

verhindern. Etwa $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ der in der Lösung vorhandenen Säure war auskrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 40—40.5°, nach dem Umkrystallisieren in der gewöhnlichen früheren Art bei 41.5°. In einigen Fällen wurde durch langsame, keimfreie Verdunstung der Mutterlaugen nachgewiesen, daß auch in dieser noch die 42°-Säure enthalten war.

Nach durch einige Vorversuche erlangter Übung wurden 10 Versuche mit Allo- und 4 solche mit 58°-Isosäure durchgeführt. Die ersteren 10 Versuche gaben in 2 Fällen Allosäure zurück, in 2 anderen wurden die ankrystallisierten Blättchen von anscheinender 42°-Säure beim Abfiltrieren trübe und schmolzen wieder bei 68°; die übrigen 6 Versuche lieferten die 42°-Säure. Von den 4 Fällen mit 58°-Säure lieferten 2, wohl durch Infektion, Allosäure, die beiden anderen 42°-Säure.

Diese Versuche sprechen sehr für die Präexistenz auch in Ligroinlösung von 42°-Isosäure und für die Polymorphie der drei Säuren.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

61. Alfred Stock: Zur Kenntnis der Schwefelphosphorverbindungen.

6. Mitteilung¹⁾: Über das Tetraphosphorheptasulfid, P_4S_7 .

(Experimentell bearbeitet von Berla Hercovici.)

(Eingegangen am 31. Januar 1910.)

Das Phosphorsulfid P_4S_7 hat bisher wenig Beachtung gefunden. Mai entdeckte es 1891, als er das sog. Phosphortrisulfid, dessen Nichtexistenz jetzt erwiesen ist, darstellen wollte. Er erhitzte roten Phosphor und Schwefel im Verhältnis 2P:3S und bekam eine beim Abkühlen nicht vollständig erstarrende Masse, aus welcher er durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff bei 160° Krystalle des neuen Sulfids gewann. Dieses wurde, soviel aus der Literatur zu ersehen ist, in der Folgezeit nur noch einmal, von Helff bei seinen Arbeiten über die Molekulargröße der Phosphorsulfide (1893), untersucht. Helff isolierte es aus dem auch von Mai benutzten Reaktionsgemisch durch fraktionierte Destillation; er fand für das Sulfid die der Formel P_4S_7 entsprechende Dampfdichte.

¹⁾ Vergl. die vorige Mitteilung über P_4S_8 , diese Berichte 43, 150 [1910]. Die dort beschriebenen Ausgangsmaterialien, Methoden und Apparate wurden auch bei dieser Untersuchung benutzt.

In einer meiner früheren Mitteilungen²⁾ war gezeigt worden, daß die Sulfide P_4S_3 und P_2S_5 (P_4S_{10}), im richtigen Verhältnis mit einander gemischt und genügend hoch erhitzt³⁾, P_4S_7 geben. Da die Eigenschaften der Schmelzen die gleichen sind, wenn man diese aus fertigen Sulfiden oder aus den entsprechenden Mengen Phosphor und Schwefel herstellt, kann man die Elemente als Ausgangsmaterial benutzen. Nimmt man mehr Phosphor, als die Formel P_4S_7 verlangt, so bekommt man eine Mischung von P_4S_7 mit P_4S_3 , verwendet man einen Überschuß an Schwefel, so bildet sich ein Gemenge von P_4S_7 mit P_2S_5 . Die Isolierung des P_4S_7 aus dem Rohprodukt erfolgt am besten durch Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff. Da der Unterschied in der Löslichkeit zwischen P_4S_7 (1 : 3500) und P_4S_3 (1 : 1) sehr viel größer ist als bei P_4S_7 und P_2S_5 (1 : 450), läßt sich P_4S_7 leichter von P_4S_3 als von P_2S_5 trennen. Man arbeitet daher, worauf schon hingewiesen wurde (l. c., S. 2070), weil eine quantitative Bildung von P_4S_7 nicht erzielt werden kann, zweckmäßig auf die Entstehung eines Gemisches von P_4S_7 mit wenig P_4S_3 hin.

Vorschrift für die Darstellung des P_4S_7 . Man mengt 100 Teile mit Natronlauge gereinigten roten Phosphor innig mit 173 Teilen Schwefel (d. s. die auf $P_4S_7 + 5\%$ P_4S_3 berechneten Mengen), bringt die Mischung genau, wie es bei der Darstellung des P_4S_3 beschrieben wurde, in Portionen von 40–50 g zur Reaktion und erhitzt sie einige Zeit bis zum kräftigen Destillieren. Das erkaltete Produkt wird fein gepulvert und in dem in der 5. Mitteilung abgebildeten Extraktionsapparat aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert. Man beschickt die Extraktionshülse mit 40–50 g Rohsulfid und den Kolben mit ca. 300 ccm mittelst Phosphorpentoxyd getrocknetem Schwefelkohlenstoff, der in lebhaftem Sieden gehalten werden muß. Die Extraktion erfordert wegen der Schwerlöslichkeit des P_4S_7 etwa 48 Stunden. Das in glitzernden Kryställchen abgeschiedene Sulfid wird dann noch einmal in derselben Weise umkrystallisiert. Weiteres Umkrystallisieren verändert seine Reinheit nicht mehr, wie uns genaue Löslichkeitsbestimmungen zeigten, welche wir mit den verschiedenen Präparaten vornahmen. Die minimale Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff ist eine Eigenschaft des P_4S_7 , die es von den anderen Phosphorsulfiden unterscheidet und mit Vorteil zur Feststellung seiner Reinheit dienen kann. Schüttelt man eine größere Menge P_4S_7 mit Schwefelkohlenstoff, bestimmt die Konzentration der entstandenen

²⁾ Diese Berichte **42**, 2062 [1909].

³⁾ Auch in Schwefelkohlenstofflösung. Dieses Verfahren ist für die Darstellung des P_4S_7 zu unbequem.

Lösung und findet dafür den für P_4S_7 charakteristischen kleinen Wert, so ist die Anwesenheit anderer Sulfide in dem Präparat ausgeschlossen.

Die Krystalle des P_4S_7 werden schnell (wegen ihrer Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit) abgesaugt und im Wasserstoffstrom bei Zimmertemperatur oder bei 100° getrocknet. Sie haben die der Formel P_4S_7 entsprechende Zusammensetzung:

P_4S_7 . Ber. P 35.6, S 64.4.

Gef. » 35.8, » 64.3.

Die Molekulargröße des Sulfids ist nur aus der Dampfdichte bestimmt, da seine Löslichkeit in allen untersuchten Lösungsmitteln zu Molekulargewichtsbestimmungen nicht hinreicht. Die Dampfdichte entspricht bis etwa 700° der Formel P_4S_7 , oberhalb 750° verringert sie sich sehr schnell auf ungefähr den halben Wert¹⁾; offenbar zerfällt die Verbindung dann gänzlich.

Die Krystalle des P_4S_7 sind fast farblose, ganz schwach gelbstichige Prismen, deren Kleinheit eine genaue kristallographische Untersuchung unmöglich machte. Sie schmelzen zu einer blaßgelben Flüssigkeit. Die Schmelzkonstanten sind $305-308-310^\circ$ (korr.). Auch dieses Sulfid hat also, ebenso wie das P_4S_3 , keinen scharfen Schmelzpunkt. Wie bei jenem ist dies auf eine bei höherer Temperatur erfolgende geringfügige Zersetzung zurückzuführen, die auch in der abgeflachten Form des P_4S_7 -Maximums der Schmelzpunktkurven $P_4S_3-P_4S_7-P_2S_5$ (vergl. die 4. Mitteilung, diese Berichte **42**, 2067 [1909]) zum Ausdruck kommt. Bei gewöhnlicher Temperatur war eine spontane Zersetzung des P_4S_7 nicht zu beobachten; nach monatelangem Aufbewahren in zugeschmolzenen Gefäßen verhielten sich die Krystalle beim Schmelzen wie vorher.

Der Siedepunkt des P_4S_7 (nach Mai $332-340^\circ$ bei 11 mm) ist 523° bei 760 mm Druck. Bei dieser hohen Temperatur schreitet die Zersetzung des Sulfids merklich weiter vor als beim Schmelzpunkt; ein bei der Siedepunktsbestimmung verwendetes Präparat schmolz bei $290-298-306^\circ$ (zuvor bei $305-308-310^\circ$).

Die Dichte fanden wir bei 17° zu 2.19.

Das beste Lösungsmittel für P_4S_7 ist Schwefelkohlenstoff; aber auch in ihm löst sich das Sulfid nur spurenweise. 1 Teil P_4S_7 löst sich bei 17° in 3500, bei 0° in ca. 20000 Teilen Schwefelkohlenstoff.

Die Bestimmung der Löslichkeit bei der Siedetemperatur des Schwefelkohlenstoffs scheiterte daran, daß sich das Sulfid bei der höheren Temperatur ein wenig zersetzt und daher keine ganz zuverlässigen Werte für die Löslichkeit ermittelt werden konnten. Nach-

¹⁾ Stock und v. Bezold, diese Berichte **41**, 659 [1908].

dem wir eine reichliche Menge P_4S_7 12 Stunden mit siedendem Schwefelkohlenstoff in Berührung gelassen hatten, enthielt die auf 17° abgekühlte Lösung 1 Teil Sulfid auf 2900 Teile CS_2 , statt auf 3500 Teile, wie es für reines P_4S_7 hätte der Fall sein müssen. Das beim Eindampfen der Lösung hinterbleibende Sulfid schmolz bei $249-259-298^\circ$.

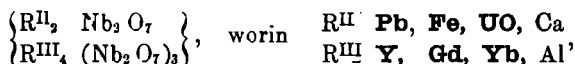
Gegen Feuchtigkeit ist P_4S_7 viel empfindlicher als P_4S_3 . Es riecht stark nach Schwefelwasserstoff, wenn es einige Zeit an freier Luft steht. Durch kaltes Wasser wird es langsam, durch heißes ziemlich schnell zersetzt. Alkalische Flüssigkeiten lösen es schon in der Kälte glatt auf.

Breslau, Technische Hochschule.

62. Otto Hauser: Über die Erden des Plumboniobits.

(Eingegangen am 31. Januar 1910.)

Vor einiger Zeit habe ich an dieser Stelle¹⁾ die Analyse und die mineralogischen Charakteristiken des von mir und L. Finckh neu aufgefundenen Minerals Plumboniobit mitgeteilt und für dasselbe die Formel



aufgestellt.

Für meine Untersuchungen hatte ich bis jetzt nur beschränkte Mengen gut definierten Analysenmaterials zur Verfügung. Ich war deshalb für die Bestimmung und Charakterisierung der seltenen Erden auf eine Gesamtmenge von ca. 2 g an Erden angewiesen, mit denen die Trennungs- und Fraktionierungsoperationen durchgeführt werden mußten. Es hatte sich dabei ergeben, daß die Gadoliniterden sowie Yttria bei weitem vorwiegen. Außerdem glaubte ich reichliche Mengen von Ytterbinerden feststellen zu können. Erbinerden konnten nur in geringer Menge nachgewiesen werden, und Ceriterden fehlten nach dem Ergebnis der gewöhnlichen nassen Analysenmethoden vollkommen.

Nun waren für meine Untersuchungen ausschließlich letztere Methoden zur Verwendung gekommen. In Anbetracht der kleinen Substanzmengen, die mir zur Verfügung gestanden hatten, schienen mir diese jedoch nicht hinreichend sicher. Hr. Prof. G. Eberhard, Pots-

¹⁾ Diese Berichte 42, 2270 [1909].