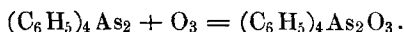


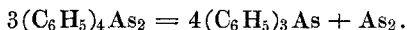
dem einen von uns¹⁾ angegebenen Methode dargestellt, wird in Alkohol gelöst, phosphorige Säure im Ueberschuss hinzugefügt und das Ganze am Rückflusskühler gekocht. Nach einiger Zeit trübt sich die Flüssigkeit und es scheidet sich das Phenylkakodyl als farbloses Oel aus, welches nach einigen Stunden krystallinisch erstarrt. Mitunter wird es auch direkt im festen Zustand abgeschieden. Nach dem möglichst vollständigen Abgiessen des Alkohols wird das Phenylkakodyl wiederholt mit kleinen Mengen von Aether gewaschen und dann im Kohlensäurestrom auf dem Wasserbade getrocknet. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	62.84	62.82 pCt.
H	4.37	4.59 »

Das Phenylkakodyl bildet eine weisse, krystallinische Masse und ist in Alkohol etwas, weniger leicht in Aether löslich. Es schmilzt bei 135° und oxydirt sich an der Luft schnell zu dem Anhydrid der Diphenylarsinsäure:



Mit Chlor bildet es Diphenylarsenrichlorid $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}_3$, bei der trocknen Destillation zersetzt es sich, indem freies Arsen und Triphenylarsin entstehen:



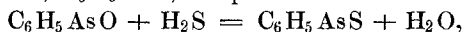
Aachen, im August 1882.

393. C. Schulte: Ueber Phenylarsensulfide.

[Mittheilung aus dem organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 12. August.)

Die Bildung der in der vorhergehenden Abhandlung erwähnten Phenylarsensulfide aus Arsenbenzol veranlasste mich zu näherem Studium derselben und im Anschluss daran zur Untersuchung des Verhaltens von Schwefelwasserstoff zu Monophenylarsenoxyd und Monophenylarsenchlorür einerseits, zu Monophenylarsinsäure andererseits. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung der beiden ersten Substanzen entsteht, wie zu erwarten war, Phenylarsenmonosulfid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsS}$, entsprechend den Gleichungen:



Es verläuft also hier die Reaktion genau in der gleichen Weise wie bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsentrioxyd oder

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 201, 229.

Arsenchlorür: Der Sauerstoff oder das Chlor wird durch Schwefel ersetzt. Gegen Phenylarsinsäure verhält sich Schwefelwasserstoff dagegen anders als gegen Arsensäure. Bei dieser tritt bekanntlich zuerst Reduktion zu Arsentrioxyd ein, und dieses setzt sich dann mit Schwefelwasserstoff zu Arsentrisulfid und Wasser um.

Bei der Phenylarsinsäure findet freilich auch eine Reduktion statt, aber es entsteht nicht Arsenmonosulfid und Schwefel, sondern ein Phenylarsensesquisulfid, $C_6H_5AsS\frac{S}{2}$, d. h. $(C_6H_5)_2As_2S_3$, also nicht ein Derivat von Arsentrisulfid, As_2S_3 , sondern von einem hypothetischen (vielleicht nur noch nicht dargestellten) Arsentetrasulfid, As_2S_4 , welches dem bekanntlich sehr beständigen und sich leicht bildenden Phosphortetrasulfid, P_2S_4 , entspricht. Ein dem Arsenpentasulfid, As_2S_5 , entsprechendes Phenylarsendisulfid vermochte ich in keiner Weise zu erhalten.

Dies überraschende Resultat ist jedoch, wie ich weiter unten zeigen werde, unzweifelhaft richtig, da das grosse Krystallisationsvermögen des Phenylarsensesquisulfids die Annahme, dass ein Gemisch mehrerer Sulfide oder ein unreines Monosulfid vorliege, völlig ausschliesst.

Phenylarsenmonosulfid, C_6H_5AsS . Phenylarsenoxyd wurde in Alkohol gelöst und in die verdünnte Lösung Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet. Unter schwachem Erwärmen geht die Reaktion vor sich; Phenylarsensulfid fällt zum Theil als gelblich weisses Pulver, zum Theil als zähe Masse aus. Das Reaktionsprodukt muss zuerst mit Alkohol, dann mit warmem Ammoniak ausgewaschen werden. Es bildet sich nämlich neben Phenylarsensulfid stets etwas Schwefelarsen, das durch Ausziehen mit Ammoniak in Lösung geht. Die Menge desselben ist nur eine geringe, erschwert aber das spätere Ausziehen des Phenylarsensulfids mit Benzol bedeutend. Seine Bildung erfolgt wahrscheinlich nach der Gleichung:



Der Filtrerrückstand wird auf's Neue mit Alkohol gewaschen, dann bei niedriger Temperatur völlig ausgetrocknet und in einem Kölbchen wiederholt mit siedendem Benzol ausgezogen. Aus dem Filtrat krystallisirt beim Erkalten sogleich das Phenylarsenmonosulfid in feinen, weissen Nadeln.

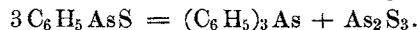
Auf eine alkoholische Lösung von Phenylarsenchlorür wirkt Schwefelwasserstoff ebenso leicht wie auf die des Oxyds. Es wird hier beinahe gar kein Schwefelarsen gebildet, es läuft aber, nachdem der Niederschlag mit Ammoniak ausgezogen, die Benzollösung leicht trüb durch's Filter und das Sulfid scheidet sich nicht sogleich aus, wahrscheinlich in Folge der Bildung einer geringen Menge eines nicht

näher untersuchten Nebenprodukts von sehr unangenehmem, intensivem Geruch. Durch Zusatz von Alkohol zu der Benzollösung oder auch bei längerem Stehen derselben scheidet sich das Sulfid aus und ist dann nach einmaligem Umkrystallisiren rein und schneeweiss.

Die Analyse ergab:

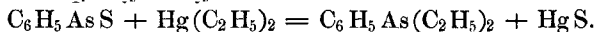
	Berechnet	Gefunden
C	39.13	39.11 pCt.
H	2.72	3.13 »
S	17.39	17.29 »

Phenylarsensulfid bildet weisse, feine Nadeln und ist in kaltem Benzol, Alkohol und Aether schwer löslich, leicht löslich in heissem Benzol und kaltem Schwefelkohlenstoff. Von Salzsäure wird es nicht angegriffen, von Salpetersäure dagegen zu Phenylarsinsäure unter Abscheidung von Schwefel oxydirt. In Ammoniak ist es nur wenig löslich, löslich aber in heisser Natronlauge, aus welcher es beim Uebersättigen mit Salzsäure wieder ausfällt. In Einfach-Schwefelammonium oder Ammoniumsulfhydrat ist es ebenfalls nur schwer löslich, leicht dagegen in gelbem, ein Polysulfid enthaltendem Schwefelammonium. Säuren fällen daraus das (später zu beschreibende) Phenylarsensesquisulfid. Phenylarsenmonosulfid schmilzt bei 152° C. zu einer gelben Flüssigkeit. Im Kohlensäurenstrom der trockenen Destillation unterworfen, zersetzt es sich in Schwefelarsen und Triphenylarsin:



Es zerfällt also ganz entsprechend dem Phenylarsenoxyd.

Wie Monophenylarsenchlorür durch Einwirkung von Zinkäthyl in Diäthylphenylarsin übergeführt wird, so giebt Phenylarsensulfid mit Quecksilberdiäthyl erhitzt unter Abscheidung von Schwefelquecksilber ebenfalls Monophenyldiäthylarsin:



Die Einwirkung erfolgt in der Kälte allmählig, schnell beim Erhitzen auf 120°, wobei zweckmässig etwas Benzol zugesetzt wird.

Phenylarsensesquisulfid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}_2\text{S}_3$. Diese Verbindung entsteht, wie schon gesagt, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Phenylarsinsäure, am leichtesten, indem man eine ammoniakalische Lösung mit Schwefelwasserstoff sättigt und dann mit Salzsäure fällt.

Die freie Phenylarsinsäure wird nur sehr langsam von Schwefelwasserstoff verändert. Auch nach stundenlangem Einleiten hat sich nur ein leichter Niederschlag von Schwefel abgeschieden; erst allmählig vermehrt sich derselbe und besteht dann aus einem Gemisch von Schwefel und Phenylarsensesquisulfid.

Die ammoniakalische Lösung der Phenylarsinsäure muss einen ziemlichen Ueberschuss von freiem Ammoniak enthalten, und auch

hier muss einige Stunden lang Schwefelwasserstoff eingeleitet werden. Bei Zusatz von Salzsäure zu der erhaltenen klaren Flüssigkeit findet heftige Reaktion und Zischen statt; das Sulfid scheidet sich erst allmählig als harzige, gelbe Masse auf dem Boden des Gefässes ab. Es wird mit Alkohol abgewaschen und in wenig warmem Benzol gelöst. Nach zweimaligem Umkrystallisiren ergab die Analyse:

	Gefunden	Berechnet für (C ₆ H ₅) ₂ As ₂ S ₃ C ₆ H ₅ AsS ₂	
C	35.72	36.0	33.33 pCt.
H	3.00	2.5	2.32 »
S	24.20	24.0	29.63 »

Wie diese Uebersicht ergibt, stimmten die so erhaltenen Zahlen gut für eine Verbindung (C₆H₅)₂As₂S₃, während sie von einem phenylirten Arsenpentasulfid bedeutend abweichen.

Da die Verbindung in klaren, gut ausgebildeten Kryställchen sich ausschied, so war nicht daran zu denken, dass sie ein Gemenge von Monosulfid und Schwefel sei, um so mehr nicht, als man mit aus der Mutterlauge anschiessende Schwefelkryställchen sehr leicht mechanisch von den Krystallen des Sesquisulfids trennen konnte, und das Sesquisulfid ausserordentlich viel leichter in Benzol löslich ist als das Monosulfid. Dass ein Gemisch der beiden Sulfide vorliege: C₆H₅AsS + C₆H₅AsS₂ = (C₆H₅)₂As₂S₃ war ebenfalls unwahrscheinlich, da das Produkt auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren die gleiche Zusammensetzung behielt. Es sind jedoch einige Fälle bekannt, dass zwei chemisch nicht mit einander verbundene Körper stets in gleichem Verhältniss zu einander auskrystallisiren; lässt man solche aber aus einem anderen Lösungsmittel krystallisiren, so ändert sich das Verhältniss stets. Aus diesem Grunde habe ich das vorliegende Sulfid noch einmal aus siedendem Eisessig umkrystallisirt. In diesem ist es in der Kälte schwer löslich, leicht dagegen beim Erhitzen und krystallisirt beim langsamen Abkühlen der Lösung in langen, dünnen, Blättchen aus. Die Krystalle wurden abfiltrirt, mit Alkohol abgewaschen und bei 80° getrocknet.

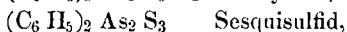
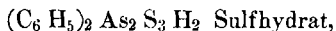
Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	36.0	35.8 pCt.
H	2.5	3.0 »
As	37.5	36.8 »
S	24.0	24.0 »

Einen letzten, allerdings unwahrscheinlichen Einwand gegen die Annahme eines Sesquisulfids will ich nicht unbesprochen lassen.

Von dem verdoppelten Monosulfid (C₆H₅)₂As₂S₂ lässt sich ein Sulfhydrat ableiten, in dem ein Atom Schwefel durch zwei SH-Gruppen

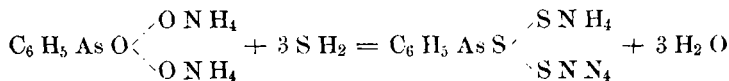
ersetzt ist: $(C_6 H_5)_2 As_2 S (SH)_2$ oder $(C_6 H_5)_2 As_2 S_3 H_2$ und dies enthält nur zwei Atome Wasserstoff mehr als das Sesquisulfid:



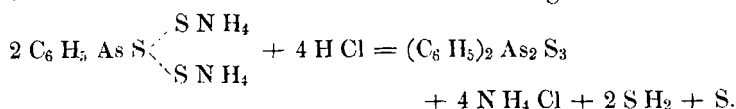
wird also fast die gleiche procentische Zusammensetzung haben. Dennoch ist die Bildung einer solchen Verbindung ausgeschlossen. Erstens müsste eine solche beim Erhitzen höchst wahrscheinlich Schwefelwasserstoff abgeben, was bei der vorliegenden Substanz auch beim Erhitzen bis zum Schmelzen nicht der Fall ist; zweitens müsste sie als Säure in Ammoniak löslich sein, was ebenfalls nicht der Fall, und drittens und hauptsächlich müsste das Monosulfid sich durch Auflösen in farblosem Schwefelammonium und Ausfällen mit Salzsäure in das vorliegende Sulfid überführen lassen. Dies findet aber, wie der direkte Versuch zeigte, nicht statt.

Darnach kann es als ausgemacht gelten, dass die vorliegende Verbindung wirklich ein Sesquisulfid ist, dem also die Molekularformel $(C_6 H_5)_2 As_2 S_3$ zukommt, das Derivat des Arsentetrasulfids $As_2 S_4$. Das Phenylarsensesquisulfid bildet aus Benzol krystallisirt kleine, an beiden Seiten abgeschrägte, durchsichtige Säulen von schwach gelber Farbe. Aus Eisessig krystallisirt es in langen schmalen Blättchen, die in der Mutterlauge fast farblos erscheinen, trocken schwach gelb und undurchsichtig sind. Es ist in Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht, in siedendem Eisessig etwas schwerer, schwer auch in heissem Alkohol und Aether löslich. Aus den beiden letzteren Lösungsmitteln krystallisirt es in feinen, weissen Nadeln. Es schmilzt bei 130^0 zu einer klaren Flüssigkeit, die zu einer durchsichtigen Masse erstarrt, und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Von Salpetersäure wird es unter Abscheidung von Schwefel zu Phenylarsinsäure oxydirt, von Salzsäure nicht angegriffen. Es löst sich fast nicht in Ammoniak, leichter in Natronlauge, sehr leicht in Mehrfach-Schwefelnatrium.

Es war noch zu untersuchen, ob in der Flüssigkeit, wie sie durch Behandeln der ammoniakalischen Lösung von Phenylarsinsäure mit Schwefelwasserstoff entsteht, ein Salz des Phenylarsensesquisulfids oder (was viel wahrscheinlicher) eines Phenylarsendisulfids enthalten war. Es hat sich herausgestellt, dass Letzteres der Fall, da durch Auflösen des Sesquisulfids in Mehrfach-Schwefelnatrium ein Salz von der Zusammensetzung $C_6 H_5 As S (S Na)_2$ erhalten wurde. Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf eine ammoniakalische Lösung von Phenylarsinsäure verläuft also nach der Gleichung:

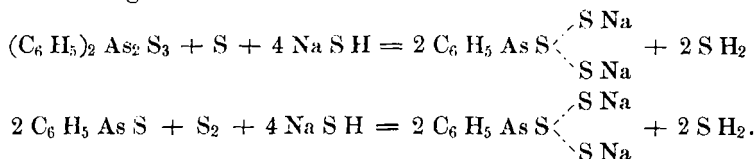


und bei Zusatz von Salzsäure findet die Umsetzung statt:



Ich hebe noch hervor, dass der freie Schwefel, der nach dieser Gleichung sich bilden muss, leicht nachgewiesen werden kann. Aus der Mutterlauge des rohen Phenylarsensesquisulfids wurde eine nicht unbedeutende Menge freien Schwefels in schön ausgebildeten Kryställchen erhalten.

Dinatriumphenylsulfarseniat, $\text{C}_6 \text{ H}_5 \text{ As S (S Na)}_2 + 6 \text{ H}_2 \text{ O}$, entsteht, wie schon gesagt, beim Auflösen von Phenylarsensesquisulfid in schwefelhaltigem Natriumsulfhydrat. Auch aus dem Monosulfid kann es in gleicher Weise erhalten werden:



Die Lösung erfolgt wie es die Gleichung verlangt unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und muss zuletzt durch Erwärmen unterstützt werden. Beim Verdampfen der Lösung auf dem Wasserbade erhält man eine dicke Flüssigkeit, keine oder doch nur sehr wenig zerfliessliche Kryställchen. Sehr leicht scheidet sich aber das Salz in schönen Nadeln rein ab, wenn man die dicke Flüssigkeit mit absolutem Alkohol versetzt. Es wurde mit Alkohol gewaschen und lufttrocken analysirt:

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	26.8	26.7 pCt.
S	32.6	32.38 »

Das Dinatriumphenylsulfarseniat entspricht in seiner Zusammensetzung dem Schlippschen Salz, $\text{Sb S}_4 \text{ Na}_3$, enthält jedoch drei Moleküle Krystallwasser weniger als dieses. Es verliert letzteres schon zum Theil im Exsiccator, indem es verwittert. In Wasser ist es sehr leicht, in Alkohol etwas, aber nur schwer löslich.

Von Säuren wird es unter Abscheidung des Sesquisulfids zersetzt.

Aachen, im August 1882.