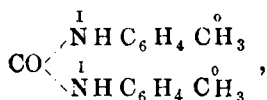


sie löste sich schon in kaltem Alkohol, Benzol und Petroleum. Die Zusammensetzung des andern nicht mit Wasserdämpfen flüchtigen, prächtig seidenglänzende Nadeln bildenden Körpers war nach der Analyse:



also der Orthoditolylharnstoff. Dieser Körper schmolz bei 250°, war unlöslich in kaltem, schwerlöslich in heissem Alkohol und Benzol.

Ferner konnte durch Einwirkung von Natriumalkoholat das Urethan allein erhalten werden, während, wenn das Chlorid mit Wasser im geschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt wurde, der Orthoditolylharnstoff aus dem Wasser auskrystallisirte.

Auch durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Orthotoluidin würde das bereits oben beschriebene Orthotolyläthylurethan erhalten, das nicht wie angegeben wird, ölig ist, sondern schön krystallisirt.

Die Einwirkung von Chlor auf Paratoluidinsenföl und die Untersuchung der den Ortho- entsprechenden Para-Verbindungen ist noch nicht zum Abschluss gediehen, doch wird ein Bericht auch darüber in nächster Zeit folgen und daher die Weiterführung der Untersuchung vorbehalten.

337. G. Ramme: Ueber Phosphorsulfide.

[II. Mittheilung aus dem Göttinger Universitätslaboratorium. Von H. Hübner.]
(Eingegangen am 4. Juli.)

Im Anschluss an die kürzlich in diesen Berichten mitgetheilten Ergebnisse einer Untersuchung der Phosphorsulfide sei hier noch das Folgende erwähnt:

Die Destillation der öligen Gemische der Phosphorsulfide mit Wasser ergab, dass dieselben nicht unzersetzt, wie einheitliche Verbindungen mit Wasserdampf flüchtig sind, vielmehr hatten sich in der Vorlage und im Rohre des Kühlers bei der Destillation grosse, derbe Stücke farblosen Phosphors gesammelt, während bei fortschreitender Destillation die anfangs klare, ölige Flüssigkeit immer trüber und undurchsichtiger wurde, bis endlich eine dicke, gelbe, schwammige Masse im nicht übergegangenen Wasser als Rückstand zurückblieb, die zum grössesten Theil aus Schwefel bestand.

Die Dampfdichtebestimmung des Phosphordisulfids PS_2 wurde nach dem von V. und C. Meyer im 6. Hefte dieser Berichte angegebenen Verfahren ausgeführt und zeigte, dass die Verbindung nicht PS_2 , sondern P_3S_6 sei.

Das Triphosphorhexasulfid, P_3S_6 , wurde dann der Einwirkung des Wassers ausgesetzt, indem man es mit diesem 5 bis 6 Stun-

den in einer geschlossenen Röhre auf 150° C. erhitzte. Nach dem Erkalten wurde die Röhre, in der ein ganz ausserordentlich grosser Druck vorhanden war, geöffnet. Es hatte sich Schwefelwasserstoff, Phosphorig- und Phosphorsäure gebildet, während zugleich ein orangegelber, in Schwefelkohlenstoff ganz unlöslicher, bei 310° C. noch nicht schmelzender Rückstand entstanden war.

Endlich sei noch erwähnt, dass es auch gelang, die unter den bisher eingehaltenen Bedingungen aus farblosem Phosphor nicht darstellbare Verbindung P_4S_3 , sowohl aus rothem wie aus farblosem Phosphor zu erhalten.

Aus rothem Phosphor bildete sich P_4S_3 , als rother Phosphor und Schwefel in äquivalenten Mengen innig gemischt, in eine Röhre eingeschlossen und dann 8 Stunden auf 260° erhitzt wurden. Es hatte sich eine gelbe, durchscheinende Masse gebildet, die sich in Schwefelkohlenstoff schon in der Kälte leicht löste. Abfiltrirt und eingedampft, schied die Lösung nach einiger Zeit grosse, derbe Säulen mit aufgesetzten Pyramiden aus, die noch zweimal aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt und dann analysirt wurden.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden für P_4S_3
S	43.6 pCt.	43.8 pCt.
P	56.4 -	56.1 -

Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt jedoch nicht, wie von Lemoine angegeben wird, bei 142° C., sondern bei 166° , wie viele Bestimmungen übereinstimmend ergeben haben.

Der Versuch, P_4S_3 auch aus farblosem Phosphor in derselben Weise wie P_2S_5 und P_3S_6 , nämlich durch Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff in geschlossenen Röhren darzustellen, gelang nicht, da sich stets P_3S_6 in grosser Menge bildete und aus der Lauge auf keine Weise Krystalle erhalten werden konnten. Da bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff keine sehr starke Erhitzung angewandt werden konnte, so war zu erwarten, dass bei stärkerer Erhitzung andere Schwefelphosphorverbindungen, z. B. P_4S_3 entstehen würden. Dem entsprechend wurde P_3S_6 mit farblosem Phosphor in eine mit Kohlenstoffbioxyd gefüllte Röhre eingeschlossen. Nach Erhitzung auf 320° hatte sich die ganze Menge zu einem einheitlichen, blassgelben Körper vereinigt, der in derselben Weise wie die aus rothem Phosphor dargestellte Verbindung mit Schwefelkohlenstoff behandelt, sich fast sofort löste und viermal umkrystallisirt, sehr schöne, reine Krystalle lieferte, deren Schmelzpunkt ebenfalls bei 166° C. lag. Analysirt zeigte er sich zusammengesetzt aus 43.5 pCt. S und 56.6 pCt. P, entsprechend der Formel P_4S_3 . Eine Dampfdichtebestimmung führte ebenfalls zur Formel P_4S_3 .