Aehnlichkeit der zwei Salzreihen zeigen, dass denselben nothwendig eine gleichartige Constitution zugeschrieben werden muss, so wie ich es kürzlich¹⁾ ausführlicher entwickelte.

Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt zu Kopenhagen, den 3. Januar 1885.

Ueber die Thiophosphorsäuren;

von

Dr. C. Kubierschky.

Schon oft ist darauf hingedeutet worden, wie sehr die Elemente Schwefel und Sauerstoff sich in Verbindungen analog verhalten. Vielfältige und scharfe Analogieen liessen sich erkennen bei Vergleichung der Zusammensetzung der Sulfide einerseits und der Oxyde andererseits. Schon geringer sind die gegenseitigen Beziehungen zwischen den Sauerstoffsäuren und den Thiosäuren. Die Reihe der sowohl im freien Zustande wie in ihren Verbindungen sehr wohl charakterisirten und bekannten Sauerstoffsäuren ist bereits eine überaus grosse; deren Studium ist zu einem fast vollständigen Abschluss gelangt, während die Untersuchung entsprechender Thiosäuren, hauptsächlich wegen ihrer im Gegensatz zu den Sauerstoffsäuren viel grösseren Zersetzlichkeit weit zurückgeblieben ist. Noch geringer ist unsere bisherige Kenntniss derjenigen Säuren oder Salze, deren Sauerstoff nur zum Theil durch Schwefel vertreten ist, Säuren und Salze also, die sich in einer Gestalt sowohl als Oxy- wie als Thioverbindungen kennzeichnen. Abgesehen von einer Anzahl hierher gehöriger organischer Säuren und Säurederivate, ferner einer Anzahl von unorganischen Säuren abgeleiteter Aethersäuren und Aether sind wohl nur zu nennen: die Thio-schwefelsäure (früher unterschwefelige Säure) und deren Salze,

¹⁾ Dies. Journ. [2] 29, 409.

94 Kubierschky: Ueber die Thiophosphorsäuren.

die von Nilson¹⁾ beschriebenen thioarsensauren Salze und die Thiomolybdate Gerhard Krüss' ²⁾; ferner die Salze der verschiedenen thiophosphorigen Säuren, die Lemoine³⁾ durch Einwirkung von P_2S_3 auf KOH, NaOH, NaSH und NH_4SH erhalten hat; ferner gehören hierher die Thiophosphorsäuren, über die bereits einige Arbeiten veröffentlicht sind, und von denen doch, abgesehen von organischen Abkömmlingen, erst eine: die Monothiophosphorsäure in ihrem Natriumsalz bekannt geworden ist: $Na_3PSO_3 + 12H_2O$ von Wurtz.⁴⁾

Die frühesten Angaben über Thiophosphate rühren her von Berzelius⁵⁾ einerseits und von Rose⁶⁾ andererseits. Ersterer stellte eine Reihe wenig charakteristischer Verbindungen von Metallen mit Phosphor und Schwefel dar durch Zusammenschmelzen von Schwefelmetallen mit Schwefelphosphor; auch beobachtete er, dass sich P_2S_5 in Alkalien auflöse; was bei dieser Lösung aber vor sich geht, stellte er nicht fest. Rose erhielt durch Ueberleiten von PH_3 über erhitztes K_2S_7 , bzw. K_2S Verbindungen von K, P und S, von denen die erste nach seiner Analyse fast der Formel K_3PS_4 , also einem Tetrathiophosphat, entspricht.

Rose's Analyse.	Berechn. auf K_3PS_4 .
K = 42,93	42,39
S = 48,47	46,38
P = 8,60	11,23

Beide, sowohl Rose wie Berzelius, sprechen sich dahin aus, dass in wässriger Lösung kein Thiophosphat Bestand haben könne.

Später wies Wurtz⁷⁾ nach, dass sehr wohl ein Sulfo-(Thio)phosphat sich in wässriger Lösung erhalten und rein daraus darstellen liesse. Durch Behandeln von Natronlauge

¹⁾ Dies. Journ. [2] 14, 167.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 205, 1. — Ber. Berl. chem. Ges. 1883, S. 2044; das. 1884, S. 1769.

³⁾ Compt. rend. 93, 480; das. 98, 45.

⁴⁾ Wurtz, Ann. chim. phys. [3] 20, 443.

⁵⁾ Pogg. Ann. 7, 158. — Ann. Chem. Pharm. 46, 129 u. 251.

⁶⁾ Pogg. Ann. 24, 312.

⁷⁾ Ann. chim. phys. [3] 20, 443.

mit Thiophosphorylchlorid erhielt er ein Salz von der Formel $\text{Na}_3\text{PSO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ in guten Krystallen, also ein Monothiophosphat, ein Phosphat, in welchem ein Sauerstoffatom durch Schwefel vertreten ist.

Die der Wurtz'schen Säure entsprechende Aethersäure stellte dann Cloëz¹⁾ einmal in der Weise dar, dass er P_2S_5 mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ behandelte, das andere Mal PSCl_3 mit alko-
holischem Kali bzw. Natron zersetzte.

Weiter auf diesem Wege gingen Carius²⁾ und Kovalévsky³⁾, indem dieselben eine ganze Reihe Aether, Aethersäuren und äthersaure Salze nicht nur der Monothiophosphorsäure, sondern auch der Di-, Tri- und Tetra-
thiophosphorsäure darstellten.

Cheorier⁴⁾ untersuchte die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, sowie auf Gemische von diesen mit Aetznatron.

Die Darstellung neuer Thiophosphorsäuren bzw. anorganischer Thiophosphate wurde seit der Entdeckung von Wurtz nicht mehr ausgeführt oder angestrebt, obgleich Verschiedenes geeignet sein konnte, zu deren Studium anzureizen. Gerade die zuletzt angeführten Arbeiten, bei denen es sich zumeist um die Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Alkohole handelt, mussten darauf zurückweisen, die Einwirkung desselben Körpers auf Alkalien, deren Analoga die Alkohole doch unbestritten sind, zu prüfen.

Ich selbst habe nun diese Prüfung unternommen, in der Hoffnung, dass sich bei der Auflösung von Fünffachschwefelphosphor in Schwefelalkalien vielleicht Alkaliperthiophosphat bilden möchte, und dieses auf irgend eine Weise sich in das bekannte Monothiophosphat oder auch in ein anderes, neues Thiophosphat mit mehr Schwefel sich zurückführen lassen möchte. Meine Versuche erstreckten sich in erster Linie auf Alkalihydrosulfide und Sulfide, ferner auf Calcium- und

¹⁾ Compt. rend. **24**, 388.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. **112**, 190; das. **119**, 289.

³⁾ Das. **119**, 303.

⁴⁾ Zeitschr. f. Chem. **1869**, S. 413.

Bariumhydrosulfid und endlich auf Magnesiumhydrosulfid, ausserdem aber auch auf Alkalien direct. Die Einwirkung des Fünffachschwefelphosphors¹⁾ ist glatt und der des Schwefels ganz ähnlich. Sie findet jedesmal unter einer bedeutenden Erwärmung statt. Die Lösungen enthalten in allen Fällen Thiophosphate, und zwar je nach der Höhe der Temperatur, bei welcher sich die Reaction vollzieht, solche mit mehr oder mit weniger Schwefel. Vorzugsweise bilden sich die Dithiophosphate. Am geeignetsten für die Versuche erwiesen sich die Natriumverbindungen: Hydroxyd, Hydrosulfid und Sulfid, wobei sowohl Mono-, wie Di- und Trithiophosphat in Lösung nachgewiesen, die ersten beiden auch in reinem Zustande erhalten werden konnten. Die entsprechenden Ammoniumverbindungen ergaben, auf dieselbe Weise in Wasser mit Phosphorpentasulfid behandelt, Lösungen, in denen sich ebenfalls in verschiedenen Fällen Mono-, Di- und Trithiophosphorsäure nachweisen liess. Von den gebildeten Verbindungen konnte jedoch nur das normale Dithiophosphat krystallisirt erhalten werden, während sich das Trithiophosphat als zu leicht zersetzlich erwies und das Monothiophosphat so leicht löslich war, dass eine Abscheidung in fester Form nicht gelang. Noch weniger zugänglich erwiesen sich die Kaliumverbindungen, von denen keine in festem Zustande erhalten werden konnten, da sie alle zu leicht löslich sind.

Aus Schwefelcalcium mit Phosphorpentasulfid liess sich krystallisirtes Dithiophosphat erhalten. Magnesiumhydrosulfid und Bariumhydrosulfid ergaben beide keine genügenden Resultate, insofern als ersteres wohl auch Thiophosphate bildet, diese sich aber nicht ohne Zersetzung isoliren lassen, letzteres aber beim Behandeln mit Phosphorpentasulfid sofort einen festen Körper abscheidet, in welchem sich eine bestimmte chemische Verbindung nicht nachweisen lässt.

¹⁾ Ich bediente mich bei der Darstellung der Thiophosphate stets eines käuflichen Pentasulfids, das mancherlei Unreinigkeiten enthielt, neben einem Ueberschuss von Schwefel, namentlich Eisen und Arsen. Keine derselben gingen in Lösung, sondern blieben allemal in Gestalt eines schwarzen Schlammes zurück, von dem die überstehenden Flüssigkeiten durch Filtration leicht zu trennen waren.

Die Monothiophosphorsäure.

Das Natriumsalz der Monothiophosphorsäure ist, wie schon erwähnt, von Wurtz dargestellt und mit seinen Reactionen beschrieben worden. Derselbe erhielt es durch Behandeln einer mässig concentrirten Natronlauge mit Phosphorschwefelchlorid (PSCl_3). Mir ist es gelungen, dieselbe Verbindung dadurch zu gewinnen, dass ich in mässig concentrirte Natronlauge allmählich gepulverten Fünffachschwefelphosphor (im Verhältniss von $6\text{NaOH} + \text{P}_2\text{S}_5$) eintrug. Die Heftigkeit der Reaction nimmt gegen das Ende hin bedeutend zu, namentlich wenn sich die Temperatur zu sehr erhöht, weshalb es sich empfiehlt, während der Reaction mit kaltem Wasser zu kühlen. Es bildet sich dann zuerst vorzugsweise Dithiophosphat, etwa nach folgender Gleichung:

Der hier auftretende Schwefelwasserstoff bildet mit dem überschüssigen Natron Schwefelnatrium, welches seinerseits mit dem Fünffachschwefelphosphor viel leichter als Aetznatron in Gegenwirkung tritt. — Bei der Reaction scheinen sich nicht nur Thiophosphate des Natriums, sondern auch Polysulfide desselben zu bilden, was jedenfalls von etwas dem Fünffachschwefelphosphor überschüssig beigemengtem Schwefel herrührt. Diese Polysulfide sind es auch jedenfalls, welche der Flüssigkeit einen mehr oder minder dunkelgelben Ton ertheilen. Um dieselben von ersteren zu trennen, versetzt man die erhaltene Lösung, nachdem sie ganz erkaltet, mit absolutem Alkohol¹⁾, wobei die Thiophosphate fast vollständig herausfallen, die Sulfide dagegen gelöst bleiben. Das Salzgemisch wird noch einige Male mit Alkohol gewaschen, dann bald wieder in Wasser aufgelöst und die Lösung längere Zeit auf einer Temperatur von 90° erhalten; dabei findet eine reichliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff statt, und die Lösung enthält schliesslich fast nur Monothio-

¹⁾ Manchmal tritt bei dieser Fällung mit Alkohol ein gewürzhafter Geruch auf, der jedenfalls von der Bildung von Aethern herrührt, die auch Carius (Ann. Chem. Pharm. **112**, 190) beschrieben hat.

98 Kubierschky: Ueber die Thiophosphorsäuren.

phosphat, welches auch bei gehörigem Eindampfen und Erkaltenlassen in dünnen sechsseitigen Blättchen herauskrySTALLISIRT. Das Erhitzen bis zum Siedepunkte ist zu vermeiden, da sich sonst das Monothiophosphat theilweise weiter in Phosphat zersetzt.

Monothiophosphate.

Natriummonothiophosphat: $\text{Na}_3\text{P SO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$. Die Beschreibung und Darstellung des Salzes findet sich bereits bei Wurtz, sowie in Vorstehendem angegeben. Noch hinzuzufügen wäre, dass sein Schmelzpunkt bei 60° liegt und es leicht übersättigte Lösungen bildet. Die Analyse des auf dem beschriebenen Wege erhaltenen Salzes ergab folgende Resultate:

Analyse:

1) 0,8900 Grm. des Salzes wurden bei niederer Temperatur in Wasser aufgelöst, mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt und durch einen Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd unter gleichzeitigem Erhitzen oxydirt.¹⁾ Dabei bildet sich glatt Natrium- bezw. Ammoniumphosphat und Sulfat. Die Lösung wurde darauf mit HCl übersättigt, die Schwefelsäure als BaSO_4 ausgefällt; es ergaben sich 0,5276 Grm. BaSO_4 , entspr. 8,12 % S; das überschüssig zugesetzte BaCl_2 wurde durch H_2SO_4 entfernt und darauf die Phosphorsäure als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bestimmt. Dieses betrug 0,2500 Grm., entspr. 7,91 % P.

2) 0,7076 Grm. des Salzes wurden mit CuO geglüht, wobei 0,3890 Grm. H_2O entwichen, entspr. 54,97 % H_2O .

¹⁾ Bei dieser, sowie den folgenden Analysen wurde Wasserstoffsuperoxyd als sehr bequem anzuwendendes Oxydationsmittel benutzt. Die Zuverlässigkeit seiner Wirkung wurde auch durch Behandlung anderer Schwefelverbindungen, wie der Alkalipolysulfide constatirt. Das käufliche Präparat enthält manchmal kleine Mengen von Schwefelsäure oder auch Chlornatrium; man darf daher nicht verfehlen, falls man solches anwendet, vorher auf seine Reinheit oder wenigstens die Abwesenheit von der Untersuchung schädlichen Stoffen zu prüfen. Ob man genügend H_2O_2 zugesetzt habe, erkennt man leicht daran, dass die Flüssigkeit farblos wird und bleibt. Sollte Gelbfärbung eintreten, so muss unverzüglich mehr von dem Oxydationsmittel hinzugefügt werden, noch ehe eine Abscheidung von Schwefel stattfindet.

	Gefunden.		Berechnet.
	1.	2.	
S =	8,12	—	8,08
P =	7,91	—	7,83
H ₂ O =	—	54,97	54,54

Kaliummonothiophosphat und Ammoniummonothiophosphat bilden sich in ähnlicher Weise wie das Natriumsalz, jedoch ist man nicht im Stande¹⁾, dieselben in fester Form zu erhalten. Bei der fortgesetzten Behandlung der Lösungen mit absolutem Alkohol schieden sich immer nur ölige Flüssigkeiten ab, in denen sowohl qualitativ wie quantitativ das Vorhandensein eines Monothiophosphates nachgewiesen werden konnte, aus denen sich jedoch auch bei erniedrigter Temperatur kein fester Körper ausschied.

Magnesiummonothiophosphat: $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{S}_2\text{O}_6 + 20\text{H}_2\text{O}$. Abgewogene Mengen Magnesiumsulfat und Natriummonothiophosphat (Verhältniss 3 Mol. zu 2 Mol.) wurden einzeln in kaltem Wasser gelöst und die Lösungen gemischt; alsbald schied sich ein weisses Krystallpulver aus, das mit kaltem Wasser ausgewaschen und auf Porzellan rasch getrocknet wurde. Dasselbe erwies sich bei der Untersuchung als normales Magnesiummonothiophosphat.

Analyse:

1) 0,4650 Grm. des Salzes wurden auf die oben beschriebene Weise oxydirt; dabei tritt an Stelle des Thiophosphats ein Gemenge von Ammoniummagnesiumphosphat und Magnesiumphosphat; um nur ersteres zu erhalten, versetzt man das Ganze bis zur vollkommenen Lösung mit HCl und fällt dann auf's Neue mit Ammoniak und Magnesiummischung. Der erhaltene Niederschlag geglüht, gab in vorliegendem Falle 0,1476 Grm. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entspr. 8,80 % P.

2) 0,8856 Grm. in ganz gleicher Weise behandelt, gaben 0,2842 Grm. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entspr. 8,93 % P.

3) 1,0506 Grm. wurden für's Erste ebenso wie in 1) behandelt, jedoch die dann mit HCl erhaltene Lösung mit einem Ueberschusse von Ammoniak und Natriumphosphat gefällt. Der Niederschlag geglüht gab 0,4616 Grm. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entspr. 9,48 % Mg.

4) 0,9676 Grm. gaben in ganz derselben Weise 0,4226 Grm. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entspr. 9,42 % Mg. Die von dem Ammoniummagnesiumphosphat abfiltrirte Lösung wurde stark mit HCl übersättigt und die

¹⁾ Wurtz konnte ebenfalls das Kaliumsalz nicht isoliren.

100 Kubierschky: Ueber die Thiophosphorsäuren.

Schwefelsäure als BaSO_4 ausgefällt. Es wurden erhalten 0,6792 Grm. BaSO_4 , entspr. 9,62 % S.

5) 0,5 Grm. mit CuO geglüht gaben 0,2754 Grm. H_2O , entspr. 55,08 %.

	Berechnet.	Gefunden.				
		1.	2.	3.	4.	5.
P =	9,48	8,80	8,93	—	—	—
Mg =	11,01	—	—	9,48	9,42	—
S =	9,78	—	—	—	9,62	—
H_2O =	55,04	—	—	—	—	55,08

Ammoniummagnesiummonothiophosphat:
 $\text{MgNH}_4\text{PSO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$. Eine beliebige Quantität Natriummonothiophosphat wird in kaltem Wasser gelöst und mit einem Ueberschuss von Ammoniak und Magnesiamischung versetzt. Allmählich scheidet sich das Doppelsalz, manchmal in prächtig sternförmig gruppirten Nadelchen aus. Das mit Wasser gewaschene und getrocknete Salz war folgendermaassen zusammengesetzt.

Analyse:

1) 0,9306 Grm. wurden in genau derselben Weise behandelt, wie in der vorigen Analyse unter 1) angegeben. Man erhielt 0,3211 Grm. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entspr. 9,61 % P.

2) 1,1210 Grm. gaben in gleicher Weise 0,3762 Grm. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entspr. 9,35 % P.

3) 1,3824 Grm. gaben bei einer ähnlichen Behandlung wie in 4) der vorigen Analyse 0,4926 Grm. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entspr. 7,69 % Mg und 1,0084 Grm. BaSO_4 , entspr. 10,01 % S.

	Berechnet.	Gefunden.		
		1.	2.	3.
P =	9,84	9,61	9,35	—
Mg =	7,62	—	—	7,69
S =	10,16	—	—	10,01

Die Dithiophosphorsäure.

Diese, sowie deren Salze sind bisher unbekannt gewesen, abgesehen von einigen wenig untersuchten äthersauren Salzen. Mir gelang es, normale Dithiophosphate in ganz ähnlicher Weise zu erhalten, wie oben bei der Darstellung der Monothiophosphate beschrieben wurde, nämlich durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf

Alkalien, Schwefelalkalien bzw. Erdalkalien, Erdalkalienhydrosulfide und Magnesiumhydrosulfid. Am besten charakterisirt erwies sich auch hier wieder das Natriumsalz, das man verhältnissmässig leicht ganz rein erhalten kann. Die Darstellung geschieht wieder durch Auflösen von Phosphor-pentasulfid in Natron- oder Schwefelnatriumlösung. Die Umstände und Bedingungen dabei sind schon angegeben; auch dass sich vorzugsweise Dithiophosphat bildet. Nur vorzugsweise, denn nebenbei bildet sich bei mittlerer Temperatur noch Trithiophosphat, das nachher bei der Behandlung mit Alkohol mit aus der Lösung herausfällt. Dieses mit Alkohol gefällte und gewaschene, aus einem Gemenge von Natriumdithiophosphat und Trithiophosphat bestehende Salzgemenge löst man, ohne es erst zu trocknen, bald wieder in Wasser auf und erwärmt die Lösung einige Zeit gelinde (bis 50° — 55°), bis dieselbe kein Trithiophosphat mehr enthält. Die Abwesenheit des Trithiophosphats erkennt man am besten daran, dass eine Probe der Lösung mit Kobaltsulfat nicht mehr eine gelbe oder braune Färbung, sondern eine grüne giebt. Sobald der Uebergang aus Trithiophosphat in Dithiophosphat beendet ist, beginnt auch langsam die Umwandlung in Monothiophosphat; ob sich also etwa schon etwas von diesem gebildet hat, erkennt man daran, dass eine Probe der Lösung mit Chlorcalciumlösung eine Trübung giebt, da nämlich das Calciummonothiophosphat durchaus unlöslich, das Dithiophosphat aber leicht löslich ist. Die Lösung, von der man sich überzeugt hat, dass sie hauptsächlich Dithiophosphat enthält, lässt man erkalten und fällt wieder mit Alkohol. Der Niederschlag ist fast reines Natriumdithiophosphat. Löst man ihn in möglichst wenig Wasser unter gelindem Erwärmen (nicht über 40°) auf und lässt die Lösung erkalten, so krystallisirt die reine Verbindung bei genügender Abkühlung in schönen, farblosen, sechsseitig-prismatisch ausgebildeten Krystallen heraus. Ein kleiner Zusatz von Alkohol zu dem Wasser, aus dem man das Salz umkrystallisirt, ist von Vortheil, insofern, als derselbe die grosse Löslichkeit des letzteren etwas abschwächt. Bewerkstelligt man das Umkrystallisiren innerhalb einer kurzen

102 Kubierschky: Ueber die Thiophosphorsäuren.

Zeit, so schiesst das Salz in feinen, glänzenden Nadeln an, die eine Längenausdehnung bis zu mehr als 2 Cm. haben. Bedient man sich zur Darstellung anfangs statt des Natriumhydrats des Hydrosulfids, so gelangt man doch bei Innehaltung der angegebenen Maassregeln zu demselben Resultate.

Dithiophosphate.

Natriumdithiophosphat: $\text{Na}_3\text{PS}_2\text{O}_2 + 11\text{H}_2\text{O}$. Die Darstellung, sowie äussere Erscheinung desselben wurde soeben beschrieben; noch hinzufügen will ich, dass es bereits bei 45° — 46° schmilzt und noch leichter als das Monothiophosphat übersättigte Lösungen bildet. Bei wenig höherer als der Zimmertemperatur zersetzt sich das Salz allmählich unter Abscheidung von Schwefel, indem es dabei in Monothiophosphat, bezw. Phosphat übergeht. Während also in Lösung dieselbe Umwandlung hauptsächlich unter Schwefelwasserstoffbildung vor sich geht, tritt hier der Sauerstoff der Luft direct an Stelle des Schwefels, welcher als solcher abgeschieden wird. — Die nachstehenden Analysen stammen von verschiedenen Proben.

Analyse:

1) 0,5358 Grm. wurden unter Zusatz von H_2SO_4 stark mit Wasser gekocht, und zwar bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruchs. Nachher wurde Ferrichlorid im Ueberschuss hinzugefügt und die Phosphorsäure mit Eisenoxyd auf die bekannte Weise gefällt. Das im Filtrat befindliche Natriumsulfat wurde bestimmt. Es betrug 0,2972 Grm., entspr. 17,96 % Na.

2) 1,5432 Grm. wurden mit Wasserstoffsuperoxyd oxydirt, die gebildete Schwefelsäure gab 1,8436 Grm. BaSO_4 , entspr. 16,40 % S.

3) 1,2180 Grm. gaben in gleicher Weise 1,4360 Grm. BaSO_4 , entspr. 16,26 % S und 0,3420 Grm. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entspr. 7,87 % P.

4) 0,7304 Grm. des Salzes lieferten in gleicher Weise 0,8766 Grm. BaSO_4 , entspr. 16,46 % S und 0,2070 Grm. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entspr. 7,88 % P.

5) 0,5058 Grm. mit CuO geglüht gaben 0,2504 Grm. H_2O , entspr. 49,49 %.

Berechnet.	Gefunden.				
	1.	2.	3.	4.	5.
Na = 17,51	17,96	—	—	—	—
S = 16,24	—	16,40	16,26	16,46	—
P = 7,87	—	—	7,87	7,88	—
H_2O = 50,25	—	—	—	—	49,49

Kaliumdithiophosphat: konnte eben so wenig wie Monothiophosphat in krystallisirtem Zustande erhalten werden, da es wenigstens eben so leicht löslich wie letzteres ist, und seine Lösung noch leichter zersetzlich ist.

Ammoniumdithiophosphat: $(\text{NH}_4)_3\text{P}_2\text{S}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ammoniakflüssigkeit (etwa 6—7 proc.) wurde unter Vermeidung zu hoher Temperatur so lange mit gepulvertem Fünfschwefelphosphor versetzt, als noch eine merkliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff statthatte. Die etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit wurde soweit mit Alkohol gemischt, dass sie eben noch klar blieb, und dann mit letzterem überschichtet, worauf nach einiger Zeit das Dithiophosphat in farblosen feinen Nadeln herauskrystallisirte. Beim Liegen an der Luft verwittern die Krystalle etwas, und zwar unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel.

Analyse:

0,7696 Grm. des mit Fliesspapier rasch abgetrockneten Salzes wurden auf die bekannte Weise mit H_2O_2 oxydirt. Aus der Lösung erhielt ich 1,6274 Grm. BaSO_4 , entspr. 29,04 % S. und 0,4064 Grm. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{P}_7$, entspr. 14,75 % P.

	Berechnet.	Gefunden.
P =	14,28	14,75
S =	29,49	29,04

Bariumdithiophosphat: $\text{Ba}_3\text{P}_2\text{S}_4\text{O}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$. Vermischt man die Lösungen von Bariumchlorid und Natriumdithiophosphat, so fällt sofort Bariumdithiophosphat in Gestalt eines weissen Niederschlages heraus. Derselbe nimmt bald einen entschiedenen, namentlich beim Schütteln der Flüssigkeit recht sichtbaren Seideglanz an, welcher jedenfalls davon herrührt, dass der Niederschlag in einen krystallinischen Zustand übergeht. Nach dem Trocknen verliert er jeden Glanz vollkommen, auch ist durch's Mikroskop an demselben weder im feuchten noch im trocknen Zustande irgend welche Form zu erkennen. — Die verschiedenen untersuchten Proben stammen wiederum aus verschiedenen Darstellungen.

104 Kubierschky: Ueber die Thiophosphorsäuren.

Analyse:

1) 1,3026 Grm. des Salzes wurden in ammoniakalischem Wasser aufgeschlämmt und mit Wasserstoffsuperoxyd oxydirt. Nachher wurde mit HCl angesäuert und noch ein Ueberschuss von H_2SO_4 hinzugefügt. Der Niederschlag von BaSO_4 wog 1,1334 Grm., entspr. 51,11% Ba. Von derselben Probe wurden noch 0,3572 Grm. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ erhalten, entspr. 7,63% P.

2) 1,3300 Grm. gaben in derselben Weise 1,1560 Grm. BaSO_4 , entspr. 51,11% Ba, und 0,3676 Grm. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entspr. 7,70% P.

3) 1,3566 Grm. wurden erst oxydirt, dann mit HCl angesäuert und ein Ueberschuss von BaCl_2 hinzugefügt. Der Niederschlag von BaSO_4 betrug 1,4094 Grm., entspr. 14,27% S. Nach Wegschaffung des überschüssigen Bariums wurde die Phosphorsäure bestimmt. Es ergaben sich 0,3795 Grm. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entspr. 7,79% P.

4) 1,2354 Grm. gaben in gleicher Weise: 1,4478 Grm. BaSO_4 , entspr. 16,08% S.

5) 0,8636 Grm. mit CuO geglüht gaben 0,1572 Grm. H_2O , entspr. 18,20%.

Berechnet.	Gefunden.				
	1.	2.	3.	4.	5.
Ba = 50,80	51,11	51,11	—	—	—
S = 15,82	—	—	14,27	16,08	—
P = 7,66	7,63	7,70	7,79	—	—
$\text{H}_2\text{O} = 17,80$	—	—	—	—	18,20

Calciumdithiophosphat. Beim Eintragen von Phosphorpentasulfid in Calciumhydrosulfidlösung bildet sich ebenfalls vorzugsweise Dithiophosphat. Durch rasches Verdunsten der Lösung konnte dasselbe auch wohl in farblosen Nadeln krystallisirt erhalten werden, jedoch ist das Salz von einer solch' grossen Zersetzlichkeit, dass sich keine Analyse davon machen liess. Auch durch Fällen mit Alkohol kam man zu keinem Resultat, da dieser die Lösung zersetzt.

Magnesiumdithiophosphat ist leicht löslich; es bildet sich auf dieselbe Weise wie das entsprechende Calciumsalz, ist aber noch unbeständiger wie dieses.

Magnesiumammoniumdithiophosphat:

erhält man leicht in ganz derselben Weise wie das entsprechende Monothiosalz. Auch äusserlich ähnelt es demselben vollkommen.

Analyse:

1) 1,0466 Grm. wurden in bekannter Weise oxydirt, die Flüssigkeit dann angesäuert und das Magnesium gefällt. Man erhielt 0,4210 Grm. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entspr. 8,68 % Mg; ausserdem ergaben sich 1,7222 Grm. BaSO_4 , entspr. 22,58 % S.

2) 0,9804 Grm. gaben in eben derselben Weise 0,3966 Grm. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entspr. 8,72 % Mg, und 1,5984 Grm. BaSO_4 , entspr. 22,37 % S.

3) 1,1264 Grm. wurden gelöst mit HCl , nachdem sie vorher mit H_2O_2 oxydirt waren und dann mit überschüssigem Ammoniak und Magnesiamischung versetzt. Die erhaltenen 0,4399 Grm. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entsprachen 10,88 % P.

	Berechnet.	Gefunden.		
		1.	2.	3.
Mg =	8,66	8,68	8,72	—
S =	23,10	22,58	22,37	—
P =	11,18	—	—	10,88

Die Trithiophosphorsäure.

Wenn es mir auch nicht gelungen ist, ein Trithiophosphat ganz rein zu isoliren, so glaube ich doch annehmen zu dürfen, dass sich ein solches ebenfalls bei Behandlung von NaSH mit P_2S_5 bildet. Bewerkstelligte ich nämlich die Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Natriumhydrosulfid bei einer Temperatur von nicht über 20° , erwärmte dann die Lösung vorsichtig bis auf etwa 25° , versetzte sie dann so lange mit Alkohol, dass sie eben noch klar blieb, und liess das Ganze erkalten, so schieden sich harte, anscheinend homogene Krystalle aus. Ihre Analyse ergab folgende Resultate:

1) 1,0284 Grm. ergaben nach der gewöhnlichen Methode 1,5416 Grm. BaSO_4 , entspr. 20,59 % S, und 0,2880 Grm. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entspr. 7,82 % P.

2) 0,6532 Grm. mit CuO geglüht gaben 0,3172 Grm. H_2O , entspr. 48,56 %.

Das Verhalten der Lösung zeigte an, dass kaum andere Körper als Thiophosphate gegenwärtig waren. Da der Procentgehalt des untersuchten Stoffes an Phosphor gleich ist dem des Natriumdithiophosphats, so folgt, dass der isomorph beigemischte Körper eben denselben Phosphorgehalt haben musste, während dessen Schwefelgehalt ein höherer sein

106 Kubierschky: Ueber die Thiophosphorsäuren.

musste. Berechnet man nach diesen Betrachtungen den isomorph beigemischten Bestandtheil als Natriumtrithiophosphat, so zeigt sich, dass die berechneten Procentzahlen mit den gefundenen gut übereinstimmen.

	Berechnet auf	Berechnet auf
	$(\text{Na}_3\text{PS}_2\text{O}_2 + 11\text{H}_2\text{O}) + (\text{Na}_3\text{PS}_3\text{O} + 10\text{H}_2\text{O})$	$\left\{ \begin{array}{l} 52,73\% \text{ Na}_3\text{PS}_3\text{O} + 10\text{H}_2\text{O} \\ 47,27\% \text{ Na}_3\text{PS}_2\text{O}_2 + 11\text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$
S =	20,59	20,36
P =	7,82	7,88
H ₂ O =	48,56	48,09
		20,58
		7,89
		48,20

Reactionen der Thiophosphorsäuren.

In möglichster Kürze will ich noch auf das Verhalten der Thiophosphate gegen Reagentien eingehen. Dasjenige der Monothiophosphate ist zum Theil schon von Wurtz angegeben; das der Dithiophosphate unterscheidet sich in Manchem wesentlich von jenem. Zur Untersuchung der Reactionen der Trithiophosphate wurde aus einer Lösung von Di-Trithiophosphat das erstere fortgeschafft, was leicht durch Zusatz eines löslichen Strontiumsalzes gelang; Strontiumdithiophosphat ist unlöslich, das Trithiophosphat löslich.

Bei Zusatz von Säuren werden alle Thiophosphate leicht unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zerlegt, zum Theil findet dabei eine Ausscheidung von Schwefel statt, was beim Monothiophosphat auch bereits Michaëlis¹⁾ bemerkt hat.

Die Monothiophosphate geben mit löslichen Calcium-, Barium- und Strontium-Salzen weisse, voluminöse Niederschläge, die Dithiophosphate nur mit Barium- und Strontium-Salzen weisse, schön seideglänzende Niederschläge, die mit den entsprechenden Thiosulfaten grosse Aehnlichkeit haben; mit Calciumsalzen entsteht kein Niederschlag. Trithiophosphat giebt mit Calcium- und Strontium-Salzen keinen Niederschlag, mit Bariumsalz einen ähnlichen wie Dithiophosphat.

Mit Cadmium-, Kupfer-, Silber- und Quecksilberoxydulsalzen geben alle Thiophosphate Niederschläge, die ausser denen des Cadmiums mehr oder weniger gefärbt sind und sich alle mehr oder weniger zersetzen. Die Zersetzung findet

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1872, S. 5.

theils sofort, theils nach kürzerem oder längerem Stehen, immer aber schnell beim Kochen statt, und zwar stets unter Bildung des entsprechenden Schwefelmetalls.

Wenig Quecksilberchlorid giebt mit Thiophosphaten gelbe bis braunrothe Niederschläge, die beim Kochen in schwarzes Schwefelquecksilber übergehen. Viel Sublimat dagegen verursacht eine weisse Fällung, welche sich beim Kochen nicht verändert.¹⁾

Schwefelsaures Manganoxydul giebt mit Monothiophosphat einen weissen Niederschlag. Ein geringer Zusatz von ersterem zu Dithiophosphat erzeugt eine grüne Färbung, die beim Schütteln der Flüssigkeit mit Luft dunkler wird. Ein weiterer Zusatz giebt einen dunkelgrünen Niederschlag, der beim Stehen allmählich weiss wird, bei erneutem Schütteln mit Luft wieder grün, beim Stehen wieder weiss. Die Erscheinung lässt sich mehrmals hinter einander hervorrufen.

Eisenoxydsalz giebt mit Dithiophosphat keine, mit Monothiophosphat eine schmutzig-graugrüne Fällung. Wenig Eisenoxydsalz giebt mit allen drei Thiophosphaten mehr oder weniger intensiv rothe Flüssigkeiten; beim Kochen findet stets eine Abscheidung von FeS statt. Viel Eisenchlorid giebt nur mit Monothiophosphat einen dunkel rothbraunen Niederschlag, mit Di- und Triphosphat keinen. Bei längerem Kochen entwickelt sich H_2S unter Bildung von Eisenphosphat.²⁾ Versetzt man Lösungen von Thiophosphaten, welche etwas Alkalisulfid enthalten, mit einer geringen Menge von Eisenchlorid, so entsteht eine äusserst intensiv-grüne Färbung, welche mehrere Tage unverändert bleibt.

Kobaltsulfat giebt einen blauen Niederschlag mit Monothiophosphat; derselbe ist im Ueberschuss von letzterem mit

¹⁾ Das hier beobachtete Verhalten des Quecksilberchlorids ist dem desselben Reagenses gegen Polythionate sehr ähnlich, insofern als nach Rose's Handbuch der qualitativen Analyse dasselbe in geringer Menge mit Tri- und Tetrathionat weisse Niederschläge giebt, die beim Kochen schwarz werden, ein Ueberschuss davon einen weissen bis gelblichen, der beim Kochen weiss bleibt oder wird.

²⁾ Wurtz, a. a. O. S. 476: Celui (le sulphophosphate) de peroxyde de fer est un précipité gélatineux, d'un rouge foncé, que l'ébullition n'altère pas

intensiv blauer Farbe löslich.¹⁾ Mit Dithiophosphat entsteht ein schmutzig-grüner Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Dithiophosphats mit intensiv grüner Färbung löst, mit Trithiophosphat entsteht eine rothe bis braune Färbung. Beim Erhitzen bildet sich in allen Fällen schwarzes Schwefelkobalt. Was übrigens die hier auftretenden Farbenercheinungen betrifft, so ist bei einem Gemenge der verschiedenen Thiophosphate das mit dem höchsten Schwefelgehalt ausschlaggebend, auch wenn es nur in ganz geringer Menge neben den anderen vorhanden ist. Wird also eine Auflösung von Natriummonothiophosphat durch einen Tropfen Kobaltlösung blau gefärbt, so bewirkt ein nachheriger Zusatz von nur sehr wenig Dithiophosphat einen Uebergang der Farbe in Grün, Trithiophosphat in Gelb bis Braun. Eigenthümlich ist, dass beim vorsichtigen, nachträglichen Erwärmen derselben Lösung wieder die umgekehrten Farbenwandlungen eintreten. Der Uebergang zum Blau ist nicht sehr deutlich, da fast gleichzeitig mit demselben eine intensive Schwarzfärbung, von Schwefelkobaltausscheidung herrührend, stattfindet.

Nickelsulfat im Ueberschuss giebt mit Monothiophosphat einen hellgrünen, mit Dithiophosphat einen schmutzig-blauen Niederschlag. Wenig Nickelsalz giebt in beiden Fällen blauviolette Lösungen.

Die Oxydationsmittel verhalten sich gegen die einzelnen Thiophosphate verschieden. Salpetersäure scheidet aus allen sofort Schwefel ab. Kaliumpermanganat, Dichromat und Ferridcyankalium werden zum Theil bereits in der Kälte, immer aber beim Erwärmen unter Schwefelabscheidung reducirt. Jodlösung wird von Monothiophosphat unter sofortiger Abscheidung von Schwefel entfärbt, Di- und Trithiophosphat bewirken ebenfalls Entfärbung, aber ohne Schwefelabscheidung. Bei längerem Stehen und beim Erhitzen findet solche ebenfalls statt, in angesäuerter Lösung langsamer.²⁾

¹⁾ Wurtz hat diese Löslichkeit nicht beobachtet.

²⁾ Es ist nicht unwahrscheinlich, dass hier der Vorgang ein ähnlicher ist, wie bei der Einwirkung von Jod auf die Thiosulfate, dass also das Jod Natrium eliminirt und durch Aneinanderlagerung zweier Atomcomplexe mit je einem Atom Phosphor sich den Polythionaten

Bei einer Vergleichung der Löslichkeiten der verschiedenen Thiophosphate bezw Phosphate stellt sich heraus, dass die betreffenden Salze, soweit sie bekannt, um so löslicher sind, je mehr sie Thio- und je weniger sie Oxysalze sind. So sind z. B. die normalen Phosphate von Zink, Magnesium, Aluminium, Eisen, Kobalt und Nickel alle unlöslich; deren Monothiophosphate ebenso, wohl aber sind letztere alle mehr oder weniger in einem Ueberschuss von Natriummonothiophosphat löslich. Die entsprechenden Dithiophosphate sind bis auf die des Nickels und Kobalts alle löslich; diese lösen sich sehr leicht im Ueberschuss des Dithiophosphats. Die Trithiophosphate der genannten Körper endlich sind alle leicht löslich.

Bei den Phosphaten, bezw. den untersuchten Thiophosphaten der Alkalien nimmt die Löslichkeit zu mit dem Steigen des Atomgewichts des im Salz enthaltenen Metalls¹⁾; ferner bedingt wieder der successive Eintritt von Schwefel in die Verbindung eine grössere Löslichkeit. Bei den entsprechenden Verbindungen der Erdalkalien nimmt dagegen die Löslichkeit mit steigendem Atomgewicht ab, während der Eintritt von Schwefel in die Verbindung auch hier wieder ein Zunehmen derselben bedingt. Zur besseren Uebersicht gebe ich nachstehende Tabelle:

Phosphat	Monothiophosph.	Dithiophosphat	Trithiophosphat	von
schwer lösl.	lösl.	lösl.	—	Li
lösl.	lösl.	lösl.	lösl.	Na
lösl.	sehr leicht lösl.	sehr leicht lösl.	—	K
unlös.	unlös.	lösl.	lösl.	Ca
unlös.	unlös.	schwer lösl.	lösl.	Sr
unlös.	unlös.	unlös.	unlös. (schwer lösl.?)	Ba

analog zusammengesetzte Verbindungen bilden, die aber von noch viel grösserer Zersetzlichkeit wie jene sind. Uebrigens findet die Zersetzung von Polythionsäuren in sauren Lösungen ebenfalls langsamer statt.

¹⁾ Godeffroy (Ber. Berl. chem. Ges. 1876, S. 1365) hat schon darauf hingewiesen, dass beinahe sämtliche einfache Salze des Cäsiums und Rubidiums leichter löslich sind, wie die der anderen Alkalimetalle.

Es mag hier daran erinnert werden, dass auch bei den Salzen der Thioschwefelsäure (frühere unterschweflige Säure), welche aus anderen zwingenden Gründen längst als die der Schwefelsäure selbst entsprechende Monothiosäure anerkannt ist, die Löslichkeitsverhältnisse den hier beobachteten ähnlich sind, insofern als sich die Thiosulfate gegen die entsprechenden Sulfate im Allgemeinen durch eine grössere Löslichkeit auszeichnen.

Spectralreactionen.

Die vielen bei den Reactionen der Thiophosphorsäuren auftretenden gefärbten Lösungen veranlassten mich zur Untersuchung von Absorptionsspectren. Die erhaltenen Resultate theile ich in Nachstehendem mit.

1) Kobaltmonothiophosphat giebt zwei ausgezeichnete Streifen, einen stärkeren bei *B*, hart an der Grenze des Sichtbaren, aber noch wohl getrennt, und einen schwächeren bei *d*.

2) Die Reaction von Kobaltdithiophosphat ist bei Weitem empfindlicher. Die sehr intensiv grüne Flüssigkeit zeigt einen Streifen im Roth und eine Auslöschung des violetten Endes.

3) Kobalttrithiophosphat ist ebenfalls sehr empfindlich. Das Spectrum ist ähnlich dem vorigen, nur erscheint der Streifen im Roth mehr nach dem Ende verschoben, ebenso ist die Auslöschung im Violett eine viel grössere.

4) Die Reactionen der Nickelthiophosphate ähneln sich alle sehr; am besten tritt die des Dithiophosphats hervor. Das Spectrum zeigt einen Streifen im Roth und eine Auslöschung im Blau.

5) Mangandithiophosphat giebt eine wenig charakteristische Auslöschung im Violett.

6) Die braunrothen Lösungen von Ferri-Di- und Tri-thiophosphat geben die ebenfalls wenig charakteristischen, in der Figur verzeichneten Spectren.

7) Die, irgend ein Thiophosphat und Schwefelalkali enthaltende und durch Zusatz einer sehr geringen Menge

Eisenchlorid intensiv grün gefärbte Flüssigkeit giebt einen starken Streifen bei *Dd* und einen deutlich erkennbaren Schatten bei *bE*.

Leider gelang es nicht, Beziehungen festzustellen zwischen den in Obigem beschriebenen Thiophosphaten und den von Carius, Kovalevsky und Anderen dargestellten Aethern und äthersauren Salzen, da die normalen Thiophosphate des Bleis und Silbers, durch welche dies hätte bewerkstelligt werden können, von zu grosser Zersetzlichkeit sind.

Berlin, Anorganisches Laboratorium der technischen Hochschule.