

Antimons auf dem Wasserbade in seiner salzsauren Lösung bei gleichzeitiger Gegenwart von Hydrazinsalzen, weil alsdann das Metall nur in der Form des Chlorürs vorliegt; weiterhin die Wägung des Quecksilbersulfids ohne vorherige Schwefelkohlenstoff-Behandlung im obigen Tiegel und endlich die vorteilhafte Fällung des Zinns mit Ammoniak und Wasserstoffsperoxyd bei Vorhandensein einer reichlichen Menge von Ammoniumnitrat, sowie die sehr bequeme Ausscheidung des Silbers in natronalkalischer Lösung durch Hydrazinsulfat, nachheriger unmittelbarer Veraschung des noch feuchten Niederschlags samt Filter und Wägung als metallisches Silber, welche Silberbestimmungsmethode wir der Ausfällung als Chlorid entschieden vorziehen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium, April 1910.

193. Alfred Stock: Zur Kenntnis der Schwefelphosphorverbindungen.

7. Mitteilung¹⁾: Über das sog. Phosphorpentasulfid, $P_4S_{10}(P_2S_5)$.

[Experimentell bearbeitet von Berla Herscovici.]

(Eingegangen am 4. April 1910.)

Auch das sog. Phosphorpentasulfid, obwohl seit nahezu 70 Jahren bekannt, ist bis jetzt, wie die von den verschiedenen Autoren für seinen Schmelzpunkt angegebenen Zahlen beweisen, noch niemals wirklich rein dargestellt worden. Berzelius, sein Entdecker, gewann es (1842) durch die explosionsartig verlaufende Reaktion zwischen farblosem Phosphor und Schwefel bei 100°, Kekulé (1854) durch Erwärmen von rotem Phosphor und Schwefel in einer Kohlendioxydatmosphäre, Ramme (1879) durch Erhitzen einer Schwefelkohlenstofflösung von Phosphor und Schwefel auf 210°, Dervin (1884) aus P_4S_3 und S, Isambert (1886) durch Belichten einer Lösung der letztgenannten beiden Stoffe in Schwefelkohlenstoff, Stock und v. Schönthan (1905) endlich aus einer mit etwas Jod versetzten Lösung von Phosphor und Schwefel in Schwefelkohlenstoff bei 120°.

Für die Reinigung der Rohprodukte hat man meist nach dem Vorgang von V. und C. Meyer (1879) die fraktionierte Destillation

¹⁾ Vergl. die vorigen Mitteilungen über P_4S_3 und P_4S_7 (diese Berichte 48, 150 und 414 [1910]), auf welche hier, was Arbeitsmethoden, Apparate und Reinigung der Ausgangsmaterialien betrifft, verwiesen sei.

angewendet¹⁾. Die genaue Beobachtung der Schmelzkonstanten, auch bei diesem Sulfid das brauchbarste Kriterium für die Reinheit, zeigte, daß die Reindarstellung des P_4S_{10} viel schwieriger ist, als man bisher annahm. Um eine dafür geeignete Methode auszuarbeiten, stellten wir wieder zunächst eine ganze Reihe von Versuchen an, deren Bedingungen in systematischer Weise gegeneinander verändert wurden. Hier seien nur ihre Resultate kurz wiedergegeben.

Wir benutzten das Kekulé'sche Verfahren, Erhitzen von rotem Phosphor mit Schwefel, welches sich wegen seiner Einfachheit für die Gewinnung größerer Sulfidmengen besonders empfiehlt. Die besten Ergebnisse werden erhalten, wenn man die Mengen der beiden Elemente fast genau der Formel P_2S_5 entsprechend wählt, das Reaktionsgemisch unter Druck auf Rotglut erwärmt und das Rohsulfid wiederholt aus siedendem Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert. Ein größerer, etwa 10 % übersteigender Überschuß an Schwefel erwies sich als durchaus ungünstig; offenbar ist das P_4S_{10} noch nicht das schwefelreichste Phosphorsulfid. Als wir Phosphor mit der fünffachen Menge Schwefel (d. i. etwa P : 5S) auf ca. 700° erhitzen, entstand ein Produkt, welches beim Abkühlen zu einer glasähnlichen Masse von Bernsteinfarbe erstarrte, erst nach mehreren Tagen undurchsichtig wurde und an Schwefelkohlenstoff fast nichts abgab.

Vorschrift für die Darstellung des P_4S_{10} : Man mengt 100 Teile mit Natronlauge gereinigten roten Phosphor innig mit 260 Teilen Schwefel (2P auf 5S mit ca. 1 % Überschuß an Schwefel), bringt die Mischung, genau wie es bei der Darstellung des P_4S_3 beschrieben wurde²⁾, in Portionen von 30–40 g zur Reaktion und erhitzt sie bis zum Destillieren. Das erkaltete Produkt wird grob zerkleinert und in Röhren aus Jenaer Glas gebracht. Man evakuiert diese mit der Wasserluftpumpe, schmilzt sie zu und erwärmt sie, mit Sand umgeben, in verschraubten Eisenrohren einige Stunden lang auf etwa 700°. Die Glasrohre werden nach dem Erkalten zerschlagen, ihr Inhalt wird gepulvert und im Extraktionsapparat aus siedendem Schwefelkohlenstoff (ca. 300 ccm auf 50 g Sulfid) unkrystallisiert. Das ausfallende Sulfid krystallisiert man noch zweimal in derselben Art aus Schwefelkohlenstoff um und trocknet die hellgelben Krystalle dann bei 100° im Wasserstoffstrom. Unterläßt man das Erhitzen des Rohprodukts unter Druck, so ist das Umkrystallisieren öfter zu wiederholen, ehe ein reines Präparat erzielt wird. Die Ausbeute beträgt etwa 60 % des Ausgangsmaterials.

Die Schmelzkonstanten des reinen Sulfids sind 286–288–290°³⁾; bei dem nur einmal umkrystallisierten Material sind sie etwa

¹⁾ Vergl. z. B. die Vorschrift von H. Biltz und W. Biltz in »Übungsbeispiele aus der unorganischen Experimentalchemie«, 1907, S. 78.

²⁾ 5. Mitteilung, diese Berichte **43**, 153 [1910].

³⁾ In der Literatur finden sich dafür die (unkorrigierten) Werte 274–276°.

276—278—284°, bei dem zweimal krystallisierten 280—284—289°
Die Schmelzen sind rotbraun gefärbt.

P_4S_{10} . Ber. P 27.92, S 72.08.
Gef. » 27.9, 27.9, » 72.1, 72.0.

Das unscharfe Schmelzen der Krystalle erklärt sich, wie bei den anderen Phosphorsulfiden, dadurch, daß sie bei höherer Temperatur eine teilweise Zersetzung erleiden. Weiteres Krystallisieren aus Schwefelkohlenstoff ändert ihre Eigenschaften nicht; ein zehnmal umkrystallisiertes Sulfid schmolz ebenfalls bei 286—288—290°. P_4S_{10} zersetzt sich auch schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr merklich; ein drei Monate im evakuierten Rohr aufgehobenes Produkt zeigte die Schmelzkonstanten 281—283—290°. Längere Zeit aufbewahrte Präparate müssen also vor der Verwendung einige Male umkrystallisiert werden.

Den Siedepunkt [nach Hittorf (1865) 530°, Goldschmidt (1882) 519° bei 734 mm, Isambert (1886) 520°, Mai (1891) 332—340° bei 11 mm, v. Recklinghausen (1893) 524°] fanden wir zu 513—515° bei 760 mm. Die Schmelzkonstanten des wieder abgekühlten Produkts waren 275—279—285°, ein Beweis dafür, daß es sich bei der hohen Temperatur erheblich zersetzt hatte. Die Dichte beträgt 2.09 bei 17°. Die Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff ist 1:450 bei Zimmertemperatur, 1:550 bei 0°, 1:1200 bei —20°.

Die Löslichkeit in siedendem Schwefelkohlenstoff wurde früher¹⁾ zu ca. 1:200 bestimmt, ihre genaue Feststellung macht wegen der allmählich fortschreitenden Zersetzung des Sulfids Schwierigkeiten. Kühlt man eine Schwefelkohlenstofflösung, die durch längeres Sieden bei Gegenwart überschüssigen Sulfids erhalten ist, auf Zimmertemperatur ab, so bleibt mehr Substanz gelöst, als der oben angeführten Löslichkeit des P_4S_{10} entspricht. Wir fanden z. B. die so nach 12-stündigem Kochen ermittelte Löslichkeit zu 1:220, bei 0° zu 1:270, bei —20° zu 1:350. Die beim Abkühlen der heißen Lösung ausfallenden Krystalle zeigten die Schmelzkonstanten des reinen P_4S_{10} , das beim Eindampfen der Lösung hinterbleibende Sulfid schmolz dagegen bei 261—270—282°.

Frisch dargestellte Krystalle sind fast geruchlos; beim Liegen an freier Luft entwickeln sie allmählich Schwefelwasserstoff. Wasser greift sie bei gewöhnlicher Temperatur langsam, in der Hitze schneller an. Natronlauge löst sie in der Wärme ziemlich leicht, in der Kälte langsam auf.

¹⁾ Stock und Thiel, diese Berichte 38, 2727 [1905].

Die Frage, welche Formel dem sogenannten Phosphorpentasulfid zukommt, ist nicht so einfach zu beantworten, wie bei den anderen Phosphorsulfiden. Anhaltspunkte für seine Molekulargröße geben die Bestimmungen seiner Dampfdichte und der Siedepunkte seiner Lösungen in Schwefelkohlenstoff. Nach der letzteren Methode fand ich gemeinsam mit K. Thiel¹⁾ das Molekulargewicht etwa doppelt so groß (482, 449, 491), wie es die Formel P_2S_5 verlangt (222). Ich habe die Messungen in derselben Weise wie früher noch einmal mit W. Scharfenberg wiederholt²⁾ und bei den vollkommen einwandfrei verlaufenen Bestimmungen die Zahlen 415, 438, 436 erhalten. Zweifellos also hat das sogenannte Phosphorpentasulfid in Schwefelkohlenstofflösung das der Formel P_4S_{10} zukommende Molekulargewicht. Es ist danach, weil eine besondere assoziierende Wirkung des Schwefelkohlenstoffes auf darin gelöste Substanzen noch in keinem Falle festgestellt worden ist, äußerst wahrscheinlich, daß auch das feste Sulfid als P_4S_{10} (Tetraphosphordekasulfid) aufgefaßt werden muß. Allerdings fanden V. und C. Meyer³⁾ die Dampfdichte des sogenannten Phosphorpentasulfides bei Dunkelrotglut fast genau der Formel P_2S_5 entsprechend (7.63 und 7.67; ber. 7.67); in früheren Mitteilungen⁴⁾ habe ich aber gezeigt, daß die Dampfdichte dieses Sulfides außerordentlich von der Temperatur abhängt. Die aus den Dampfdichten berechneten Molekulargewichte sind:

bei 600°	650°	700°	750°	800°	850°	900° und darüber
208	196	185	161	144	141	ca. 135

statt des für P_2S_5 berechneten Wertes 222. Die Änderung der Zahlen mit der Temperatur spricht, wie die graphische Darstellung besonders deutlich erkennen läßt (vergl. diese Berichte **41**, 369 [1908]), dafür, daß die Dampfdichte bei Temperaturen unter 600° über die für P_2S_5 berechnete hinausgeht, daß also auch der Dampf des sogenannten Phosphorpentasulfides größere Moleküle, wohl von der Formel P_4S_{10} , enthält. Leider sind Dampfdichtebestimmungen nach den üblichen Methoden bei niedrigeren Temperaturen als 600° nicht mehr auszuführen⁵⁾. Bei 600° entspricht die Dampfdichte etwa der Formel

¹⁾ Diese Berichte **38**, 2727 [1905].

²⁾ Vergl. Scharfenberg, Inauguraldissertation, Berlin 1906, S. 28 u. 29.

³⁾ Diese Berichte **12**, 609 [1879].

⁴⁾ Mit Scharfenberg, diese Berichte **41**, 561 [1908] und mit v. Bezold, diese Berichte **41**, 659 [1908].

⁵⁾ Möglicherweise werden sich Molekulargewichtsbestimmungen am flüssigen Sulfid (z. B. nach Εὐτρώσ) vornehmen lassen.

P_2S_5 , und darum fanden V. und C. Meyer den Wert, welchen die bis dahin nur aus der prozentischen Zusammensetzung hergeleitete Formel des »Phosphorpentasulfides« verlangte. Daß der Dampf des Sulfides schon bei Temperaturen, welche den Siedepunkt wenig übersteigen, größtenteils zerfallen ist, geht aus den früheren Versuchen über die Destillation des Körpers unter wechselnden Bedingungen¹⁾ hervor. Schlägt man die Dämpfe durch intensive Abkühlung sehr rasch nieder, so kondensiert sich fast kein P_4S_{10} , während es bei langsamerem Destillieren die Hauptmenge des Kondensates ausmacht. Es scheint, als ob die beim Verdampfen des sogenannten Pentasulfides gebildeten Substanzen beim Abkühlen wieder mit großer Geschwindigkeit P_4S_{10} regenerieren. Ob die komplizierten, auffallend leicht in Schwefelkohlenstoff löslichen Sulfidgemische, welche beim schnellen Kondensieren der Dämpfe entstehen, auch ein Sulfid von der Formel P_2S_5 enthalten, konnte früher nicht entschieden werden, da unsere Kenntnisse der übrigen Phosphorsulfide noch so unsicher waren. Nachdem nun wenigstens die drei bekannten Sulfide genauer untersucht sind, wird man an die Lösung dieser Frage mit größerer Aussicht auf Erfolg herangehen können.

Die folgende Tabelle vergleicht die Eigenschaften der drei Phosphorsulfide:

	P_4S_6	P_4S_7	P_4S_{10}
Farbe als feste Substanz	gelb	fast weiß	gelb
Farbe als Schmelze b. 300°	bräunlichgelb	bläßgelb	rotbraun
Dichte bei 17°	2.03	2.19	2.09
Schmelzkonstanten (korr.)	171–171.5–172.5°	305–308–310°	286–288–290°
Siedepunkt bei 760 mm	407–408°	523°	513–515°
Löslichkeit in CS_2 bei 17°	1:1	1:3500	1:450
» » » » 0°	1:3.7	1:20000	1:550
» » » » -20°	1:9	—	1:1200
» in Benzol b. 17°	1:40	—	—
Durch kaltes Wasser .	kaum angegriffen	ziemlich leicht zersetzt	langsam zersetzt
Beim Aufbewahren . .	kaum zersetzt	beständig	deutlich zersetzt

Es ist bemerkenswert, wie das P_4S_7 in allen seinen Eigenschaften und Konstanten aus der durch die Bruttozusammensetzung gegebenen Folge der drei Sulfide herausfällt. Das erleichtert die Trennung der letzteren und damit die Fortsetzung der gesamten

¹⁾ Stock und Thiel, diese Berichte **38**, 2719 [1905], sowie Stock und Scharfenberg, diese Berichte **41**, 558 [1908].

Untersuchung, deren Ziele, soweit sie vorauszusehen sind, die Erforschung der sicherlich noch existierenden anderen Phosphorsulfide, das Studium der bei niedrigen Temperaturen zwischen den verschiedenen Phosphorschwefelverbindungen eintretenden Reaktionen und Versuche zur Aufklärung der Konstitution der einzelnen Sulfide bilden.
Breslau, Technische Hochschule.

194. H. Rupe und J. Bürgin: Die Reduktion des Pulegensäure-Esters.

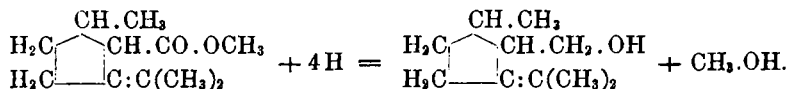
(Eingegangen am 31. März 1910.)

Vor kurzem ¹⁾ wurde mitgeteilt, daß in unserem Laboratorium Versuche angestellt worden sind, einen möglichst stark drehenden optisch aktiven primären Alkohol darzustellen. Unter anderem kamen wir so zu einem Alkohol aus der von Wallach entdeckten Pulegensäure, doch zeigte er leider nur ein sehr geringes Drehungsvermögen. Es seien nachfolgend die Darstellung und die Eigenschaften dieses Körpers beschrieben.

Pulegensäure.

Die Säure wurde im allgemeinen nach der Wallachschen Vorschrift ²⁾ gewonnen. Es wurde nur die Änderung getroffen, daß das möglichst vom Wasser befreite Pulegon-Dibromid tropfenweise zu der kochenden Lösung von Natrium in Methylalkohol gefügt wurde, dann kochte man noch 5 Stunden. Wir erhielten so aus 100 g Pulegon 60.4 g reine Pulegensäure vom Sdp. 144—146° unter 9 mm, dies sind 55 % der Theorie. Der Methylester der Säure wurde nach Wallach und Meyer ³⁾ dargestellt, Sdp. 98—101° unter 10 mm Druck, die Ausbeute läßt viel zu wünschen übrig.

Primärer Alkohol aus Pulegensäureester ⁴⁾.



Eine Lösung von 15.4 g Pulegensäure-Methylester in 55 g absolutem Äthylalkohol wurde ziemlich rasch zu 15 g Natrium-Stückchen, die sich in einem Kolben mit großem Rückflußkühler befanden, zufließen gelassen. Nach

¹⁾ Ann. d. Chem. **369**, 313 [1909].

²⁾ Wallach, Ann. d. Chem. **289**, 337 [1896]; **300**, 259 [1898]; **327**, 125 [1903].

³⁾ Ann. d. Chem. **327**, 126 [1903].

⁴⁾ Die ersten Reduktionsversuche sind schon in unserem Laboratorium von Lichtenhan und Busolt ausgeführt worden.