

Über das in der deutschen Patentschrift Nr. 239162 als „P₄S₁₀“ beschriebene Präparat.

Von ALFRED STOCK UND KURT FRIEDERICI.

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut
der Technischen Hochschule Breslau.

(Eingeg. 18.6. 1912.)

In früheren Mitteilungen¹⁾ war durch den einen von uns gezeigt worden, daß von dem Dutzend in der Literatur beschriebener sog. Phosphorsulfide die Stoffe P₄S₃ (Tetraphosphortrisulfid, „Phosphoresquisulfid“), P₄S₇ (Tetraphosphorheptasulfid) und P₄S₁₀ („Phosphorpentasulfid“) — und wahrscheinlich nur diese drei — wirkliche Verbindungen sind. In der Beschreibung des kürzlich der Firma Stahl & Nölke, A.-G. für Zündwarenfabrikation in Kassel, erteilten deutschen Patentes Nr. 239162 (vom 11./1. 1910, Kl. 78 b, Gruppe 2)²⁾ wird die Existenz eines neuen zweiten Phosphorsulfids „P₄S₁₀“ behauptet, welches andere Eigenschaften besitzen soll als das altbekannte sog. „Phosphorpentasulfid“. Wir haben eine experimentelle Nachprüfung der Angaben der genannten Patentschrift vorgenommen, um der Phosphorsulfidliteratur neue Unsicherheiten fernzuhalten. Unsere Versuche, die übrigens manches für die Chemie der Phosphorsulfide Interessante ergaben, führten zu anderen als den in der Patentschrift gezogenen Schlüssen. — In folgenden bezeichne P₄S₁₀ immer das alte „Phosphorpentasulfid“, „P₄S₁₀“ die in der Patentschrift beschriebene (auch dort nicht besonders benannte) Substanz.

Die Patentschrift sagt (S. 1), „daß sich durch Anlagerung von Schwefel an Phosphoresquisulfid, P₄S₃, neue Schwefelphosphide bilden, welche, mit den bekannten Phosphorschwefelverbindungen verglichen, ganz andere chemische und physikalische Eigenschaften aufweisen.“ Diese neuen „Verbindungen“ sollen nach dem Patentanspruch entstehen, wenn „Phosphoresquisulfid mit Schwefel gemischt und dann mit einem Lösungsmittel behandelt oder zusammen geschmolzen wird,“ und zur Herstellung giftfreier Zündmassen verwendet werden. Auf S. 3 der Patentschrift wird abweichend von der eben zitierten Angabe der S. 1. besonders hervorgehoben, daß sich aus P₄S₃ und Schwefel „P₄S₁₀“, aber keine anderen neuen „Verbindungen“ bilden. Hier soll daher nur das vermeintliche „P₄S₁₀“ berücksichtigt werden.

Man stellt „P₄S₁₀“ nach der Patentbeschreibung dar, indem man ein Molekulargewicht P₄S₃ mit sieben Atomgewichten Schwefel mischt, die Mischung mit Schwefelkohlenstoff behandelt und die entstehende Lösung eindunsten läßt oder mit Benzin füllt. „P₄S₁₀“ soll sich als gelber Kuchen oder in Form hexagonaler Tafeln abscheiden. Über die Eigenschaften des „P₄S₁₀“ wird, als Beweis für die Einheitlichkeit und Neuheit der Substanz, gesagt, daß es bei 52° sintere und schmelze (F. des P₄S₃ ca. 170°, des Schwefels 115°, bzw. 120°), daß es mit Natronlauge keine H₂S-Entwicklung, sondern eine gelbe Lösung gebe, während P₄S₃ nach der Gleichung

$$P_4S_3 + 9 NaOH = 3 Na_3PO_3 + 3 H_2S + PH_3$$
 reagiere, daß es sich leicht in Schwefelkohlenstoff löse (P₄S₁₀ ist schwerlöslich), daß es sich nicht wie P₄S₃ an der Luft schon unterhalb 100° entzünde u. a. m. Erhitze man die Schmelze bis auf 130°, so erstarre sie, indem sich „P₄S₁₀“ in Phosphorpentasulfid, P₄S₁₀ (in der Patentschrift als P₂S₅ formuliert), verwandle. Einige Analysen der mit Schwefelkohlenstoff erhaltenen Präparate stimmen ziemlich genau auf die Formel P₄S₁₀. Der Patentschrift ist eine Tabelle beigelegt, in welcher die Eigenschaften (Aussehen, Sinter- und Schmelzpunkt, Reaktion mit Natronlauge, Verhalten beim Erhitzen an der Luft auf 100°) der aus P₄S₃ mit verschiedenen Mengen Schwefel erhaltenen Präparate zusammengestellt sind.

Unsere Untersuchungen ergaben, daß das vermeintliche „P₄S₁₀“ keine einheitliche Substanz, sondern höchst wahrscheinlich nur ein Gemisch von P₄S₃ mit Schwefel ist.

Reines P₄S₃ und reiner Schwefel wurden im Verhältnis P₄S₃ + 7 S gemischt und in Schwefelkohlenstoff gelöst. Die Lösung wurde dann bei Luftabschluß eingedampft. Das hinterbleibende Produkt, dessen Bruttozusammensetzung der Formel P₄S₁₀ entsprach, diente zu den folgenden Versuchen.

Die Schmelzkonstanten³⁾ waren etwa 42—50—52°. Die Bestimmung des Schmelzpunktes machte Schwierigkeiten; die Schmelze blieb, obwohl die Substanz in evakuierte Röhrchen eingeschmolzen war, trüb. Beim höheren Erhitzen ging sie, wie es in der Patentschrift beschrieben ist, in Phosphorpentasulfid über: die Präparate schäumten bei etwa 130° etwas auf, erstarrten alsbald und verflüssigten sich erst wieder gegen 270°. Die Umwandlung verläuft schon bei 160° unter Wärmeentwicklung rasch fast quantitativ: 7 g „P₄S₁₀“ wurden im evakuierten Rohr auf 160° im Schwefelsäurebad erhitzt und alsbald wieder abgekühlt; aus dem Rohprodukt ließen sich durch einmalige Extraktion mit Schwefelkohlenstoff in dem früher beschriebenen Apparat⁴⁾ 5,5 g fast reinen Phosphorpentasulfids isolieren (Schmelzkonstanten [korrigiert]: 277—279—281°; als Schmelzkonstanten des einmal umkristallisierten Sulfids waren früher [Ber. 43, 1225 (1910)] 276—278—284° gefunden worden. In Anbetracht des schnellen Überganges in P₄S₁₀ bei 130° muß es auffallen, daß sich das geschmolzene „P₄S₁₀“ bei niedrigeren Temperaturen auch in längerer Zeit nicht nennenswert verändert: nachdem die Schmelze 8 Stunden bei 70° gehalten worden war, hatten die Schmelzkonstanten noch fast genau den alten Wert. Dieselben Zahlen findet man übrigens bei der Untersuchung mechanischer, nicht zuvor in Schwefelkohlenstoff gelöster Gemische von P₄S₃ + 7 S. Das geschmolzene „P₄S₁₀“ bildet nach dem Erkalten zunächst eine schmierige Masse,

³⁾ Das heißt die drei Temperaturen des ersten Feuchtwerdens, des deutlichen Sinterns, des vollständigen Schmelzens. Aus den Schmelzkonstanten ergeben sich (vgl. Stock, Ber. 42, 2067 [1909]) weitergehende Schlüsse auf die Einheitlichkeit und Reinheit der Substanzen als aus dem „Schmelzpunkt“ allein.

⁴⁾ Ber. 43, 154 (1910).

¹⁾ Vgl. Ber. 1905 und 1908—1910.

²⁾ Vgl. diese Z. 24, 2282 (1911) u. Chem. Zentralbl. 1911, II, 1503.

welche erst in einigen Tagen erstarrt. Schon dieses Verhalten beweist, daß hier keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemisch vorliegt. Daß dieses Gemisch annähernd die Zusammensetzung des Eutektikums haben muß, zeigt die kleine, sich nur über etwa 10° erstreckende Ausdehnung des Schmelzintervalls. Im Einklang hiermit steht, daß die in der Tabelle der Patentschrift angeführten Sinterpunkte der anders als „P₄S₁₀“ zusammengesetzten Mischungen von P₄S₃ und S (entsprechend den Bruttoformeln P₄S₄, P₄S₅ usw. bis P₄S₁₁) sämtlich bei 40° bis 50° liegen. Das Auftreten einer Verbindung macht sich in der Regel durch ein auffallendes Maximum der Sinterpunkte bemerkbar⁵⁾.

Zu dem gleichen Schluß, daß „P₄S₁₀“ nur ein Gemisch ist, führte die fraktionierte KrySTALLISATION des Präparates. Löst man „P₄S₁₀“ in Schwefelkohlenstoff und bringt die Lösung, mit oder ohne Zusatz von Flüssigkeiten, welche die Löslichkeit verkleinern, wie z. B. Benzin, durch vorsichtiges Konzentrieren bei Luftabschluß zur Krystallisation, so scheidet sich zunächst reiner Schwefel in den bekannten Doppelpyramiden aus. Bei weiterer Konzentration schließt der ausfallende Schwefel allmählich steigende Mengen Phosphorsulfid ein, indem gleichzeitig die Krystalle bzw. Krystallaggregate ihren Habitus ändern und mehr tafelförmig werden. Das sind offenbar die sechsseitigen Tafeln, welche die Patentschrift dem „P₄S₁₀“ zuschreibt. Nach dem vollständigen Verdunsten des Lösungsmittels bildet der Rückstand eine zähe, langsam krystallinisch erstarrende Masse. Die fraktionierte Krystallisation macht, besonders wenn nur Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel benutzt wird, wegen der großen und voneinander wenig abweichenden Löslichkeiten des P₄S₃ und des Schwefels einige Schwierigkeiten. Auch durch Behandeln des festen „P₄S₁₀“ mit zur vollständigen Lösung nicht hinreichenden Mengen Lösungsmittel haben wir den Schwefel isolieren können. Von vielen Versuchen sei hier nur einer angeführt: 9 g „P₄S₁₀“ wurden mit 200 g Benzol bei Zimmertemperatur 12 Stunden geschüttelt; es blieben etwa 0,7 g reiner Schwefel (Schmelzkonstanten: 110—115—119°; mit winzigen Spuren Phosphor) zurück. Das Filtrat ließ beim Abkühlen 1,4 g schön ausgebildeter, aber getrüübter Krystalle von unreinem Schwefel (49—53—85°; 6,1% P) ausfallen. Weitere mit dem Original-„P₄S₁₀“ von Stahl & Nölke erhaltene Zahlen werden später angeführt werden.

Das chemische Verhalten des „P₄S₁₀“ ist so, wie es bei einem Gemisch von P₄S₃ und S und Schwefel erwartet werden muß. Reines P₄S₃ entzündet sich an der Luft bei Wasserbadtemperatur. Durch Beimengung von Schwefel wird die Entflammungstemperatur erhöht, so daß schon ein Gemisch „P₄S₃ + 1 S“ bei 100° nicht mehr Feuer fängt. Man darf daher aus der Nichtentflammbarkeit des „P₄S₁₀“ bei 100° nicht folgern, daß „P₄S₁₀“ von P₄S₃ frei sei. Die Patentschrift verweist darauf, daß sich P₄S₃ mit Natronlauge nach der Gleichung

$$P_4S_3 + 9 NaOH = 3 Na_3PO_3 + 3 H_2S + PH_3$$
 zersetze, daß sich aber „P₄S₁₀“ ohne Gasentwick-

lung mit gelber Farbe löse. Die Zersetzung von P₄S₃ durch Natronlauge ist aber nicht so einfach, wie es die Gleichung angibt⁶⁾. P₄S₃ löst sich in Natronlauge zunächst mit rotgelber Farbe auf; die Lösung entfärbt sich dann, schnell in der Hitze, unter Entwicklung eines Gemisches von Wasserstoff mit wenig Phosphin. Augenscheinlich spielen sich dabei recht verwickelte Reaktionen ab. Diese verlaufen anders, wenn man P₄S₃ statt mit Natronlauge mit der gelben Lösung behandelt, welche beim Auflösen von Schwefel in Natronlauge entsteht. Dann bleibt nämlich die Gasentwicklung aus, und es entweicht, je nach Konzentration und Temperatur der Lauge, kein oder nur ganz wenig Phosphin. Wir ließen 0,4 g „P₄S₁₀“ mit Natronlauge verschiedener Stärke und zum Vergleich 0,2 g P₄S₃ mit Laugen reagieren, in denen zuvor 0,2 g Schwefel aufgelöst waren⁷⁾; die Erscheinungen waren in beiden Fällen genau dieselben. — In der Patentschrift wird hervorgehoben, daß die Gase, welche die Lösung von P₄S₃ in Natronlauge abgibt, ein mit Silbernitratlösung getränktes Papier sofort schwärzen, während diese Reaktion beim „P₄S₁₀“ ausbleibt. Augenscheinlich wird (S. 1) die Schwärzung auf die Schwefelwasserstoffentwicklung zurückgeführt. In Wirklichkeit dürfte sie mehr durch den Phosphorwasserstoff verursacht werden, welcher beim P₄S₃, nicht aber beim „P₄S₁₀“ entsteht.

Den letzten Zweifel, ob das „P₄S₁₀“ nicht vielleicht doch eine neue Verbindung sei, zerstreuten Molekulargewichtsbestimmungen, welche wir nach der Landsberger'schen Siedemethode mit Schwefelkohlenstofflösungen von P₄S₃ und Schwefel im Riiberschen Apparat vornahmen. Die berechneten Molekulargewichte sind 220 für P₄S₃, 256 für Schwefel (S₈), 444 für P₄S₁₀. Wenn sich P₄S₃ und Schwefel zu P₄S₁₀ verbinden, müßten beim Zusatz von mehr und mehr Schwefel zum P₄S₃ stark, nämlich bis 444 ansteigende Molekulargewichte gefunden werden. Wir erhielten folgende Zahlen:

Präparat	Gefund. Molekulargewicht	Berechn. Molekulargewicht	Differenz
1. S ₈	263	256	+ 7
2. P ₄ S ₃	239	220	+19
3. P ₄ S ₃ + 1 S	239	224	+15
4. P ₄ S ₃ + 2 S	241	227	+14
5. P ₄ S ₃ + 3 S	239	230	+ 9
6. P ₄ S ₃ + 4 S	244	232	+12
7. P ₄ S ₃ + 5 S	249	234	+15
8. P ₄ S ₃ + 6 S	249	235	+14
9. P ₄ S ₃ + 7 S	252	237	+15
10. P ₄ S ₃ + 7 S	254	237	+17

Alle Bestimmungen wurden unter denselben Umständen, mit Lösungen von etwa gleicher Konzentration (6—7%), ausgeführt. Bei 3. bis 9. verwendeten wir Gemische der entsprechenden Mengen P₄S₃ und Schwefel, bei 10. das auch sonst benutzte „P₄S₁₀“. Wie die Tabelle zeigt, erhöht der Schwefelzusatz das Molekulargewicht nur unbedeutend; die gefundenen Werte liegen zwischen den Molekular-

⁶⁾ Vgl. Stock und Rudolph, Ber. 43, 156 (1910).

⁷⁾ P₄S₃ + 7 S = P₄S₁₀; P₄S₃ und 7 S haben fast gleiches Gewicht.

⁵⁾ Ber. 42, 2059 (1909).

gewichten des P_4S_3 und des Schwefels und entsprechen innerhalb der Versuchsfehler genau den in Spalte 3 zusammengestellten, unter der Annahme berechneten, daß P_4S_3 und Schwefel nebeneinander unverbunden in der Lösung vorhanden sind. Die Zahlen beweisen, daß sich das mittlere Molekulargewicht mit der Schwefelmenge langsam vergrößert und daß somit auch die Entstehung eines richtigen Phosphor pentasulfids, P_2S_5 , (Molekulargewicht 222) als ausgeschlossen gelten muß.

Oben erwähnten wir, daß wir die Herstellung und Verarbeitung der „ P_4S_{10} “-Lösungen bei Luftabschluß vornahmen. Diese Vorsichtsmaßregel ist notwendig, weil P_4S_3 in Lösung außerordentlich leicht Sauerstoff aufnimmt, eine bisher unbekannte Tatsache, auf welche wir bei späterer Gelegenheit ausführlich zurückkommen werden. Während reines trockenes P_4S_3 sich auch nach monatelangem Liegen an freier Luft nicht verändert⁸⁾, trüben sich seine Lösungen, sobald sie mit Sauerstoff oder Luft in Berührung kommen, und scheiden eine in den Lösungsmitteln des P_4S_3 unlösliche weißliche Substanz (Bruttoformel: etwa $P_4S_3O_4$) ab. Die vollständige Oxydation des P_4S_3 erfordert sehr lange Zeit. Das unlösliche Oxydationsprodukt bildet sich auch beim Eindampfen von P_4S_3 -Lösungen an der Luft. Daher löst sich so dargestelltes P_4S_3 niemals wieder klar auf. Will man also ganz reines P_4S_3 herstellen, so muß der Sauerstoff vollständig ausgeschlossen werden, bis das Präparat trocken ist. Mit Schwefel versetzte Lösungen von P_4S_3 oxydieren sich schwerer als die reinen Lösungen. In letzteren (Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff; P_4S_3 -Gehalt: 5%) erzeugte Sauerstoff fast augenblicklich einen Niederschlag, in einer Lösung, welche auf ein Mol P_4S_3 ein Grammatom Schwefel enthielt, erst nach dreiviertel Stunden, in einer Lösung mit 4 Gramm. atomen Schwefel erst nach mehreren Stunden, während in einer mit 7 Gramm. atomen Schwefel versetzten Lösung (Bruttozusammensetzung des Gelösten: P_4S_{10}) auch nach 48 Stunden noch nichts ausfiel. Diese Beobachtungen deuten wohl darauf hin, daß die Oxydation mit einer durch die Schwefelkonzentration zu beeinflussenden Spaltung des P_4S_3 zusammenhängt. Sehr konzentrierte „ P_4S_{10} “-Lösungen, wie sie z. B. beim Eintrocknen entstehen, oxydieren sich übrigens ebenfalls. Auch der Verdampfungsrückstand nimmt, solange er noch schmierig ist, Sauerstoff auf und büßt dabei seine Schwefelkohlenstofflöslichkeit teilweise ein.

Den bisher beschriebenen Versuchen mit dem von uns selbst nach den Angaben der Patentschrift dargestellten „ P_4S_{10} “ schlossen wir noch einige weitere mit einem uns von der Firma Stahl & Nölke liebenswürdigerweise überlassenen Präparat an und konnten daran im wesentlichen alle vorher gemachten Beobachtungen bestätigen.

Das Präparat enthielt 24,6% P und 73,8% S, während sich für P_4S_{10} 27,9% P und 72,1% S be-

⁸⁾ Es weist nur vom Feuchtigkeitsgehalt der Atmosphäre abhängende Gewichts schwankungen von einigen Zehnteln Prozent auf.

rechnen⁹⁾. Es sinterte bei etwa 45°, blieb aber auch bei höherer Temperatur ganz trüb. Beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff hinterließ es etwa 7% Unlösliches (Gehalt an P: 33,5%, an S: 44,8%), größtenteils offenbar das Oxydationsprodukt des P_4S_3 , daneben etwas kohlige und kieselige Bestandteile. Wurde die Schwefelkohlenstofflösung an der Luft zur Trockne eingedampft, so trat eine teilweise Oxydation des Rückstandes ein, von dem sich hernach etwa 8% nicht mehr in Schwefelkohlenstoff lösten. Dagegen blieb das unter Luftabschluß eingetrocknete Produkt vollkommen schwefelkohlenstofflöslich. Seine Analyse ergab im Mittel: 22,7% P und 77,3% S. Zwei Molekulargewichtsbestimmungen lieferten die Werte 257 und 258. Beim langsamen Eindunsten der Schwefelkohlenstofflösung von 5 g des Präparates schieden sich einzelne größere, ganz wie Schwefel aussehende Krystalle (I) und 0,4 g eines feinen Krystallmehles (II) aus. Schmelzkonstanten und Zusammensetzung waren bei I: 95—115—116°, ca. 4% P; bei II: 49—95—111°, 8,5% P, 91,3% S. Aus der Mutterlauge fielen unreinere flache Schwefelkrystalle (Schm.-Konst.: 70—95—105°) aus. Bei der Fällung der Schwefelkohlenstofflösung mit Benzol waren deutlich neben gut ausgebildeten Schwefelpyramiden prismatische Nadeln von P_4S_3 zu erkennen. Gegen Natronlauge verhielt sich das Präparat genau wie das von uns dargestellte.

Das Ergebnis der von uns vorgenommenen Prüfung ist also dahin zusammenzufassen, daß das in der deutschen Patentschrift Nr. 239 162 als „ P_4S_{10} “ beschriebene Präparat kein P_4S_{10} , sondern im wesentlichen ein Gemisch von P_4S_3 mit Schwefel ist¹⁰⁾, welches sich — als Eutektikum — beim Schmelzen annähernd wie eine einheitliche Substanz verhält und wegen der gleichartigen Löslichkeitsverhältnisse seiner Bestandteile schwierig zu zerlegen ist. Es handelt sich hier um einen ähnlichen Irrtum, wie er früher bei der Beurteilung des sog. Phosphordisulfides (P_2S_6) begangen wurde¹¹⁾. [A. 143.]

Die Nahrungsmittelchemie im Jahre 1911.

Von J. RÖHLE.

(Eingeg. 1./7. 1912.)

Derjenige, der sich für Nahrungsmittelchemie und Nahrungsmitteluntersuchung und -kontrolle interessiert oder in irgendeiner Weise tätig daran beteiligt ist, muß sich, will er dauernd auf dem Laufenden bleiben, die Geschehnisse auf einem weiten Gebiete gegenwärtig halten. Seine Aufmerk-

⁹⁾ Der Unterschied erklärt sich wohl dadurch, daß bei der Herstellung rohes P_4S_3 benutzt wurde und daß die von uns aufgefundene Oxydation des P_4S_3 Verluste an letzterem verursacht hat.

¹⁰⁾ Ob etwa nebenher in kleiner Menge Phosphorsulfide von anderer Zusammensetzung als „ P_4S_{10} “ darin enthalten sind, muß dahingestellt bleiben. Irgendeine Stütze für eine solche Annahme haben wir nicht gefunden.

¹¹⁾ Vgl. Stock, Ber. 42, 2062 (1909).