

304. Alfred Stock: Zur Kenntnis der Schwefelphosphorverbindungen.

[4. Mitteilung: Über die Existenz des Phosphordisulfides, PS_2 (P_3S_6).

(Experimentell bearbeitet von H. v. Bezold, B. Herscovici und M. Rudolph.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetr. in der Sitzung von Hrn. A. Stock; eingegangen am 24. Mai 1909.)

Die Geschichte der Schwefelphosphorverbindungen ist eine richtige Komödie der Irrungen. Ein Dutzend Phosphorsulfide ist im Laufe der Zeiten in der Literatur beschrieben worden: P_4S , P_2S , P_4S_3 , P_4S_5 , P_8S_{11} , P_2S_3 , P_4S_7 , PS_2 (P_3S_6), P_4S_9 , P_2S_5 , PS_3 , PS_6 . Viele unter ihnen, von den einen Autoren genau untersucht und geschildert, wurden von anderen nicht wieder erhalten oder als Gemenge gekennzeichnet.

Die beiden von Berzelius (1842) als Verbindungen angesehenen Körper P_4S und P_2S — letzteren stellte bereits Faraday 1818 dar — sind nach den Arbeiten von H. Schulze (1880), Isambert (1883), Helff (1893) und Boulouch (1902) sicher Mischungen von Schwefel mit farblosem Phosphor. Die Einheitlichkeit der nach den Bruttoformeln P_4S_5 , P_8S_{11} und P_4S_9 zusammengesetzten Substanzen muß den Literaturangaben zufolge als sehr fraglich erscheinen; wenn derartige Stoffe überhaupt existieren, sind es wahrscheinlich Doppelverbindungen der anderen Sulfide. Das sogenannte Phosphortrisulfid, P_2S_3 , welches von Berzelius 1842 zum erstenmal gewonnen, von Kekulé 1854 näher studiert wurde und wegen seiner Verwendung bei organischen Reaktionen allgemeiner bekannt ist, besteht nach den Untersuchungen von Ramme (1879), Rebs (1888), Mai (1891) und Helff (1893) aus einem Phosphorsulfidgemisch, in welchem das erst 1891 als Verbindung erkannte Sulfid P_4S_7 überwiegt. Vollkommene Unsicherheit herrscht über das 1840 von Dupré beschriebene PS_3 und das 1842 durch Berzelius in die Literatur eingeführte PS_6 , die nach Ramme (1879) nicht existieren¹⁾. Nicht viel anders geht es mit dem Phosphordisulfid, PS_2 (P_3S_6), das sogleich ausführlicher behandelt werden soll.

Es bleiben nur drei Phosphorsulfide, deren Existenz heute als unzweifelhaft sicher gelten kann, das 1842 von Berzelius entdeckte P_2S_5 , das 1864 durch Lemoine aufgefundene P_4S_3 , welches heute

¹⁾ Meine eigenen Versuche sprechen allerdings dafür, daß das Phosphor-pentasulfid noch nicht die schwefelreichste der existierenden Verbindungen ist.

eine Rolle in der Zündmassen-Industrie spielt, und das 1891 von Mai isolierte P_4S_7 . Auch diese drei sind übrigens bisher nur sehr mangelhaft beschrieben, wie ich demnächst in weiteren Mitteilungen zeigen werde.

Bei der Verworrenheit der Originalliteratur nimmt es nicht Wunder, daß die Angaben der Hand- und Lehrbücher über die Schwefelphosphorverbindungen recht schwanken. Im »Dammmer« werden P_4S_3 , P_2S_3 , P_3S_6 , P_2S_5 , im »Abegg« P_4S_3 , P_4S_7 , P_3S_6 , P_2S_5 , im »Friedheim-Gmelin-Kraut«¹⁾ P_4S_3 , P_4S_5 , P_8S_{11} , P_2S_3 , P_3S_5 , P_4S_7 , P_3S_6 , P_2S_5 aufgeführt.

Ein wenig länger sei hier noch auf eine 1906 erschienene Arbeit (Girans²⁾) eingegangen, welche dem Fernerstehenden als eine glatte Lösung der Phosphorsulfid-Frage erscheinen mußte. Hr. Giran gab darin seine Untersuchungen über die Schmelzpunkte der Mischungen von Phosphor und Schwefel wieder. Vier flachbogige Maxima der Schmelzpunktskurve erwiesen, meinte er mit der durch den Ort der Veröffentlichung gebotenen Kürze, die Existenz der Verbindungen P_4S_3 , P_2S_3 , P_2S_5 und PS_6 ; die Eutektika entsprachen annähernd den Formeln P_2S , PS , PS_2 und PS_3 . Während in der ersten Reihe also P_4S_7 fehlte, tauchte das Trisulfid, P_2S_3 , wieder auf. Der kurze erste, vom reinen Phosphor bis zum P_4S_3 reichende Teil der Giranschen Kurve wurde alsbald³⁾ von Boulouch als unrichtig bezeichnet; aber auch im übrigen entspricht sie, wie weiter unten dargetan werden wird, den Tatsachen nicht. Über das Phosphordisulfid, dem die heutige Mitteilung vornehmlich gelten soll, urteilte Giran: *En particulier, le troisième de ces eutectiques n'est, sans doute, pas autre chose que le sulfure P_3S_6 signalé par Seiler et par Ramme comme étant un composé défini.*

Die hier von Giran erwähnte Verbindung wurde, bevor Ramme ihr Molekulargewicht bestimmte, als PS_2 bezeichnet. Zum erstenmal beschrieb sie 1875 August Seidel⁴⁾, der in einer wenige Jahre später erschienenen Veröffentlichung Hübners⁵⁾ und von da an in der gesamten Literatur irrtümlich Seiler genannt wurde. Seidel erhielt die neue Substanz, als er bei Versuchen zur Darstellung von Phosphorsulfojodiden Lösungen von Phosphor, Schwefel und Jod in Schwefelkohlenstoff auf etwa 150° erhitze. Er krystallisierte die beim

1) Nach der Einleitung zum Kapitel über die Phosphorsulfide, welches selbst erst zum kleinsten Teil erschienen ist.

2) Compt. rend. **142**, 398 [1906]. 3) Compt. rend. **142**, 1045 [1906].

4) »Über Schwefelphosphorverbindungen und die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Cyanamidnatrium«, Inauguraldissertation, Göttingen 1875.

5) Diese Berichte **12**, 940 [1879].

Abkühlen der Flüssigkeit ausgeschiedenen Krystalle aus Schwefelkohlenstoff unter Druck (bei ca. 180°) um und schrieb ihnen auf Grund recht gut stimmender Analysen die Formel PS_2 zu. Offenbar derselbe Körper entstand, als er Schwefelkohlenstofflösungen gewisser Konzentrationen von Phosphor und Schwefel ohne Jodzusatz erwärmte. Bei manchen Analysen bekam er allerdings weniger gute Resultate, was er auf Verunreinigungen des analysierten Sulfides zurückführte. Wie die von ihm gefundenen Zahlen zeigen, hatte er offenbar in diesen Fällen das damals noch nicht bekannte P_4S_7 unter den Händen. PS_2 bildet nach seinen Angaben monokline Krystalle von blaß schwefelgelber, zuweilen einen Stich ins Goldgelbe zeigender Farbe, vom Schmelzpunkt 248—249° und dem Siedepunkt ca. 500°; bei der Zersetzung mit Wasser lieferte es neben Schwefelwasserstoff Phosphorsäure und phosphorige Säure 1879 erschien¹⁾ eine ebenfalls im Göttinger Laboratorium ausgeführte Arbeit von G. Ramme (mitgeteilt von Hübner) über Phosphorsulfide. Ramme wollte P_2S_3 durch Erhitzen entsprechender Mengen von Phosphor und Schwefel in Schwefelkohlenstofflösung darstellen, bekam dabei aber nur eine Substanz von der Zusammensetzung PS_2 . »Das sechsmal aus Schwefelkohlenstoff in verschlossenen Röhren umkrystallisierte Phosphordisulfid schmolz bei 296—298° (nicht, wie Hr. Seiler angibt, bei 248—249°).« Dieselbe Substanz bildete sich, wenn bei der Darstellung ein großer Überschuß an Phosphor (bis zu 6 Atomen P auf 1 Atom S) angewandt wurde; ferner auch, als Ramme »nach den Angaben von Kekulé Phosphortrisulfid durch Erhitzen von rotem Phosphor mit Schwefel herzustellen suchte.« »Ebensowenig wie das Phosphortrisulfid konnte er das P_4S_3 von Lemoine erhalten« und gelangte daher zu dem Schluß, daß »höchst wahrscheinlich Phosphor und Schwefel sich nur in den Verhältnissen PS_2 und P_2S_5 verbinden.«

Sehr bald darauf²⁾ ergänzte Ramme die erste Veröffentlichung. Lakonisch teilte er mit: »Die Dampfdichtebestimmung des Phosphordisulfids PS_2 wurde nach dem von V. und C. Meyer angegebenen Verfahren ausgeführt und zeigte, daß die Verbindung nicht PS_2 , sondern P_3S_6 sei.« Inzwischen war ihm übrigens auch die Darstellung des P_4S_3 gelungen.

E. Dervin schrieb 1884³⁾, daß PS_2 entstand, als er Schwefelkohlenstofflösungen von $P + S$, $P_4S_3 + S$, $P_4S_3 + P_2S_3$, $P_4S_3 + P_2S_5$ erwärmte oder dem Lichte aussetzte.

¹⁾ Diese Berichte **12**, 940 [1879].

²⁾ Diese Berichte **12**, 1350 [1879].

³⁾ Bull. soc. chim. [2] **41**, 433 [1884].

1888 glaubte auch H. Rebs¹⁾ bei Versuchen zur Gewinnung von P_2S_3 statt dessen PS_2 dargestellt zu haben; seine Analysenzahlen wichen aber ziemlich stark von den theoretischen ab.

J. Mai, der drei Jahre später²⁾ P_3S_6 durch Erhitzen von Schwefel und rotem Phosphor in den entsprechenden Verhältnissen und fraktionierte Destillation des Rohproduktes zu erhalten suchte, kam zu keinen einheitlichen Substanzen, sondern nur zu Körpern, deren Zusammensetzung sich der Formel P_3S_6 näherte. Im Laufe seiner Untersuchungen entdeckte er das Sulfid P_4S_7 .

1893 bestimmte A. Helff in einer umfangreichen, im Ostwaldschen Institut ausgeführten Arbeit³⁾ die Molekulargewichte der Phosphorsulfide. Für P_3S_6 , das er durch Zusammenschmelzen von einem Atomgewicht Phosphor mit 2 Atomgewichten Schwefel und Destillieren der Schmelze bei 10 mm Druck darstellte, fand er aus der nach V. Meyer ermittelten Dampfdichte die Molekulargröße 278.1 und 279.6 (berechnet für P_3S_6 : 285). Sehr großes Vertrauen kann man seinen Versuchen jedoch nicht entgegenbringen, da sie nur mit wenigen Zentigramm Sulfid ausgeführt wurden — die gemessenen Gasvolumina betragen 3 und 3.5 ccml! — und die Temperatur des zum Heizen benutzten P_2S_5 -Dampfes gar zu dicht über dem Siedepunkte des P_3S_6 liegt (nach v. Recklinghausen sind die beiden Temperaturen 524° und 518°). Der Schmelzpunkt des P_3S_6 ist nach Helff $296-298^\circ$.

M. v. Recklinghausen bestimmte im gleichen Jahre⁴⁾ den Siedepunkt des P_3S_6 zu $516-519^\circ$; die unbefriedigenden Analysenzahlen, welche er erhielt, schob er auf einen Sauerstoffgehalt des Sulfides.

Als nächste und letzte Veröffentlichung, die sich mit dem Phosphordisulfid beschäftigte, ist dann die oben besprochene Arbeit Girans⁵⁾ anzuführen, welcher aus den Schmelzpunktskurven der Phosphor-Schwefel-Gemische schloß, daß die Bruttozusammensetzung PS_2 keiner Verbindung, sondern einem Eutektikum zukomme.

Daß trotz Girans Abhandlung P_3S_6 in die neuesten Handbücher als Verbindung aufgenommen ist, erwähnte ich bereits. In Anbetracht der unklaren und einander widersprechenden Literaturangaben über dieses Phosphorsulfid hielt ich ihre Nachprüfung für angezeigt.

Das überraschende Ergebnis war, daß sich nach keinem der beschriebenen Verfahren Phosphordisulfid gewinnen ließ. Wir erhitzen, den alten Vorschriften genau folgend, Schwefelkohlenstofflösungen von Phosphor und Schwefel mit und ohne Jodzusat, sowie verschiedene Phosphor-Schwefel-Gemische bis zur Re-

¹⁾ Ann. d. Chem. **246**, 365 [1888]. ²⁾ Ann. d. Chem. **265**, 192 [1891].

³⁾ Ztschr. für phys. Chem. **12**, 196 [1893].

⁴⁾ Diese Berichte **26**, 1514 [1893]. ⁵⁾ Compt. rend. **142**, 398 [1906].

aktion, ohne die erwarteten Resultate zu erhalten. Wenn die Rohprodukte entsprechend den angewandten Substanzmengen die Bruttoszusammensetzung PS_2 besaßen, erwiesen sie sich bei der Schmelzpunktsbestimmung als durchaus nicht einheitlich. Sobald wir sie durch Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff reinigen wollten, isolierten wir immer das bekannte P_4S_7 , niemals aber PS_2 .

Nachdem eine sehr große Zahl derartiger Experimente resultatlos verlaufen war, probierten wir die Darstellung des Disulfides auf anderem Wege, indem wir nämlich nicht mehr von Schwefel und Phosphor selbst ausgingen, sondern Gemenge der Zusammensetzung PS_2 durch Mischen von P_4S_3 , P_4S_7 und P_2S_5 mit einander oder mit Schwefel herstellten und sie bis zur Erreichung des Reaktionsgleichgewichtes erhitzten. Schon die ersten Versuche zeigten uns, daß die beiden Sulfide P_4S_3 und P_2S_5 miteinander unter Bildung eines dritten Stoffes reagieren. Als wir sie im Molekularverhältnis $5P_2S_5 + P_4S_3$ (d. i. $P_{14}S_{28} = PS_2$) in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre auf 310° erwärmten, entstand ein Produkt, welches kein einfaches Gemenge der beiden Komponenten mehr war. Sein Schmelzpunkt lag bei etwa 305° ¹⁾, während P_4S_3 bei ca. 172° , P_2S_5 aber bei ca. 290° schmilzt. Augenscheinlich wies die Schmelzpunktskurve der Mischungen P_4S_3 - P_2S_5 ein Maximum auf, woraus auf die Bildung einer Verbindung geschlossen werden mußte. Da die von uns gefundene, allerdings sehr unscharfe Schmelztemperatur mit dem von den meisten Autoren für P_3S_6 angegebenen Schmelzpunkte (unkorrigiert ca. 298°) genau übereinstimmte, lag die Annahme nahe, daß sich hier dieses Sulfid bildete. Eine ohne besondere Vorsichtsmaßregeln durchgeführte Bestimmung der gesamten Schmelzpunktskurve P_4S_3 - P_2S_5 schien diese Vermutung zu bestätigen. Bei Wiederholung der Schmelzpunktmessungen schwankten die Resultate aber ziemlich stark; zudem hatte das Maximum der Kurve eine so abgeflachte Form, daß ich zweifelhaft wurde, ob es tatsächlich dem Phosphordisulfid entspreche, und mich infolgedessen entschloß, die P_4S_3 - P_2S_5 -Gemische genauer zu studieren.

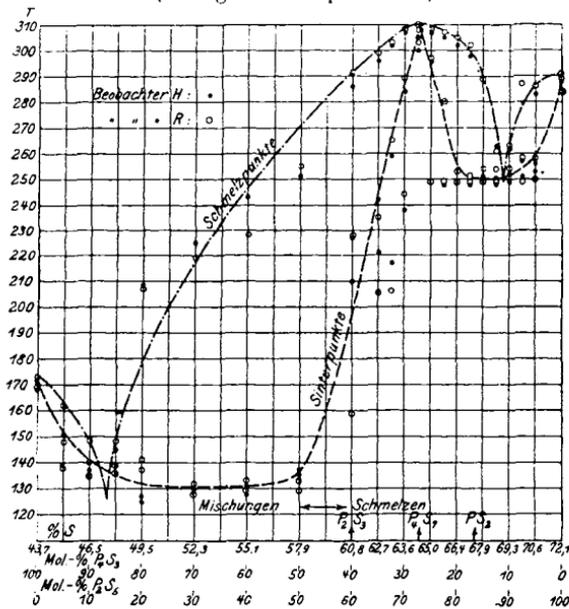
Die sonst bei solchen Aufgaben so nützliche thermische Analyse versagte in diesem Falle; das sehr geringe Wärmeleitvermögen und die große Zähigkeit der Phosphorsulfidschmelzen machten die einwandfreie Beobachtung der Abkühlungskurven unmöglich. Hier leistete nun die in der vorhergehenden Mitteilung besprochene Methode zum Nachweis chemischer Verbindungen zweier Komponenten mittels der Sinterpunktskurve vortreffliche Dienste. Bereits eine oberfläch-

¹⁾ Sämtliche Temperaturen der Schmelzpunkte usw. in dieser Mitteilung sind »korrigiert«.

liche Bestimmung dieser Kurve bewies, daß das Sulfid, welches sich aus P_4S_3 und P_2S_5 bildet, nicht P_3S_6 , sondern das von ihm in der prozentischen Zusammensetzung nur wenig abweichende P_4S_7 ist.

Weil mir daran lag, die Anwendbarkeit des neuen Verfahrens durch ein sorgfältig untersuchtes praktisches Beispiel zu veranschaulichen, haben wir die aus P_4S_3 und P_2S_5 entstehenden Produkte eingehender auf ihr Verhalten beim Sintern und Schmelzen geprüft, als es der unmittelbare Zweck dieser Arbeit gefordert hätte. Für jede Mischung wurden drei, von zwei Beobachtern unabhängig von einander bestimmte Temperaturpunkte ermittelt, nämlich diejenigen des ersten Feuchtwerdens, des Sinterns (deutlichen Zusammensinkens) und des völligen Schmelzens (man vergleiche hierzu die vorhergehende Mitteilung). Die Resultate gehen aus der graphischen Darstellung so deutlich hervor, daß auf ihre zahlenmäßige Wiedergabe verzichtet werden kann¹⁾. Ihrer Besprechung sei noch einiges über die Ausführung der Versuche vorangeschickt.

Schmelzpunkte usw. der Gemenge von P_4S_3 und P_2S_5 .
(Korrigierte Temperaturen.)



Die dabei benutzten Sulfide P_4S_3 und P_2S_5 wurden in möglichster Reinheit hergestellt; über die Methoden soll demnächst besonders be-

¹⁾ Diese wird in den Dissertationen von Herscovici und Rudolph erfolgen.

richtet werden. Vorgreifend sei bemerkt, daß die Reindarstellung der beiden Verbindungen große Schwierigkeiten macht, und daß auch die reinsten Produkte keinen ganz einheitlichen Schmelzpunkt haben.

Die Analyse¹⁾ des von uns verwendeten P_4S_3 führte zu den Werten:

P_4S_3 . Ber. P 56.3, S 43.7.
Gef. » 56.6, 56.3, » 43.9, 43.9, 43.7.

Der Schmelzpunkt war $171-171.5-172.5^\circ$, d. h. das Sulfid wurde bei 171° feucht, sinterte bei 171.5° und war bei 172.5° vollständig geschmolzen. Die Zusammenstellung dieser drei Zahlen, von der auch bei anderen Substanzen im Folgenden Gebrauch gemacht werden soll, gibt ein weit anschaulicheres Bild vom Verhalten und der Reinheit solcher nicht einheitlich schmelzenden Stoffe als der Schmelzpunkt allein.

Das Pentasulfid, welches sich beim Aufbewahren langsam zersetzt, wurde unmittelbar vor der Benutzung aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert. Es lieferte die Analysenzahlen:

P_5S_5 . Ber. P 27.9, S 72.1.
Gef. » 27.9, 27.9, 28.0, » 72.0, 71.9, 71.8.

Schmp. $284-289-291^\circ$ 2).

Die für die Beobachtung der Schmelzpunkte usw. erforderlichen Sulfidgemenge wurden nach Molprozenten der Komponenten hergestellt, und zwar so, daß sich die Zusammensetzung von einer Mischung zur nächsten um 10 oder 5, manchmal auch nur um 2.5 Mol.-Prozent änderte. Je 2 g des einzelnen Gemenges wurden im Reagensglas unter Überleiten von Kohlendioxyd im 320° warmen³⁾ Metallbad erhitzt, nach dem Erkalten quantitativ vom Glase getrennt, verrieben, sehr gut gemischt und für die Bestimmungen benutzt. Nur so konnten

¹⁾ Die Phosphorbestimmung wurde nach B. Schmitz (vergl. Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie, 1907) ausgeführt, nachdem die Substanzen mit Salpetersäure im Schießrohr zersetzt waren. Bei den Schwefelbestimmungen geschah die Fällung der bei der Oxydation gebildeten Schwefelsäure durch ganz langsamen Zusatz der Bariumchloridlösung. Leider sind beide analytischen Methoden so wenig genau, daß eine Entscheidung über die absolute Reinheit der Phosphorsulfide durch die Analyse nicht zu treffen ist; sie muß mittels physikalischer Verfahren (Bestimmung des Schmelzpunktes, der Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff u. dergl.) geschehen.

²⁾ Das ist der Schmelzpunkt des reinsten Sulfides, welches wir darstellen konnten. Offenbar erleidet das Sulfid beim Schmelzen eine teilweise Zersetzung.

³⁾ Bei 320° erfolgt eine schnelle Einstellung des Reaktionsgleichgewichts, welches auch höhere Temperaturen nicht mehr wesentlich ändern.

wir sicher sein, daß die bei der Ermittlung der Schmelzpunkte verwendeten Proben wirklich eine gleichmäßige und der Berechnung entsprechende Zusammensetzung hatten, wovon wir uns auch gelegentlich durch Analysen überzeugten. Versäumt man es, der beim Erstarren der meisten Schmelzen eintretenden Entmischung Rechnung zu tragen, so kann man bei der Schmelzpunktsbestimmung die verkehrtesten Resultate erhalten; beispielsweise, wenn man dazu einen Teil der Masse benutzt, ohne diese zuvor ganz und gar durchgemischt zu haben. Es ist auch nicht zu empfehlen, das erste Zusammenschmelzen der Komponenten in dem zur Schmelzpunktsbestimmung dienenden Röhrchen selbst vorzunehmen.

Die Schmelzen, deren Gesamtschwefelgehalt weniger als ca. 60 % betrug, erstarrten auch nach monatelangem Stehen bei Zimmertemperatur nicht vollständig, so daß sie für die Beobachtung der Schmelztemperaturen nicht zu gebrauchen waren. Diese mußten infolgedessen bei den Mischungen von 0—60 Mol.-Prozent P_4S_3 an mechanischen Gemengen von P_4S_3 und P_2S_3 bestimmt werden. Es ist zweifelhaft, ob die so gefundenen Zahlen durchaus zuverlässig sind; jedoch kommt es gerade auf dieses Stück der Kurven am wenigsten an.

Als Heizflüssigkeit diente bei den Bestimmungen der Sinter- und Schmelzpunkte, wie üblich, konzentrierte Schwefelsäure, die so allmählich erhitzt wurde, daß ihre durch Rühren ausgeglichene Temperatur in der Nähe der zu beobachtenden Punkte erst innerhalb mehrerer Minuten um einen Grad stieg. Sie befand sich in einem Jena-Rundkolben, dessen nur 7 cm langer Hals durch einen das Thermometer und den Rührer tragenden Bleistopfen verschlossen war. Die Substanzen wurden in dünnwandige, 2—3 mm weite, mit der Wasserluftpumpe evakuierte Glasröhrchen eingeschmolzen; diese waren so kurz, daß sie sich bei der Bestimmung ganz in der Schwefelsäure befanden. So ließ sich eine teilweise Sublimation der bei ihrem Schmelzpunkt schon ziemlich flüchtigen Sulfide vermeiden. Die scharfe Beobachtung, besonders der Temperaturen, bei welchen die ersten Anteil schmolzen, erleichterte ein seitlich vor dem Kölbchen stehender, gegen den Beobachter abgeblendeter Auerbrenner. Die Zahlen der verschiedenen Bestimmungen wichen verhältnismäßig wenig von einander ab. Die Differenzen dürften sich zumeist durch die trotz aller Vorsicht nicht ganz zu vermeidenden Unterschiede in der Zusammensetzung der — für jeden Versuch neu hergestellten — Schmelzen erklären; sie sind nur bei den Verflüssigungs- und Sinterpunkten in der Nähe der Kurvenmaxima etwas beträchtlicher.

Die graphische Darstellung zeigt, wie der Verlauf der Sinterpunktskurve eindeutig die Entstehung der Verbindung P_4S_7 beweist.

Nun, da die Bestimmungen mit der verbesserten Apparatur ausgeführt waren, ließ auch die Schmelzpunktskurve das bei der Schmelzzusammensetzung P_4S_7 liegende Maximum gut erkennen, was bei den früheren, mit dem sonst üblichen Apparat vorgenommenen Versuchen nicht möglich gewesen war. Das Maximum entspricht der Temperatur 310° , während das Eutektikum P_4S_3 - P_4S_7 mit etwa 47.5 % Schwefel bei ca. 127° , dasjenige P_4S_7 - P_2S_5 mit etwa 69 % Schwefel bei 248° schmilzt. Der Gang der Schmelzpunktskurve bestätigt die schon durch die unscharfen Schmelzpunkte gekennzeichnete Tatsache, daß sich alle drei Sulfide, P_4S_7 und P_2S_5 stärker als P_4S_3 , bei ihren Schmelzpunkten partiell zersetzen.

Übrigens deutet auch die Färbung der verschiedenen geschmolzenen Gemenge an, was sie enthalten. Da die Schmelzen des P_4S_3 bräunlichgelb, die des P_2S_5 rotbraun, diejenigen des P_4S_7 blaßgelb sind, wird die Farbe um so heller, je mehr sich die Mischungen von beiden Seiten dem Sulfide P_4S_7 nähern.

Wie man sieht, ist die Reaktion zwischen P_4S_3 und P_2S_5 ein bequemes Mittel, P_4S_7 darzustellen. Die dadurch zu erhaltende, schon fast einheitliche Substanz kann durch Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff noch gereinigt werden. Nach einmaligem Umkrystallisieren hatte das Sulfid den Schmp. 305 — 308 — 310° , der sich bei Wiederholung der Behandlung nicht mehr änderte. Die Analyse ergab die Zahlen:

P_4S_7 . Ber. P 35.6, S 64.4.
Gef. » 35.8, » 64.3.

P_4S_7 bildet sich auch beim Erwärmen einer Schwefelkohlenstofflösung von P_4S_3 und P_2S_5 auf Temperaturen über 100° ; bei gewöhnlicher Temperatur entsteht es dagegen nicht in nachweisbarer Menge.

Da die Löslichkeiten der drei Sulfide in Schwefelkohlenstoff bei Zimmertemperatur

für P_4S_3 etwa 1:1.3,
» P_4S_7 » 1:3500,
» P_2S_5 » 1:450,

sind, ist P_4S_7 viel leichter von P_4S_3 als von P_2S_5 zu trennen; man verwendet daher für seine praktische Gewinnung zweckmäßig etwas mehr P_4S_3 als berechnet ist, nimmt z. B. nur 2.57 Gewichtsteile P_2S_5 auf 1 Teil P_4S_3 (statt der berechneten 2.69 Teile).

Natürlich muß man dieselben Kurven wie mit den Gemengen von P_4S_3 und P_2S_5 auch bekommen, wenn man einerseits P_4S_3 mit P_4S_7 und andererseits P_4S_7 mit P_2S_5 zusammenschmilzt und die Produkte nach dem Erkalten untersucht. Das ist der Fall, wie die folgende

Zusammenstellung der so erhaltenen mit den früher beobachteten Schmelzpunkten zeigt ¹⁾:

S-Gehalt ²⁾ %	Schmelzpunkte der Mischungen von	
	$P_4S_7 + P_2S_5$	$P_4S_3 + P_2S_5$
69.3	249 - 254.5 - 263°	249 - 252 - 262°
67.9	249 - 251.5 - 286°	249 - 251 - 289°
66.4	248 - 253.5 - 304°	249 - 255 - 305°
65.0	259 - 300 - 308°	249 - 296 - 307°
63.2	$P_4S_3 + P_4S_7$ 249 - 285 - 306°	241 - 287 - 307°

Es erschien von Interesse, die Untersuchung auch auf die Phosphor-Schwefel-Gemische anderer Komponenten auszudehnen und die Frage zu beantworten, ob alle Gemenge verschiedener Sulfide, welche gleiche prozentische Zusammensetzung haben, stets identisch sind oder nicht. Nach den von uns darüber angestellten Versuchen muß diese Frage bejaht werden. Sobald man reine Ausgangsmaterialien bei ca. 300° zusammenschmilzt, so daß man auch wirklich bestimmte Gemische erhält, sind die Produkte mit gleichem Schwefelgehalt dieselben. Als Ausgangssubstanzen kommen dabei in erster Linie die Sulfide P_4S_3 , P_4S_7 , P_2S_5 und Schwefel in Betracht, während der in der roten Form anzuwendende Phosphor durch seine geringere Reinheit leicht fehlerhafte Resultate veranlassen kann.

Zwei Beispiele seien hier angeführt:

Wir stellten aus Schwefel und P_4S_3 bei 310° Schmelzen von den Bruttozusammensetzungen P_4S_7 , PS_2 und P_2S_5 dar; die Produkte wiesen die folgenden Schmelzpunkte auf, denen die früher an den entsprechenden Mischungen aus $P_4S_3 + P_2S_5$ beobachteten an die Seite gestellt sind:

	aus $P_4S_3 + S$	aus $P_4S_3 + P_2S_5$
P_4S_7	303 - 307 - 310°	305 - 309 - 310°
PS_2	248 - 254 - 301°	249 - 251 - 298°
P_2S_5	268 - 280 - 288°	284 - 288 - 290°

Ferner schmolzen wir Phosphor, P_4S_3 , P_4S_7 und P_2S_5 mit Schwefel zur Bruttoformel PS_6 zusammen; die Schmelzpunkte lagen ³⁾ für die Substanzen

¹⁾ Die Schmelzen mit weniger als 63 % Schwefel erstarrten wieder nicht und sind daher nicht berücksichtigt.

²⁾ Die Werte entsprechen den für die Schmelzpunktkurven der Zeichnung benutzten Mischungen.

³⁾ Die Beobachtung ist durch die dunkle Farbe der Schmelzen sehr erschwert.

- aus P + S bei 150—191—ca. 280°.
 » P_4S_3 + S » 149—192— » 280°,
 » P_4S_7 + S » 142—179— » 280°,
 » P_2S_5 + S » 145—181— » 280°.

Wenn auch die für die Sinterpunkte beobachteten Temperaturen gelegentlich größere Abweichungen zeigen, was schon durch sehr kleine Verschiedenheiten in der Zusammensetzung der Massen verursacht wird, so bestätigen die Zahlen im ganzen doch die oben ausgesprochene Ansicht. Augenscheinlich gehen die verschiedenen Phosphorsulfide bei der von uns gewählten Versuchstemperatur von ca. 300° mit größter Leichtigkeit wechselseitig in einander über, so daß das Gleichgewicht in den Mischungen gar nicht mehr von den Ausgangsmaterialien, sondern nur von dem Prozentgehalt an Phosphor und Schwefel abhängt. Wenn das richtig ist, muß man die gleichen Produkte erhalten, indem man unmittelbar von Phosphor und Schwefel ausgeht. Wie schon angedeutet wurde, bereitete es wegen der Verunreinigungen des roten Phosphors einige Schwierigkeiten, dabei genau die beabsichtigte Zusammensetzung einer Mischung zu treffen. Diese Schwierigkeiten werden um so geringer, je weniger Phosphor zu der betreffenden Schmelze verwendet wird, so daß z. B., wie die letzte Zahlenreihe zeigt, das aus P und S hergestellte PS_6 den anderen in seinem Schmelzpunkt vollkommen gleicht. Daß die Abweichungen bei phosphorreichen Substanzen größer sind, geht aus der nachstehenden kleinen Tabelle hervor. In ihrer ersten Vertikalreihe stehen die Bruttoformeln, zu welchen Phosphor und Schwefel bei 310° zusammengeschmolzen sind; in der zweiten die Schmelzpunkte der so dargestellten Massen; in der dritten die Schmelzpunkte, welche wir früher für die P_4S_3 - P_2S_5 -Gemenge derselben Zusammensetzung fanden; in der letzten endlich die ebenfalls an Phosphor-Schwefel-Mischungen beobachteten Schmelzpunkte, die Giran in seiner mehrfach erwähnten Arbeit angibt.

Zusammensetzung	Schmelzpunkt der Mischung P + S	Schmelzpunkt des betreffenden P_4S_3 - P_2S_5 -Gemisches	Girans Zahlen (unkorr.)
	o	o	o
P_4S_3	135 — 143—158	171—171.5—172.5	167
P_2S_3	222.5—235—291	185—228 —288	296
P_4S_7	294 —301—308	305—309 —310	290
PS_2	249 —256—294	249—251 —298	260
P_2S_5	274.5—280—285	284—288 —290	270
PS_6	147 —186—ca.280	—	316

Es ist zu bemerken, daß die Mischungen für P_4S_3 und P_2S_3 bei der Herstellung nur auf 200° erhitzt waren, weil sie, zuvor auf 300°

erwärmt, in der Kälte nicht mehr fest wurden. Die Zahlen beweisen trotz ihrer Ungenauigkeit, daß auch aus den Elementen selbst die gleichen Substanzen entstehen wie aus $P_4S_3 + P_2S_5$, im besonderen, daß sich daraus P_4S_7 und P_2S_5 , aber keine einheitlichen Verbindungen P_2S_3 , PS_2 und PS_6 bilden. Damit ist die Unrichtigkeit der Giran'schen Angaben dargetan. Sie erklärt sich vielleicht dadurch, daß Giran alle Schmelzen von Phosphor und Schwefel bei einer zu niedrigen Temperatur, nämlich 200° , herstellte. Als wir z. B. das nach seiner Vorschrift bei 200° gewonnene P_4S_7 dann höher erwärmten, trat bei ca. 270° noch einmal eine deutliche Reaktion ein. Vorbedingung für das Gelingen dieser Bestimmungen ist es natürlich, daß die Mischungen bis zur Erreichung des Gleichgewichts erhitzt werden; dazu sind mindestens 300° erforderlich. Die Vorgänge, welche sich bei niedrigen Temperaturen zwischen Phosphor, Schwefel und ihren Verbindungen abspielen, verlangen ein besonderes, sicherlich mühevollcs Studium. Darauf beabsichtige ich, wenigstens für einige Sonderfälle, später zurückzukommen. Daß in diesem Temperaturgebiet Zwischenreaktionen auftreten, wird schon durch die quantitativ verlaufende Bildung des P_4S_7 aus P_4S_3 und P_2S_5 angedeutet. Die einfachste Gleichung für diese Einwirkung lautet:



sehr wahrscheinlich ist es wohl nicht, daß die Reaktion in Wirklichkeit unmittelbar so erfolgt.

Für die Existenz eines Phosphordisulfids haben unsere besprochenen Untersuchungen nicht den geringsten Anhalt geliefert. Alle Schmelzpunktsbestimmungen sprechen dagegen, daß sich eine derartige Verbindung unter den von uns — und den früheren Autoren — eingehaltenen Bedingungen bildet. Trotzdem haben wir noch weitere Versuche zur Entscheidung der Frage angestellt und Substanzen der Bruttozusammensetzung PS_2 , die auf verschiedene Weise gewonnen waren, mit anderen Mitteln als bisher geprüft. Als wir ein solches Produkt aus Schwefelkohlenstoff mehrfach umkrystallisierten, näherte sich seine Zusammensetzung immer mehr der Formel P_4S_7 . Nach vier Krystallisationen bestand es aus fast reinem P_4S_7 :

P_4S_7 . Ber. P 35.6, S 64.4.

Gef. » 35.2, » 64.1.

PS_2 . Ber. » 32.6, » 67.4.

Auch durch vorsichtige fraktionierte Destillation im absoluten Vakuum ließ sich aus dem ursprünglichen Material unreines P_4S_7 isolieren; wenn alles oder doch der größte Teil verflüchtigt wurde, hatte das Destillat natürlich ungefähr die Zusammensetzung PS_2 . Eine nach der Methode von V. Meyer, wie früher bei den Sulfiden P_4S_3 , P_4S_7

und P_2S_5 ¹⁾ vorgenommene Dampfdichtebestimmung ergab für das nicht zerlegte Produkt die Molekulargröße 370, die gut zu einem an P_4S_7 reichen Gemenge, schlecht zur Formel P_3S_6 paßt (berechnet ist für P_4S_7 348, für P_3S_6 285)²⁾.

Nach allen diesen Ergebnissen muß das P_3S_6 aus der Reihe der bekannten einheitlichen Phosphorschwefelverbindungen gestrichen werden. Es wäre aber immerhin noch möglich, daß eine aus anderen Sulfiden bestehende Doppelverbindung von der empirischen Zusammensetzung PS_2 , z. B. P_4S_7 , P_2S_5 (= P_6S_{12}) existierte. Auch das haben wir untersucht. Wir erhitzten 0.353 g P_4S_7 und 0.262 g P_2S_5 ³⁾ mit 20 g Schwefelkohlenstoff, dem besten Lösungsmittel für die Sulfide, in einem mit Filtriervorrichtung versehenen Schießrohr mehrere Stunden auf 160°, wobei sich, wie wir später fanden, alles löste, filtrierten die Flüssigkeit und ließen sie sehr langsam erkalten. Außer einer größeren Menge am Boden des Rohres liegender, nicht durchsichtiger, schlecht ausgebildeter Krystalle schieden sich an den Wandungen auch eine Anzahl klarer schöner Prismen ab. Letztere erwiesen sich als reines P_4S_7 (Schmp. 304—308—310°; früher hatten wir für P_4S_7 305—308—310° gefunden); erstere schmolzen bei 254—259—302°, d. h. so, wie es von einer P_4S_7 - P_2S_5 -Mischung von der ungefähren Bruttozusammensetzung PS_2 zu erwarten war.

Die undankbare Aufgabe, die Nichtexistenz einer in der Literatur beschriebenen Verbindung zu beweisen, darf erst dann als ganz gelöst gelten, wenn gezeigt werden kann, wie die älteren irrtümlichen Angaben zu erklären sind. In diesem Falle ist das nicht schwer.

Die früheren Autoren, welche das PS_2 , bzw. P_3S_6 , beschrieben, haben immer dieser Formel entsprechende Gemische von P_4S_7 und P_2S_5 unter den Händen gehabt. Wenn sie die Rohprodukte zu reinigen versuchten, so taten sie es durch Destillation oder Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff. Beim einmaligen Destillieren ändert sich aber die Zusammensetzung des Materials kaum, da die Siedepunkte von P_4S_7 und P_2S_5 nahe bei einander liegen. Auch beim Umkrystallisieren aus wenig Schwefelkohlenstoff bekommt man wegen der sehr

¹⁾ Diese Berichte **41**, 657 [1908].

²⁾ Ramme schloß, wie oben erwähnt worden ist, aus den von ihm gefundenen Molekulargewicht 277 auf die Formel P_3S_6 . Mai erhielt dagegen Ann. d. Chem. **265**, 196 [1891]), allerdings mit einem sehr unreinen Material, den Wert 354.

³⁾ Diese Mengen stehen fast genau im Verhältnis der beiden Molekulargewichte (348 und 222); durch die kleinen Zuschläge, um welche sie sich von diesen unterscheiden, ist der Löslichkeit der Sulfide in der angewandten Menge Schwefelkohlenstoff Rechnung getragen.

geringen Löslichkeit der Sulfide (1 : 450 beim P_2S_5 ; 1 : 3500 beim P_4S_7) ein Gemisch von der ungefähren mittleren Zusammensetzung PS_2 zurück. Darum sagt Seidel von den neu gefundenen Krystallen des » PS_2 «, sie seien bald hell (P_4S_7 !), bald stärker gelb (P_2S_5 !) gefärbt. Die Mischung muß, wie er es angab, zum größten Teil bei ca. 250° schmelzen. — Nimmt man das Umkrystallisieren oft genug vor, so erhält man schließlich P_4S_7 ; deshalb beobachtete Ramme, der es sechsmal wiederholte, ein allmähliches Ansteigen des Schmelzpunktes von ca. 250° bis auf ca. 300° (den Schmelzpunkt des P_4S_7). Zur Dampfdichtebestimmung hat Ramme wohl, wie nach ihm Helff, das nicht umkrystallisierte Produkt benutzt und darum ein Molekulargewicht zwischen denjenigen des P_4S_7 und des P_2S_5 gefunden¹⁾, so daß er daraus die Formel P_3S_6 ableiten konnte. Mai, der sein Material durch fraktionierte Destillation reinigte, erhielt auf P_4S_7 stimmende Werte.

Nun ist auch verständlich, daß Seidel, Rebs, Mai und v. Recklinghausen bei ihren Analysen des Phosphordisulfids häufig zu so wenig befriedigenden Zahlen kamen.

Alles stimmt also dahin zusammen, daß die früher für PS_2 (P_3S_6) gehaltenen Substanzen stets Gemenge von P_4S_7 und P_2S_5 waren.

305. Herman Decker und Walter Kropf: Über eine neue Synthese von Dihydro-isochinolin-Derivaten.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. Mai 1909, mitget. in der Sitzung von Hrn. R. Pschorr.)

A. Bischler und B. Napieralski²⁾ haben gezeigt, daß die Acylderivate des ω -Phenyläthylamins unter dem Einfluß wasserabspaltender Mittel eine Kondensation zu den in 1-Stellung substituierten 3,4-Dihydroisochinolin-Derivaten erleiden. Dieser Synthese kommt eine außerordentliche Wichtigkeit zu. Denn die durch sie zugänglichen Verbindungen stehen in nächster Beziehung zu den meisten in ihrer Konstitution aufgeklärten Opium-Alkaloiden, sowie anderen natürlichen Alkaloiden (wie Berberin, Hydrastin usw.) und wahrscheinlich auch zu vielen Alkaloiden von noch nicht festgestellter Struktur. So läßt sich auf diesem Wege ein weites Gebiet erschließen, das bisher nur

¹⁾ Doch gibt auch reines P_4S_7 bei höheren Temperaturen ähnliche Werte, da sein Dampf dann zerfällt (vergl. diese Berichte 41, 369 [1908]).

²⁾ Diese Berichte 26, 1903 [1893].