

119. Alfred Stock: Zur Kenntnis der Schwefelphosphorverbindungen. 3. Mitteilung¹⁾: Die Dampfdichten der Verbindungen P_4S_3 , P_4S_7 , P_2S_5 . (Mit H. v. Bezold.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 19. Februar 1908.)

In der 2. Mitteilung war nachgewiesen worden, daß die Dampfdichte des Phosphorpentasulfides, welche bei seinem Siedepunkte (ca. 525°) der Formel P_2S_5 entspricht, bei höheren Temperaturen geringer wird. Es hat sich gezeigt, daß die anderen Phosphorsulfide sich ähnlich verhalten, in dem auch sie in der Hitze zerfallen.

Von den mehr als zehn in der Literatur beschriebenen Verbindungen des Phosphors mit dem Schwefel können heute nur drei als ganz sichergestellt gelten, nämlich das Tetraphosphortrisulfid, P_4S_3 , das Tetraphosphorheptasulfid, P_4S_7 , und das Diphosphorpentasulfid, P_2S_5 (P_4S_{10}). Ihre Dampfdichten sind schon von mehreren früheren Autoren (Lemoine, V. und C. Meyer, Isambert, Helff) gemessen worden. Es ergaben sich ausnahmslos Zahlen, welche den nach den Formeln berechneten Werten sehr nahe kamen. Die Angabe der Temperatur lassen die meisten der älteren Arbeiten vermissen. — Wir haben nun die Bestimmungen bis 1000° durchgeführt.

P_4S_3 gewannen wir durch mehrstündiges Erhitzen der berechneten Mengen Schwefels und roten Phosphors im verschlossenen Rohr auf 180°. Das Rohprodukt wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und daraus umkrystallisiert. Die nadelförmigen Krystalle schmolzen scharf bei 166°²⁾.

P_4S_7 stellten wir nach Mai³⁾ dar, indem wir roten Phosphor und Schwefel im Atomverhältnis 2:3 zusammenschmolzen und die Masse mit Schwefelkohlenstoff am Rückflußkühler extrahierten. Die Ausführung geschah ganz wie bei der in der vorigen Mitteilung beschriebenen Herstellung des P_2S_5 . Die in Schwefelkohlenstoff sehr schwer löslichen Krystalle des P_4S_7 besaßen den Schmp. 303°.

Zu den Dampfdichtebestimmungen benutzten wir den Apparat von Viktor Meyer. Die etwa 100 ccm fassende, 27 cm lange, außen 3 cm weite »Birne« wurde in einem senkrecht stehenden Heräusschen Widerstandsofen erhitzt. Die Lötstelle des Thermoelementes befand sich in dem engen Raum zwischen dem Innenrohr des Ofens und der

¹⁾ Vergl. diese Berichte **38**, 2719 [1905] und **41**, 558 [1908].

²⁾ Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

³⁾ Ann. d. Chem. **265**, 192 [1891].

Mitte der Birne. Letztere und das daran stoßende lange Rohr waren aus glasiertem Porzellan der Königlichen Manufaktur Berlin, welches den Phosphorsulfiddämpfen bis 1000° hinreichend widerstand.

Weil Sauerstoff bei den Versuchen natürlich ausgeschlossen sein mußte, füllten wir den Apparat unter wiederholtem Evakuieren mittelst der Wasserluftpumpe mit reinem Stickstoff. Die Anwendung eines Hahnes mit mehreren Bohrungen gestaltete die Ausführung der notwendigen Operationen äußerst einfach. Der nebenstehend abgebildete Aufsatz (Fig. 1) paßte in einen das Porzellanrohr oben abschließenden Schliff. In dem Schliff des unteren seitlichen Ansatzrohres *A* saß der gebogene Glasdorn *B*.

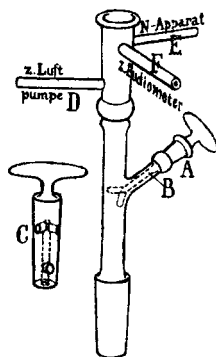


Fig. 1.

Dieser hielt bei horizontaler Lage des Dornendes das Phosphorsulfid, welches in Menge von etwa 0.2 g geschmolzen, in Form kleiner Stangen, oder pulverförmig, in einem Becherglas aus Jenaer Glas, zur Verwendung kam, zurück und gab es nach Drehung um 180° frei, so daß es in die durch Porzellanpulver geschützte Birne hinabfallen konnte. Die Art der Bohrung des auf den oberen Schliff passenden Hahnes *C* und die Lage der drei Ansatzrohre *D*, *E*, *F*, welche zur Wasserstrahlpumpe, zum Stickstoffapparat und zu dem unter dem Eudiometer endenden Gasentbindungsrohr führten, sind aus der Zeichnung zu ersehen. Durch geeignete Drehung des Hahnes konnte das Porzellanrohr mit der Luftpumpe und danach mit der Stickstoffquelle verbunden werden. Nachdem dies mehrere Male wiederholt war, ließen wir *E* mit dem Capillarrohr *F* kommunizieren, um auch das Gasentbindungsrohr mit Stickstoff zu füllen und Atmosphärendruck im Gefäß herzustellen. Vor Beginn des Versuches endlich wurde der Hahn so gedreht, daß nur Rohr *F* freigegeben war und der entweichende Stickstoff ins Eudiometer gelangen konnte.

In der folgenden Tabelle sind die Molekulargewichte zusammengestellt, welche sich aus den bei den einzelnen Temperaturen gefundenen Dampfdichten berechnen. Jeder Wert ist das Mittel aus mehreren, meist gut übereinstimmenden Versuchen. Bei den Temperaturen unter 700° , bzw. 600° verdampften die Sulfide zu langsam für eine zuverlässige Messung. Beim Pentasulfid waren die Versuche bei niedrigeren Temperaturen möglich, weil es sich zu Stäbchen formen ließ, so daß die Anwendung der die Vergasung verlangsamenden Glasbechergläser unterbleiben konnte. Übrigens sind die fehlenden Zahlen von geringer Bedeutung.

Berechnete Molekulargewichte:	P_4S_3 (220)	P_4S_7 (348)	P_2S_5 (222)
Temperatur			
600°	—	—	208
650°	—	—	196
700°	219	337	185
750°	213	323	161
800°	202	202	144
850°	185	193	141
900°	182	179	136
950°	179	173	133
1000°	179	167	133

Figur 2 gibt das Ergebnis graphisch wieder; die theoretischen Molekulargrößen sind darin durch ein + angedeutet.

Alle drei Sulfide zersetzen sich bei Rotglut, P_2S_5 schon nahe seinem Siedepunkte (520—530°), während P_4S_3 und P_4S_7 , die bereits bei ungefähr 400° sieden, augenscheinlich über größere Temperaturstrecken hin normale Dichten haben. Auffallend ist der außerordentlich starke Zerfall des P_4S_7 zwischen 750 und 800°.

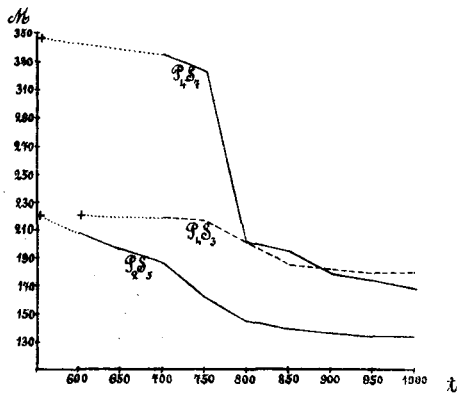


Fig. 2.

Eine Untersuchung der aus den drei Sulfiden in der

Hitze entstehenden Produkte erscheint aussichtslos, so lange die anderen Phosphorschwefelverbindungen noch nicht genauer erforscht sind. Sie soll später erfolgen. Man wird sich dabei hüten müssen, zu weit gehende Schlüsse quantitativer Art aus den gemessenen Dampfdichten zu ziehen. Die Methode von Viktor Meyer gibt ja, wie es zuerst H. Biltz gelegentlich der Untersuchung des Schwefeldampfes erfuhr¹⁾, bei Stoffen, welche unter Volumänderung dissoziieren, leicht falsche Werte. Das Gas, bei unseren Versuchen der Stickstoff, in welchem die Verdampfung des Sulfides erfolgt, verringert den Dampfdruck des letzteren und begünstigt dadurch seine Zersetzung (vergl. hierzu die in der vorigen Mitteilung beschriebenen Versuche über die Destillation des Phosphorpentasulfides im Kohlendioxidstrom). Durch die lange.

¹⁾ Ztschr. f. physikal. Chem. 2, 943 [1888].

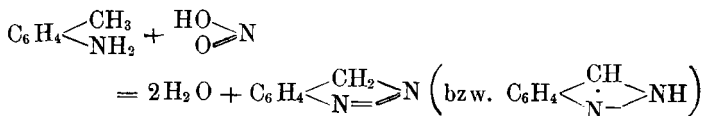
röhrenartige Form der von uns verwendeten »Birne« ist die Vermischung des Sulfiddampfes mit dem Stickstoff und der daraus entstehende Fehler möglichst klein gemacht worden.

Von praktischer Bedeutung ist es, ob sich die drei Sulfide unersetzt destillieren lassen. P_2S_5 wurde daraufhin schon früher untersucht (s. die 2. Mitteilung), für P_4S_3 und P_4S_7 machte es der Verlauf der Dampfdichtekurven von vornherein wahrscheinlich. Als wir von den letztgenannten die Hälfte einer gewissen Menge in einer Kohlen-säureatmosphäre bei gewöhnlichem Druck abdestillierten, ließ sich weder durch den Schmelzpunkt noch die Analyse ein Unterschied zwischen Rückstand und Destillat feststellen. Doch zeigte der Phosphorgeruch des destillierten P_4S_3 , daß hier eine geringfügige Zersetzung stattfand, wie sie auch schon von Mai und Schaffer¹⁾ beobachtet worden ist.

120. P. Jacobson und L. Huber: Über Bildung von Indazolkörpern aus orthomethylierten Anilinbasen.

(Vorgetr. in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson; eingeg. am 25. Febr. 1908.)

Seit längerer Zeit ist es aus den Untersuchungen von O. N. Witt, Nölting und Grandmougin²⁾ bekannt, daß bei der Diazotierung von orthomethylierten Anilinbasen und darauf folgendem Verkochen der sauren Diazolösung ein Eingriff der Doppelstickstoffgruppe in die orthoständige Methylgruppe unter Ringschluß erfolgen kann. Es entstehen derart Indazolderivate — eine Reaktion, der man einen einfachen summarischen Ausdruck in der Gleichung:



geben kann. In den letzten Jahren hat Nölting³⁾ eine ausführliche Mitteilung über diesen Prozeß veröffentlicht, der aber nur dann mit beträchtlicher Ausbeute verlief, wenn in dem benutzten Amin Nitrogruppen (oder Bromatome) als Kernsubstituenten zugegen waren.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 870 [1903].

²⁾ Diese Berichte **23**, 3635 [1890]; **25**, 3149 [1892]. — Vergl. ferner Michel, Grandmougin, diese Berichte **26**, 2349 [1893]; Gabriel, Stelzner, diese Berichte **29**, 303 [1896].

³⁾ Diese Berichte **37**, 2556 [1904].