

## Mitteilungen.

### 452. Fritz Ephraim und Rebecca Stein: Über Thio- phosphate und Thiophosphite.

(Eingegangen am 13. November 1911.)

Tetrathio-phosphate<sup>1)</sup> der Alkalien und Erdalkalien sind, mit Ausnahme der Natriumverbindung<sup>2)</sup>,  $\text{Na}_3\text{PS}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , nicht bekannt<sup>3)</sup>. Ihre Darstellung scheiterte bisher daran, daß sie durch Einwirkung des Lösungswassers eine Art von Hydrolyse erleiden und dabei ihren Schwefelgehalt ganz oder teilweise gegen Sauerstoff eintauschen. Fraglich kann aber der Mechanismus dieser Hydrolyse sein. Es können nämlich entweder die in der Lösung zweifellos vorhandenen Ionen  $\text{PS}_4'''$  dieser Hydrolyse unterworfen sein, oder die undissoziierten Moleküle können sie erleiden. Daß letztere Möglichkeit der Wirklichkeit entspricht, wenigstens in überwiegender Weise, ist deshalb wahrscheinlich, weil gerade die nicht dissoziierenden Thioverbindungen am leichtesten den Schwefel gegen Sauerstoff eintauschen. Während Salze der Thiophosphorsäure mit starken Basen wohl erhältlich sind, lassen sich diejenigen mit schwachen Basen aus wäßriger Lösung nicht gewinnen, ebensowenig wie die freie Säure, die zweifellos nur geringe Ionendissoziation zeigt.

<sup>1)</sup> Verbindungen dieser Art wurden in der Literatur bisher meist als Sulfosalze bezeichnet. Da aber nach der üblichen Nomenklatur unter Sulfosäuren Verbindungen mit der Gruppe  $\text{.SO}_3\text{H}$  verstanden werden, so ist eine Phosphorsäure, deren Sauerstoffatome durch Schwefel ersetzt sind, wohl besser als Thiophosphorsäure zu bezeichnen, wie ja auch üblicher Weise unter Thio-schwefelsäure eine Schwefelsäure verstanden wird, deren Sauerstoff teilweise durch Schwefel ersetzt ist. Einige Schwierigkeit bietet nur die Nomenklatur solcher Phosphorsäuren, deren Sauerstoff nur teilweise durch Schwefel ersetzt ist, wie  $\text{H}_3\text{PSO}_3$  oder  $\text{H}_2\text{PS}_2\text{O}_2$ . Diese früher als Trioxy-monosulfo-phosphorsäure bzw. Dioxy-disulfo-phosphorsäure bezeichneten Verbindungen werden wohl am besten Monothio- und Dithio-phosphorsäure genannt. Ferner empfiehlt es sich in den meisten Fällen, den zweiwertig gebundenen Schwefel auch noch von dem in Form von Sulphydrylgruppen vorhandenen zu unterscheiden, und zwar — dem schon bei anderen Säure-Gruppen und auch in den Berichte-Registern befolgten Gebrauche entsprechend — durch Anwendung der Präfixe Thion- und Thiol-. So ergeben sich vollkommen eindeutige Bezeichnungen wie:  $\text{S:P(OH)}_3$  = Thionphosphorsäure,  $\text{O:P(SH)(OH)}_2$  = Thiol-phosphorsäure,  $\text{O:P(SH)}_2\text{(OH)}$  = Dithiol-phosphorsäure,  $\text{S:P(SH)(OH)}_2$  = Thion-thiol-phosphorsäure usw. Ephraim.

<sup>2)</sup> Glatzel, Z. a. Ch. 44, 65 [1905].

<sup>3)</sup> Der in der Literatur als  $\text{K}_3\text{PS}_4$  beschriebene Körper entspricht zweifellos dieser Zusammensetzung nicht.

Nun wäre es aber nicht einzusehen, weshalb das Ion  $PS_4^{3-}$  widerstandsfähiger gegen die Wasserwirkung sein soll als das ungespaltene Molekül, wenn man nicht die Annahme machen könnte, daß eine Verbindung  $R_3PS_4$  noch in anderer Weise zerfallen kann als in die Ionen. In der Tat zerfallen freie Säuren, wie Thio-arsen- oder Thio-antimonsäure sehr leicht unter Spaltung in Schwefelwasserstoff und Metallsulfid, und es dürfte wohl kein Zweifel sein, daß auch ihre Salze neben der Ionenspaltung eine solche in die beiden Sulfide erleiden, sich also in dieser Beziehung nur graduell von der freien Säure unterscheiden. Wenn nun bei den Thiophosphaten der Zerfall nicht nur in der Ionenrichtung, sondern auch in der »Nebenvaleanzrichtung« vor sich geht, so entsteht hierbei  $P_2S_5$ . Natriumthiophosphat z. B. wird in wäßriger Lösung auch einen Gleichgewichtszustand im Sinne von  $2Na_3PS_4 \rightleftharpoons 3Na_2S + P_2S_5$  besitzen. Phosphorpentasulfid wird aber von Wasser bekanntlich leicht unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung zersetzt, also muß auch das Thiosalz mit Wasser zerfallen, da sich ja die anfangs vielleicht nur geringe Menge Pentasulfid nach der Zersetzung wieder ergänzt.

Wünscht man also die Zersetzung der Thiophosphate zu vermeiden, so muß man danach streben, die Nebenvaleanz-Spaltung einzuschränken, während die Stärke der Ionenspaltung ziemlich gleichgültig ist. Allerdings werden sich beide Spaltungen meist in gleichem Sinne ändern, so daß ein Mittel, das die eine zurückdrängt, auch der anderen hinderlich ist<sup>1)</sup>. Im Sinne des Massenwirkungs-Gesetzes wird man der Spaltung am besten begegnen, wenn man in recht konzentrierter Lösung und bei großem Überschuß des Metallsulfids arbeitet. Auf diesem Wege haben bereits Ephraim und Majler<sup>2)</sup> hoch sulfurierte Phosphate der Erdalkalien darstellen können und die bis dahin noch unbekanntes Trithio-phosphate,  $R_3PS_3O$ , gewonnen. Nunmehr aber arbeiteten wir Methoden aus, nach denen sogar Tetra-thio-phosphate,  $R_3PS_4$ , erhältlich sind und beschrieben z. B. diejenigen des Kaliums, Ammoniums und Bariums. Wir begnügen uns zunächst mit der rein präparativen Beschreibung, ohne vorläufig eine Untersuchung der Gleichgewichte der Lösungen vorgenommen zu haben, die vielleicht über das Verhältnis von Ionen-Spaltung zu Nebenvaleanz-Spaltung Aufschlüsse geben würde.

Bei dieser Gelegenheit haben wir auch die anderen Sulfide des Phosphors,  $P_4S_3$  und  $P_4S_7$ , in gleicher Richtung untersucht. Arbeiten über ihr Verhalten gegen Metallsulfide in wäßriger Lösung liegen

<sup>1)</sup> Wedekind und Paschke (B. 44, 1406 [1911]) haben kürzlich auf den Einfluß der beiden Dissoziationsarten bei der Zerfallsgeschwindigkeit quartärer Ammoniumsalze hingewiesen.

<sup>2)</sup> Ephraim und Majler, B. 43, 285 [1910].

bisher noch nicht vor, ausgenommen eine ganz kurze Bemerkung von Berzelius. Das Resultat dieser Untersuchung war ein recht überraschendes. Aus beiden Phosphorsulfiden ließen sich nämlich mit Natriumsulfid Verbindungen von der Formel  $\text{Na}_3\text{PS}_3$ , aq gewinnen, die allem Anschein nach identisch sind, obwohl der Krystallwassergehalt differiert. Ebenso lieferte Bariumsulfid analoge Umsetzungsprodukte mit  $\text{P}_4\text{S}_3$  und  $\text{P}_4\text{S}_7$ . Die Verbindungen sind bestimmt keine Thiophosphate, denn ihre angesäuerte Lösung besitzt nach dem Fortkochen des Schwefelwasserstoffs starkes Reduktionsvermögen für Permanganat. Aber wir tragen noch Bedenken, sie als Thiophosphite,  $\text{Na}_3\text{PS}_3$  bzw.  $\text{Ba}_3(\text{PS}_3)_2$  anzusprechen. Denn nach der Koordinationslehre soll die phosphorige Säure, also auch die Thiophosphorige Säure, unbedingt zweibasisch sein, während hier bei einer sehr großen Reihe von Darstellungen und aus zwei verschiedenen Ausgangsmaterialien, nämlich aus  $\text{P}_4\text{S}_3$  und aus  $\text{P}_4\text{S}_7$ , stets ein dreibasisches Salz entstand. Allerdings lassen die Esterbildungen aus Salzen niederer Säuren mit Jodmethyl ja gleichfalls Zweifel an der Konstanz der Konstitution dieser Salze, so daß, ehe eine bessere Erklärung gefunden ist, die Annahme tertiärer Thiophosphite wohl gemacht werden darf. Wir wollen versuchen, auf experimentellem Wege weitere Aufklärungen über die Natur dieser Verbindungen zu schaffen. Vorläufig ist es z. B. noch ungewiß, ob die Verbindung  $\text{Na}_3\text{PS}_3$  bei der Darstellung aus  $\text{P}_4\text{S}_3$  das Hauptprodukt bildet oder nur einer Nebenreaktion zu verdanken ist. Es entwickeln sich nämlich bei der Reaktion auch reichliche Mengen von Wasserstoff und Phosphorwasserstoff, und eine einigermaßen quantitative Aufarbeitung der Reaktionsprodukte ist unmöglich, weil zur Vermeidung von Zersetzung große Mengen von Natriumsulfid zuzusetzen sind, die sich dann nicht mehr herauschaffen lassen. Es wurde übrigens bei den Thiophosphiten auch die Bildung eines nur teilweise geschwefelten Salzes konstatiert, nämlich der Verbindung  $\text{Ba}_3(\text{PS}_{5/6}\text{O}_{1/6})_2$ , ganz wie bei den Thiophosphaten.

#### Versuche.

##### A. Thiophosphate.

Kalium-tetrathiophosphat,  $\text{K}_4\text{PS}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

100 g krystallisiertes Kaliumsulfid,  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $5\text{H}_2\text{O}$ , dem von der Darstellung her noch soviel Mutterlauge anhaftete, als durch Absaugen an der Pumpe nicht entfernbar war, wurden in einer Porzellanschale mit 7.5 g Phosphorpentasulfid verrieben und dann auf dem Drahtnetz vorsichtig über freier Flamme erhitzt. Während das Kaliumsulfid in seinem Krystallwasser schmilzt, reagiert es mit dem Schwefelphosphor, der sich ohne wesentliche Gasentwicklung in der

Schmelze auflöst. Noch bevor völliges Schmelzen eingetreten ist, setzt man allmählich 30 ccm Wasser hinzu. Dies begünstigt den Schmelzprozeß und vermag doch wegen der Anwesenheit des schon verflüssigten Kaliumsulfides das Phosphorsulfid nicht mehr unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zu zersetzen. Die angegebene Menge reicht auch gerade hin, das Auskrystallisieren des überschüssigen Kaliumsulfids zu verhindern und das des Thiosalzes zu ermöglichen.

Ist die ganze Masse verflüssigt, so filtriert man durch einen Heißwassertrichter. Schon bei mäßigem Abkühlen erhält man schöne Kryställchen, die unter dem Mikroskop als quadratische Stäbchen erscheinen. Die Ausbeute beträgt nur 0.4 g, die Hauptmenge bleibt in Lösung und ist von dem Kaliumsulfid nicht mehr zu trennen. Auf Auswaschen der Substanz mußte infolge ihrer Zersetzlichkeit durch Wasser verzichtet werden; sie wurde nur auf Ton und zwischen Filtrierpapier abgepreßt.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, die Reaktionen sind natürlich analog denen des Natriumsalzes. Die Krystalle sind an der Luft verhältnismäßig recht haltbar; sie konnten im Exsiccator über Schwefelsäure wochenlang unverändert aufbewahrt werden, nur verloren sie einen Teil des Krystallwassers. Man kann sie auch bei 90° ziemlich unverändert entwässern.

0.6170 g Sbst.: 1.9926 g BaSO<sub>4</sub>, 0.2214 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. — 1.2340 g Sbst.: 1.0846 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

K<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O. Ber. K 39.79, S 43.54, P 10.54.

Gef. » 39.72, » 44.05, » 9.95.

Eine Analyse einer Substanzprobe, die längere Zeit über Schwefelsäure gelegen hatte, ergab durchweg etwas höhere Zahlen, da ungefähr ein Drittel des Krystallwassers entwichen war:

0.1475 g Sbst.: 0.1322 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 1.2898 g Sbst.: 0.4900 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. — 0.0738 g Sbst.: 0.2402 g BaSO<sub>4</sub>.

Gef. K 40.22, S 44.74, P 10.87.

#### Ammonium-tetrathiosphat, (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>.

Unter Kühlung mit Eiswasser sättigt man wäßriges Ammoniak abwechselnd mit Schwefelwasserstoff und mit Ammoniakgas. Ist die Lösung möglichst konzentriert, so setzt man so viel Phosphor-penta-sulfid hinzu, daß die vorhandene Ammoniumsulfid-Menge ungefähr der dreifachen der theoretisch nötigen entspricht. Nunmehr erwärmt man langsam und nur gelinde, wobei leicht Lösung eintritt, filtriert event. einen Rückstand ab und läßt erkalten. Die tief braun gefärbte Lösung beginnt innerhalb einer halben Stunde zu krystallisieren. Es scheiden sich bei Zimmertemperatur zuerst dünne, rhombische Kry-

stallblättchen aus, die starken Glanz besitzen und sehr schön die Farben dünner Blättchen zeigen. Bei weiterem Stehen werden die Krystalle dicker, prismenförmig und haften sehr fest an den Gefäßwänden.

Die Ausbeute ist besser als die des Kaliumsalzes. Der Körper ist sehr luftbeständig: er kann an der Luft getrocknet werden, ohne Ammoniak zu verlieren. ✓

0.3840 g Sbst.: 0.2040 g  $Mg_2P_2O_7$ , 1.6900 g  $BaSO_4$ . — 0.1468 g Sbst.: 20.4 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $H_2SO_4$ .

$(NH_4)_3PS_4$ . Ber.  $NH_3$  23.95, S 60.09, P 14.56.

Gef. » 23.63, » 60.46, » 14.79.

#### Barium-tetrathio-phosphat, $Ba_3(PS_4)_2, aq.$

35 g krystallisiertes Bariumhydroxyd werden in 100 ccm Wasser aufgeschwemmt und bei gelinder Wärme mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Ein Rückstand wird abfiltriert und nach dem Erkalten 10 g feingepulvertes Natriumtetrahiophosphat,  $Na_3PS_4, 8H_2O$ , hinzugesetzt. Dieses verwandelt sich sofort. Es entsteht eine weiße, anfangs käsige Masse, die bald sehr voluminös wird. Um gleichmäßige Umsetzung zu erzielen, wurde andauernd geschüttelt.

Die Verbindung besteht aus feinen, mikroskopischen Nadeln. Sie ist an der Luft nicht so beständig wie die Alkalisalze, sondern färbt sich beim Trocknen auf Ton allmählich von den Rändern aus gelb. Es wurde daher auf völlige Trocknung verzichtet, so daß der für die Analyse berechnete Wassergehalt sich nicht auf völlig trocknes Salz bezieht.

1.4772 g Sbst.: 0.3460 g  $BaSO_4$ ,  $\frac{2}{3}$  des Filtrats: 0.2248 g  $BaSO_4$  (Überschuß an S), 0.0428 g  $Mg_2P_2O_7$ .

$Ba_3(PS_4)_2, 120H_2O$ . Ber. Ba 14.26, S 8.85, P 2.14.

Gef. » 13.78, » 8.42, » 2.00.

#### Strontium-trithio-phosphat, $Sr_3H_6(PS_3O)_4, aq.$

65 g feingepulvertes, krystallisiertes Strontiumhydroxyd wurde in 250 ccm Wasser aufgeschlämmt und in die erwärmte Lösung Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Ungelöstes Strontiumcarbonat wurde abfiltriert, und nach dem Erkalten wurde in einen Teil der Lösung so lange Natriumtetrathio-phosphat eingetragen, als sich dies noch leicht löste. Es trat hier nicht wie beim Bariumsalz sofortige Abscheidung ein. Erst auf Zusatz von Alkohol begann Krystallisation, wobei es gleichgültig war, ob der Alkohol mit Schwefelwasserstoff gesättigt war oder nicht. Das ausfallende weiße Krystallpulver zeigte unter dem Mikroskop vollkommen einheitliche Nadelchen. Seine Eigenschaften waren von denen des Bariumsalzes nicht sehr verschieden, daher wurde gleichfalls auf völlige Trocknung verzichtet.

Die Verbindung gehört zur Klasse der sogenannten Sesquiphosphate, die Filhol und Senderens<sup>1)</sup> entdeckt haben. Die Alkalisalze dieser Gruppe entstehen bekanntlich bei der Krystallisation von Alkalilösungen, die mit Phosphorsäure gegen Lackmus gerade neutralisiert worden sind. Bei den Erdalkalimetallen war ein Repräsentant dieser Sättigungsstufe noch nicht bekannt.

1.3381 g Stbst.: 0.3906 g  $\text{SrSO}_4$ . —  $\frac{2}{5}$  des Filtrats: 0.6480 g  $\text{BaSO}_4$  (Überschuß an S), 0.1185 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Gef. Sr 13.92, S 20.17, P 6.17.

Mol.-Quotienten: » 0.159, » 0.596, » 0.199.

Atomverhältnis: 3 : 12 : 4,

entsprechend der Formel  $\text{Sr}_3\text{H}_6(\text{PS}_3\text{O})_4$ .

Die Schwefelungsstufe der erhaltenen Verbindung kann schon bei sehr geringen Änderungen der Konzentration variieren. So wurde z. B. unter Verhältnissen, die den obigen sehr ähnlich waren, einmal ein Niederschlag erhalten, der ungefähr der Zusammensetzung  $\text{Sr}_3\text{H}_6(\text{PS}_{3.5}\text{O}_{0.5})_4$  entsprach:

1.0035 g Stbst.: 0.3008 g  $\text{SrSO}_4$ . Je  $\frac{2}{5}$  des Filtrats: 0.5060 g  $\text{BaSO}_4$ , 0.0930 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Gef. Sr 14.30, S 22.54, P 6.22.

Mol.-Quotienten: » 0.164, » 0.704, » 0.210.

Atomverhältnis: 3 : 14 : 4,

entsprechend der Formel  $\text{Sr}_3\text{H}_6(\text{PS}_{3.5}\text{O}_{0.5})_4$ . Dieser Niederschlag entsprach in seiner Zusammensetzung also schon fast einem Tetrathio-phosphat.

Versuche zur Darstellung hochsulfurierter Calcium-thiophosphate blieben vorläufig erfolglos. Aluminium-thiophosphate konnten gleichfalls nicht erhalten werden.

## B. Thiophosphite.

Natrium-trithiophosphit,  $\text{Na}_3\text{PS}_3$ , aq.

a) Aus  $\text{P}_4\text{S}_7$ . Die Reaktion zwischen Natriumsulfid und  $\text{P}_4\text{S}_7$  unterscheidet sich bereits äußerlich von derjenigen mit  $\text{P}_2\text{S}_5$  durch das Auftreten von brennbarem Phosphorwasserstoff. Es liegt hierin bereits ein Beweis dafür, daß nicht einzig eine Additionsreaktion vor sich geht. Die Entwicklung des Phosphorwasserstoffs ist am besten zu vermeiden, wenn man das anzuwendende Natriumsulfid vollkommen von der Mutterlauge befreit und gut pulvert. Dann trägt man in kleinen Anteilen und unter Rühren  $\frac{1}{8}$  seines Gewichts an  $\text{P}_4\text{S}_7$  ein. Das Sulfid reagiert schnell und unter Erwärmung, die man durch Kühlen etwas dämpft; bald hat sich alles in eine dicke Flüssigkeit verwandelt, die durch einen nicht zu heiß gehaltenen Warm-

<sup>1)</sup> C. r. 93, 388 [1881].

wassertrichter filtriert und so von unangegriffenem Phosphorsulfid befreit wird. Aus dem Filtrat krystallisiert nach einigem Stehen das Thiophosphit in hübschen, flachen Rechtecken, die teilweise zu Büscheln vereinigt sind. Die Ausbeute ist nicht gerade gering, aber weit entfernt von der theoretischen, da ein großer Teil der Verbindung in der Mutterlauge bleibt und daraus nicht mehr rein erhalten werden kann.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, wahrscheinlich unter Zersetzung. Die Lösung entwickelt beim Ansäuern Schwefelwasserstoff und besitzt auch nach dessen Vertreibung durch Kochen noch starkes Reduktionsvermögen für Permanganat. Zur Titration läßt sich diese Eigenschaft leider nicht benutzen, da der Endpunkt der Reduktion nicht gut erkennbar ist.

0.4478 g Sbst.: 0.5090 g BaSO<sub>4</sub>, 0.1630 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.8956 g Sbst.: 0.1600 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. — 0.3733 g Sbst.: 0.4150 g BaSO<sub>4</sub>, 0.1400 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.7466 g Sbst.: 0.1440 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Na<sub>3</sub>PS<sub>3</sub>, 23H<sub>2</sub>O. Ber. Na 11.31, S 15.74, P 5.08.  
Gef. » 11.57, 12.15, » 15.62, 15.25, » 5.07, 5.35.

b) Aus P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>. 8 g P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> wurden mit 100 g krystallisiertem Natriumsulfid, dem Dreifachen der theoretisch nötigen Menge verrührt. Beim Einrühren färbt sich das Phosphorsulfid zuerst schön orange-gelb und löst sich dann, in der Kälte langsam, rascher bei gelindem Erwärmen, in dem spontan schmelzenden Natriumsulfid. Unter Erwärmen auf 30° führt man dann die Reaktion zu Ende und setzt allmählich 20 ccm Wasser hinzu. Die Umsetzung ist stets von einer Gaseentwicklung begleitet, die aber bei niederer Temperatur nur schwach ist. Das Gas, hauptsächlich Wasserstoff, riecht nach Phosphorwasserstoff, entzündet sich aber nicht an der Luft. Ist das Phosphorsulfid möglichst gelöst, so filtriert man die dickliche Flüssigkeit durch einen Heißwassertrichter. Das Filtrat gibt meist erst im Laufe von Stunden einen pulverigen Niederschlag, den man unter dem Mikroskop als aus kleinen, feinen Nadelchen bestehend erkennt.

Das Mitkrystallisieren von Natriumsulfid wird oft, aber nicht immer, bei den angegebenen Konzentrationen vermieden; tritt es ein, so ist das Salz nicht mehr zu reinigen. Daher tut man gut, bereits abzufiltrieren, wenn die Abscheidung noch nicht ganz beendet ist, da man sonst riskiert, die ganze Ausbeute einzubüßen. Oft allerdings unterbleibt das Ausfallen von Natriumsulfid noch lange Zeit. Die Ausbeute beträgt nur etwa 10% vom Gewicht des angewandten Phosphorsulfides. Die Hauptmenge verbleibt in der Mutterlauge.

Das an der Pumpe abfiltrierte, auf Ton getrocknete Salz ist an trockner Luft sehr haltbar, die Krystalle verlieren ihren Glasglanz nicht. Im Verhalten ähnelt die Verbindung durchaus der mit P<sub>4</sub>S<sub>7</sub>

dargestellten, der Wassergehalt war aber ein anderer und variierte auch bei verschiedenen Darstellungen.

Die durch die erste Analyse belegte Probe mit  $2\frac{1}{2}$  Mol. Wasser war bald auskrystallisiert und abfiltriert worden, im Gegensatz zu der 7 Mol. Wasser enthaltenden Substanz, die erst nach langem Stehen krystallisierte und tagelang in der Mutterlauge verblieb. Die geringen Abweichungen von der Theorie sind wohl zur Genüge durch die Unmöglichkeit erklärt, die Verbindung auszuwaschen.

1.0368 g Subst.: 0.9140 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.5184 g Subst.: 0.2442 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  
1.5434 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.5184 g Subst.: 0.4720 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.7120 g Subst.:  
0.3421 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , 2.0660 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{Na}_3\text{PS}_3, 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Na 28.63, P 12.86, S 39.82.  
Gef. » 28.54, 29.47, » 13.12, 13.38, » 40.89, 39.86.

0.1163 g Subst.: 0.0762 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.0989 g Subst.: 0.2215 g  $\text{BaSO}_4$ ,  
0.0331 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

$\text{Na}_3\text{PS}_3, 7\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Na 21.41, P 9.62, S 29.86.  
Gef. » 21.21, » 9.32, » 30.76.

#### Barium-trithiophosphit, $\text{Ba}_3(\text{PS}_3)_2, aq$ .

Man digeriert eine konzentrierte, aber nicht ganz gesättigte Lösung von Bariumsulfid mit  $\text{P}_4\text{S}_7$ , das sich allmählich ohne wesentliche Gasentwicklung, aber unter Entstehung eines sehr unangenehmen, Phosphorwasserstoff-ähnlichen Geruches darin löst. Das Bariumsulfid soll natürlich in beträchtlichem Überschuß sein. Ist dann das Phosphorsulfid möglichst in Lösung gebracht, so filtriert man ab und versetzt mit wenig Alkohol, worauf alsbald das Thiophosphit in guter Ausbeute ausfällt. Die Bariumsulfidlösung darf nicht allzu konzentriert sein, damit sie ihrerseits durch den Alkoholzusatz nicht gefällt wird.

Das Barium-trithiophosphit besteht aus weißen, mikroskopischen, äußerst feinen, rhombischen Prismen. Es ist, auf Ton getrocknet, verhältnismäßig sehr haltbar und veränderte sich bei wochenlangem Aufbewahren nicht merklich. Es zeigt, in verdünnter Säure gelöst, die gleichen Reaktionen wie das Natriumsalz, besonders auch nach Vertreiben des Schwefelwasserstoffs beim Kochen starkes Reduktionsvermögen für Permanganat.

Der Bariumgehalt wurde etwas zu niedrig gefunden. Es mag dies daran liegen, daß das Salz nicht ganz der tertiären Stufe entspricht, ähnlich, wie das oben beschriebene, ganz analog dargestellte Strontium-tetrathosphat. In Anbetracht des hohen Atomgewichts des Bariums macht eine geringe Differenz in der Zusammensetzung schon einen großen Analysenfehler. Ein Zweifel an der Zusammensetzung des durchaus einheitlich aussehenden Salzes ist aber trotz der gefundenen Differenz nicht zulässig, höchstens kann die Frage auftreten, ob man 7 oder 8 Atome Wasser darin annehmen soll.

$\text{Ba}_3(\text{PS}_3)_2, 7 \text{H}_2\text{O}$ .	Ber. Ba 52.00, S 24.28,	P 7.83.
$\text{Ba}_3(\text{PS}_3)_2, 8 \text{H}_2\text{O}$ .	» » 50.88, » 23.74,	» 7.65.
	Gef. » 50.26, » 25.26, 24.90,	» 8.69, 8.70.

Barium-oxy-thiophosphit,  $\text{Ba}_3(\text{PS}_{\frac{1}{6}}\text{O}_{\frac{1}{6}})_2, 8 \text{H}_2\text{O}$ .

50 ccm einer Bariumsulfid-Lösung, hergestellt durch Behandeln einer Mischung von 35 g krystallisiertem Bariumhydroxyd und 100 g Wasser mit Schwefelwasserstoff, werden mit 1 g  $\text{P}_4\text{S}_3$  einige Zeit bei etwa 60° digeriert.

Das Phosphorsulfid geht hierbei allmählich in einen voluminösen Körper über. Wenn sich die letzten Reste zu langsam umwandeln, so kann man das Reaktionsprodukt durch Schlämmen ganz gut von dem viel leichter zu Boden sinkenden Phosphorsulfid trennen. Das Schlämmen ist so lange fortzusetzen, bis der Niederschlag bei schwachem Ansäuern mit Salzsäure restlos löslich ist.  $\text{P}_4\text{S}_3$  würde nämlich hierbei ungelöst bleiben.

Das Umwandlungsprodukt besteht aus mikroskopischen, flachen Kryställchen, deren Form nicht gut erkennbar ist, die aber im abgeblendeten Licht stark flimmern. Die Verbindung ist an der Luft sehr beständig, man kann sie gut auf Ton über Schwefelsäure trocknen. Auswaschen ist natürlich nicht möglich. Auch dieses Salz besitzt nach dem Lösen in Säuren und Wegkochen des Schwefelwasserstoffs starke Reduktionskraft gegen Permanganat.

Die folgenden Analysen rühren von drei verschiedenen Darstellungen her, die Zusammensetzung ist also eine konstante.

0.9026 g Sbst.: 0.8272 g  $\text{BaSO}_4$ ;  $\frac{1}{5}$  des Filtrats gab noch 0.1072 g  $\text{BaSO}_4$ ;  $\frac{2}{5}$  des Filtrats: 0.0976 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . — 1.3539 g Sbst.: 1.2405 g  $\text{BaSO}_4$ ;  $\frac{1}{5}$  des Filtrats gab noch 0.1602 g  $\text{BaSO}_4$ ;  $\frac{2}{5}$  des Filtrats: 0.1463 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . — 0.1311 g Sbst.: 0.1161 g  $\text{BaSO}_4$  (für Ba); 0.1967 g  $\text{BaSO}_4$  (für S); 0.0387 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

$\text{Ba}_3\text{P}_2\text{S}_5\text{O}, 8 \text{H}_2\text{O}$ .

Ber. Ba 53.20,	S 20.70,	P 8.01.
Gef. » 53.93, 53.92, 52.16,	» 20.75, 20.72, 20.61,	» 7.52, 7.72, 8.23.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.