüftet und ein Ueberschuss fein gepulverten Sulfides zugegeben; das erfolgte so schnell, dass keine oder nur eine einzige Temperaturbeobachtung ausfiel. Wie sich aus der Constanz der folgenden Ablesungen ergab, sättigten sich die Lösungen schnell, im Laufe von etwa 2 Minuten. Von da ab stieg die Siedetemperatur wieder langsam und gleichmässig. Nachdem noch einige Ablesungen gemacht waren, wurde an Stelle des Thermometers der kleine Apparat zur Löslichkeitsbestimmung (s. Figur) eingeführt, der wohl aus der Zeichnung ohne weiteres verständlich ist. Die untere Erweiterung an dem seitlichen Rohr trug etwas getrocknete Watte. Ueber das Ende des oberen Rohres war ein längerer, zunächst durch einen Quetschhahn verschlossener Gummischlauch geschoben. Der Apparat verblieb etwa 2 Minuten in der durch die Figur wiedergegebenen Stellung, bis er die Temperatur des Schwefelkohlenstoffdampfes angenommen hatte. Dann wurde er soweit gesenkt, dass das Filtrir-

rohr in die siedende Pentasulfidlösung eintauchte und nach Oeffnen des Quetschhahnes einige ccm der Lösung in das Röhrchen eingesaugt werden konnten. Nun wurde Stopfen und Filtrirapparat aus dem Siedegefäss herausgenommen und der die beiden Röhrchen tragende Schliff durch einen einfachen Glasstopfen ersetzt. Wägen der herauspipetirten Lösung und des



nach dem Eintrocknen bleibenden Rückstandes ergaben die Löslichkeit¹⁾. Wir bestimmten in allen Fällen den Schmelzpunkt des Rückstandes und fanden ihn stets gleich dem des angewandten Pentasulfides.

Es folgen die Beobachtungszahlen dreier Versuchsreihen (es wurde alle 30 Secunden abgelesen):

I. Abgelesene Siedetemperatur:

1.425⁰ (reiner Schwefelkohlenstoff); 1.426; 1.426; 1.427; 1.428; 1.429; 1.429; 1.430* (0.3 g Sulfid eingeschüttet); — 1.450; 1.454; 1.455*: 1.455; 1.456; 1.456; 1.456; 1.457.

In 2.827 g Lösung 0.0143 g Substanz (Löslichkeit 1:198).

Siedepunktserhöhung²⁾: 0.025⁰.

$$M = 482.$$

II. Abgelesene Siedetemperatur:

1.635⁰ (reiner Schwefelkohlenstoff); 1.635; 1.636; 1.637; 1.637; 1.638; 1.639; 1.640* (0.3 g Sulfid eingeschüttet); — 1.661; 1.665; 1.666*; 1.666; 1.667; 1.668; 1.668; 1.669.

In 2.442 g Lösung 0.0120 g Substanz (Löslichkeit 1:202).

Siedepunktserhöhung: 0.026⁰.

$$M = 449.$$

III. Abgelesene Siedetemperatur:

1.387⁰ (reiner Schwefelkohlenstoff); 1.388; 1.388; 1.389; 1.389; 1.389; 1.390* (0.3 g Sulfid eingeschüttet); 1.395; 1.414; 1.415*; 1.415; 1.415; 1.416; 1.416; 1.416; 1.417.

In 1.864 g Lösung 0.0097 g Substanz (Löslichkeit 1:192).

Siedepunktserhöhung: 0.027⁰.

$$M = 491.$$

Die in den drei Versuchen gefundenen Molekulargrößen sind also 482, 449 und 491. Für P_2S_5 berechnet sich 222, für P_4S_{10} 444.

Wenn man nun auch zu berücksichtigen hat, dass die gefundene Erhöhung von 0.026⁰ ausserordentlich klein ist, so sind doch andererseits die Beobachtungen völlig glatt und einwandfrei verlaufen, ein schöner Beweis für die Vortrefflichkeit der Landsberger'schen Methode. Für die Formel P_2S_5 hätten an Stelle der abgelesenen Erhöhungen von 0.025⁰, 0.026⁰ und 0.025⁰ die Werte 0.055⁰, 0.054⁰ und 0.056⁰ gefunden werden müssen.

¹⁾ Die für die Löslichkeiten gefundenen Werthe müssen in Folge des nicht ganz zu vermeidenden Verdampfens von etwas Schwefelkohlenstoff beim Filtriren ein wenig zu gross sein. Dadurch erklärt sich auch, dass die Zahlen für M durchgehends etwas zu hoch gefunden wurden.

²⁾ Die der Berechnung zu Grunde gelegten Siedetemperaturen sind durch * kenntlich gemacht.

Es ist damit bewiesen, dass dem gewöhnlichen sogenannten Phosphorpentasulfid in siedendem Schwefelkohlenstoff die Formel P_4S_{10} zukommt¹⁾. Auch im Molekül dieses Sulfides befindet sich also der in so zahlreichen anderen Verbindungen wiederkehrende Complex von vier Phosphoratomen.

Um sicher zu sein, dass das Sulfid, mit dem die obigen Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt wurden, die theoretische Zusammensetzung hatte, analysirten wir es:

0.2346 g Subst.: 1.2320 g $BaSO_4$, 0.2395 g $Mg_2P_2O_7$.

P_2S_5 . Ber. S 72.07, P 27.93.

Gef. » 72.10, » 27.80.

Die Bestimmung der Molekulargrösse des niedriger schmelzenden Sulfides bot keine experimentellen Schwierigkeiten, weil es ja viel leichter löslich ist als das gewöhnliche.

Zu den Versuchen diente derselbe Apparat wie beim P_4S_{10} . Nur wurde die Substanz hier in einem kleinen Becherrchen aus dünner Platinfolie abgewogen und mit diesem in den siedenden Schwefelkohlenstoff geworfen. Die Auflösung erfolgte schnell bis auf einen kleinen, zu vernachlässigenden Rest, der beim heftigen Sieden des Schwefelkohlenstoffs an die Wandungen des Siedegefässes emporgeschleudert wurde. Der Siedepunkt der Lösung begann nach einigen Minuten sehr langsam zu fallen; naturgemäss, da ja die Lösung durch hinzucondensirten Schwefelkohlenstoff verdünnter wurde.

Nachstehend folgen die Bestimmungen, zu denen verschiedene Fractionen des leichter löslichen Sulfides verwendet wurden. Von jeder dieser Substanzen wurde gleichzeitig eine Analyse ausgeführt.

1. Molekulargewichtsbestimmung (Ablese alle 30 Sekunden):

Abgelesene Siedetemperatur:

2.524° (reiner Schwefelkohlenstoff); 2.525; 2.526; 2.527; 2.527; 2.528* (0.2164 g Sulfid eingeschüttet); — 2.611; 2.619; 2.620; 2.622*; 2.622; 2.622; 2.623.

0.2076 g Subst.: 1.0875 g $BaSO_4$, 0.2123 g $Mg_2P_2O_7$.

P_2S_5 . Ber. S 72.07, P 27.93.

Gef. » 71.92, » 28.49.

Gewicht des Lösungsmittels: 15.49 g. Siedepunktserhöhung: 0.094°.

M = 352.

¹⁾ Man könnte einwenden, es sei möglich, dass man bei grösserer Genauigkeit der Molekulargewichtsbestimmung nicht genau den Werth 444, sondern etwa eine Zahl zwischen 222 und 444, ähnlich wie bei dem leichter löslichen Sulfid (s. weiter unten) gefunden hätte. Das würde auf complicirtere Associationsvorgänge schliessen lassen, die aber unseres Wissens in Schwefelkohlenstofflösung noch nicht beobachtet worden sind. Die Annahme, dass die Molekulargrösse genau der Formel P_4S_{10} entspricht, hat daher zum mindesten eine grosse Wahrscheinlichkeit für sich.

II. Abgelesene Siedetemperatur:

1.601⁰ (reiner Schwefelkohlenstoff); 1.601; 1.602; 1.602; 1.603; 1.603;
1.604^{*} (0.2770 g Sulfid eingeschüttet); — 1.730; 1.741; 1.745^{*}; 1.745; 1.745;
1.746; 1.746; 1.744.

0.1947 g Sbst.: 1.0203 g BaSO₄, 0.1933 g Mg₂P₂O₇.

P₂S₅. Ber. S 72.07, P 27.93.

Gef. » 71.85, » 28.29.

Gewicht des Lösungsmittels: 12.61 g. Siedepunkterhöhung: 0.141⁰.

M = 369.

III. Abgelesene Siedetemperatur:

1.495⁰ (reiner Schwefelkohlenstoff); 1.496; 1.496; 1.497; 1.497; 1.498;
1.499; 1.500^{*} (0.2247 g Sulfid eingeschüttet); — 1.582; 1.590; 1.596; 1.600;
1.602; 1.603^{*}; 1.603; 1.603.

0.2613 g Sbst.: 1.3638 g BaSO₄, 0.2657 g Mg₂P₂O₇.

P₂S₅. Ber. S 72.07, P 27.93.

Gef. » 71.66, » 28.33.

Gewicht des Lösungsmittels: 13.57 g. Siedepunkterhöhung: 0.103^c.

M = 356.

Es muss zunächst auffallen, wie gut die ermittelten Molekulargewichte mit einander übereinstimmen, obwohl die untersuchten Substanzen ganz verschiedenen Fractionen angehörten. Der gefundene Mittelwerth 359 passt allerdings weder auf P₂S₅, noch auf P₄S₁₀, für welche sich 222 bzw. 444 berechnet. Wie sich die Zahl 359 erklärt, muss vorläufig dahingestellt bleiben. Jedenfalls ist eine Erklärung nicht zulässig, die zunächst nahe liegt, dass nämlich das niedriger schmelzende Sulfid ein durch P₄S₁₀ verunreinigtes P₂S₅ sei. Die gefundene Molekulargrösse nähert sich mehr 444 als 222; es müsste daher in dem Gemisch überwiegend P₄S₁₀ vorhanden sein. Nach den oben dargestellten Löslichkeitsverhältnissen ist das aber ausgeschlossen.

Mit Sicherheit lässt sich nur sagen, dass das leichter lösliche Sulfid einen Körper enthält, dessen Molekulargrösse kleiner ist als P₄S₁₀.

Auf Grund der Molekulargewichtsbestimmungen und der Erscheinungen beim Schmelzen ist es wahrscheinlich, dass das untersuchte löslichere Sulfid noch nicht einheitlich ist, dass es aber durch fractionirtes Krystallisiren aus Schwefelkohlenstoff nicht weiter zerlegt werden kann. Auf einen Weg zu einer solchen Zerlegung weist die Beobachtung hin, dass beim Erhitzen auf 255⁰ ein grosser Theil der Substanz schmilzt, ein anderer aber fest bleibt. Durch Trennung dieser beiden Theile von einander dürfte es wohl gelingen, Licht in die wahren Verhältnisse zu bringen. Dazu gehören aber grössere Substanzmengen, als wir sie bis jetzt unter den Händen hatten. Wir

werden über derartige Versuche später berichten. Unsere heutige Mittheilung sei mit einer Gegenüberstellung der Eigenschaften beider Phosphorsulfidmodificationen geschlossen:

	Gewöhnliches Pentasulfid	Leichter schmelzendes Pentasulfid
Darstellung	Durch wiederholtes Umkrystallisiren des Rohsulfides aus heissem Schwefelkohlenstoff.	Durch schnelle Condensation der Dämpfe des gewöhnlichen Sulfides, Auslaugen mit kaltem Schwefelkohlenstoff und Krystallisation der Lösung.
Aussehen	Hellgelbe Krystalle, an der Luft ziemlich beständig.	Weissliche Krystalle, an der Luft stark Schwefelwasserstoff entwickelnd.
Löslichkeit in siedend. Schwefelkohlenstoff	1 : 195	1 : 30 ¹⁾
Dichte	2.03	2.08
Schmelzpunkt	275—276°	Bei 255° grösstentheils, bei 275° ganz geschmolzen.
Molekulargew. in siedend. Schwefelkohlenstoff	444, d. h. P ₄ S ₁₀ .	ca. 360, d. h. zwischen P ₂ S ₅ u. P ₄ S ₁₀ .

480. T. Amenomiya: Zur Constitution des Terpinens.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 26. Juli 1905.)

Ueber das Terpinen ist schon viel gearbeitet worden, ohne dass bisher nähere Schlüsse auf seine Constitution gezogen werden konnten. Das einzige krystallisirte Derivat des Terpinens, welches sich zum Abbau dieser Verbindung eignet, ist das Terpinennitrosit. Wallach²⁾ hat durch Reduction desselben mit Natrium und Alkohol neben einem Amin ein ungesättigtes Keton C₁₀H₁₆O erhalten, welches nach seiner Angabe von allen bekannten Ketonen C₁₀H₁₆O verschieden ist. Aus diesem Ergebniss schloss Harries³⁾, dass dasselbe kein α,β -unge-

¹⁾ Die Lösung dieser Modification ist bei gleicher Concentration viel heller gelb als die des gewöhnlichen Sulfides, also von ihr unzweifelhaft physikalisch verschieden.

²⁾ Ann. d. Chem. 313, 361 [1900]. ³⁾ Diese Berichte 35, 1169 [1902].