

16. Alfred Stock: Zur Kenntnis der Schwefelphosphorverbindungen.

5. Mitteilung: Über das Tetraphosphortrisulfid, P_4S_3 .

[Experimentell bearbeitet von Max Rudolph.]

(Eingegangen am 17. Dezember 1909).

In der vorigen Mitteilung¹⁾ wurde darauf hingewiesen, daß von allen in der Literatur beschriebenen sogenannten Phosphorsulfiden nur drei, nämlich P_4S_3 , P_4S_7 und $P_2S_5(P_4S_{10})$, mit Gewißheit als einheitliche Verbindungen angesehen werden können. Auch bei ihnen weichen die Angaben über Darstellung und Eigenschaften vielfach so sehr von einander ab, daß eine Nachprüfung, bezw. Ergänzung erforderlich war, über welche in dieser und weiteren demnächst folgenden Veröffentlichungen berichtet werden soll. Die Weiterführung der Untersuchungen über die Phosphorschwefelverbindungen verspricht nur Erfolg, wenn man sich zunächst mit den bereits bekannten Stoffen aufs genaueste vertraut macht, um sie sicher auffinden und aus Gemischen abscheiden zu können.

Bei näherer Prüfung stellte es sich heraus, daß die Reindarstellung der drei genannten Sulfide viel größere Schwierigkeiten bereitet, als bisher angenommen wurde. Wir mußten unsere erste Aufgabe darin sehen, rationelle Methoden zur Gewinnung der Verbindungen in reiner Form auszuarbeiten.

P_4S_3 , das phosphorreichste der bekannten und wohl aller existierenden Phosphorsulfide, hat in den letzten Jahren als Ersatzmittel für farblosen Phosphor bei der Herstellung von Zündmassen technische Bedeutung gewonnen, seitdem die Verwendung des Phosphors in den meisten Staaten verboten worden ist. Lemoine, der es 1864 entdeckte, bekam es beim Erwärmen von rotem Phosphor und Schwefel auf Temperaturen oberhalb 160° ; er krystallisierte die Rohprodukte aus Schwefelkohlenstoff, Phosphortrichlorid oder Phosphorsulfochlorid um. Ramme (1879) erhielt P_4S_3 , als er das vermeintliche Phosphordisulfid, P_2S_6 , mit farblosem Phosphor auf 320° erhitzte. Isambert (1883) gewann das Sulfid aus farblosem Phosphor und Schwefel bei 100° , indem er die explosionsartige Heftigkeit der Reaktion durch Beimengen von Sand milderte; als Reinigungsmethode diente ihm die Destillation. Letztere empfahl auch Mai (1891). Helff (1893) stellte eingehende Versuche über die Temperatur an, bei welcher roter Phosphor mit Schwefel zu reagieren beginnt, und fand sie, regellos schwankend, zu 160 — 240° . Neben anderen Produkten entstand auch P_4S_3 ,

¹⁾ Diese Berichte 42, 2062 [1909].

als Besson (1896) gasförmigen Phosphorwasserstoff auf Sulfurylchlorid, Thionylchlorid und Pyrosulfurylchlorid einwirken ließ. Stock und v. Bezold (1908) erwärmten zur Darstellung des Sulfides Schwefelkohlenstofflösungen von Phosphor und Schwefel auf 180°.

Unsere neuen Untersuchungen ergaben, daß nach diesen sämtlichen Methoden kein wirklich reines P_4S_3 erhalten wird. Das beste Kriterium für die Reinheit der Präparate ist der Schmelzpunkt; die Analyse läßt kleine Beimengungen anderer Sulfide nicht erkennen. Der höchste, bisher für den Schmelzpunkt des P_4S_3 angegebene Wert ist 167°. Wir fanden ¹⁾, daß möglichst gereinigtes P_4S_3 erst bei 171—171.5—172.5° schmilzt ²⁾. Als gar nicht einheitlich erwies sich das käufliche, wohl einfach durch Zusammenschmelzen berechneter Mengen roten Phosphors und Schwefels dargestellte Produkt; eine Probe (»Phosphorsub sulfür«, Kahlbaum) schmolz zwischen 130° und 150° (Zusammensetzung: 55.2 % P, 44.2 % S; berechnet für P_4S_3 : 56.3 % P, 43.7 % S).

Als bequemste Darstellungsweise für größere Mengen P_4S_3 empfiehlt sich das Erhitzen eines Gemisches von rotem Phosphor und Schwefel. Dabei kommt es, wie eine Reihe von Versuchen zeigte, deren Bedingungen wir systematisch abänderten, darauf an, daß ein erheblicher Überschuß an Phosphor genommen wird, und daß das Gemenge möglichst hoch, nicht nur bis zum Einsetzen der unter Wärmeentwicklung verlaufenden Reaktion, sondern bis zum kräftigen Destillieren des Produkts, erwärmt wird. Ersteres ist notwendig, weil sich ein Teil des Phosphors der Reaktion entzieht, was offenbar mit der komplexen Natur des technischen roten Phosphors zusammenhängt ³⁾. Versäumt man es, das Phosphor-Schwefel-Gemisch nach dem Eintreten der Reaktion noch stärker zu erhitzen, so enthält das Produkt außer P_4S_3 auch andere, höher schmelzende Sulfide. Es war bereits in der 4. Mitteilung hervorgehoben worden, daß sich das Gleichgewicht bei den Reaktionen zwischen Phosphor und Schwefel, sowie den verschiedenen Phosphorsulfiden selbst erst oberhalb 300° nicht mehr wesentlich verschiebt. — Eine Spur Jod, die man der Mischung von Phos-

¹⁾ Die Bestimmungen erfolgten in dem früher (diese Berichte 42, 2069 [1909]) beschriebenen Apparate.

²⁾ Die dreifache Temperaturangabe bedeutet: die Substanz wird feucht bei 171°, sintert deutlich bei 171.5° und schmilzt vollständig bei 172.5°. Wegen der Vorteile, welche diese Art der Registrierung durch die drei »Schmelzkonstanten« bietet, sei auf die 4. Mitteilung und auf die ihr vorangehende Abhandlung über die Sinterpunktskurve (diese Berichte 42, 2059 [1909]) verwiesen. Alle Temperaturwerte sind »korrigiert«.

³⁾ Vergl. Stock und Gomolka, diese Berichte 42, 4525 [1909].

phor und Schwefel zusetzt, beschleunigt den Verlauf der Reaktion; sie läßt sich aber aus dem Sulfid nicht mehr entfernen¹⁾.

Beachtet man die erwähnten Vorsichtsmaßregeln, so wird der Schwefel praktisch vollständig in P_4S_3 übergeführt; das Reaktionsprodukt besteht aus einem Gemenge von rotem Phosphor mit rohem P_4S_8 . Letzteres ist durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff, der es sehr reichlich aufnimmt, und Eindampfen der Lösung zu isolieren und muß noch einer Reinigung unterworfen werden. Für diesen Zweck wurden bisher ausschließlich Krystallisation und Destillation benutzt. Beide Methoden sind dafür wenig geeignet. Dies ergab sich, was die Destillation anbelangt, als wir reinstes, zwischen 171° und 172.5° schmelzendes P_4S_3 in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre etwa zur Hälfte bei Atmosphärendruck abdestillierten. Das goldgelbe Destillat und der braune Rückstand schmolzen beide zwischen 163° und 168° . Während der Destillation entwich etwas Phosphor. Dementsprechend enthielt der Rückstand ein wenig mehr Schwefel, als dem P_4S_3 zukommt; das Destillat besaß, soweit die Analyse ein Urteil darüber gestattete, die richtige Zusammensetzung:

Rückstand: P 55.8, S 44.3,

Destillat: » 56.3, » 44.0,

Berechnet für P_4S_3 : » 56.3, » 43.7.

Jedenfalls hatten beide Teile gegenüber dem Ausgangsmaterial an Reinheit durch die Destillation eingebüßt, so daß die letztere für die Gewinnung eines ganz reinen Präparats nicht in Frage kommt. Durch Krystallisation sind die dem rohen P_4S_3 beigemengten anderen Sulfide, welche in allen Lösungsmitteln, die jenes aufnehmen, ebenfalls, jedoch viel schwerer löslich sind, nicht vollständig zu entfernen.

Eine gute Reinigungsmethode des Rohprodukts läßt sich aber auf die Tatsache gründen, daß P_4S_3 widerstandsfähiger gegen Wasser ist als die anderen Phosphorsulfide; auch durch kochendes Wasser wird es nur sehr allmählich zersetzt. Wie wirksam und ohne große Substanzverluste die Reinheit des Rohsulfides durch eine Behandlung mit Wasser gesteigert werden kann, lassen folgende Versuche erkennen, die aus einer größeren Zahl herausgegriffen sind:

5 g Rohprodukt vom Schmelzintervall $150-162^\circ$ kochten wir eine Stunde lang mit Wasser. Dabei gingen etwa 5% verloren. Der Rest schmolz ziemlich scharf bei 170° .

5 g Sulfid vom Schmelzintervall $133-160^\circ$ wurden 18 Stunden lang mit Wasser von Zimmertemperatur gerührt. Auch hier war der Schmelzpunkt des Unangegriffenen, dessen Menge 85 % des Ausgangsmaterials betrug, etwa 170° .

¹⁾ P_4S_3 gibt mit Jod die Verbindung $P_4S_3J_2$ (vergl. Wolter, Chem.-Ztg. 31, 640 [1907]).

10 g eines zwischen 170° und 170.5° schmelzenden, fast reinen Sulfids verloren, als sie 30 Stunden lang mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur gerührt wurden, nur 0.06 g, d. h. 0.6 %.

Das mit Wasser gereinigte Sulfid kann abfiltriert werden, zweckmäßiger aber isoliert man es durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff, weil es so gleich vom anhaftenden Wasser befreit wird. Wegen der sehr großen Löslichkeit des P_4S_3 in Schwefelkohlenstoff (1:1 bei Zimmertemperatur) schließen die aus einer Lösung in diesem Medium entstehenden Krystalle stets etwas Schwefelkohlenstoff ein, welchen sie erst beim Schmelzen abgeben. Ihr Schmelzpunkt liegt infolgedessen um einige Grade unter demjenigen der reinen Substanz. Man krystallisiert das Sulfid, will man es ganz rein haben, daher zum Schluß noch einmal aus Benzol um, in welchem es weniger löslich ist.

Ich gebe nun eine von uns erprobte

Vorschrift zur Darstellung des reinen P_4S_3 .

Materialien: Schwefel (puriss. cryst., Kahlbaum), fein gepulvert, bei 100° getrocknet.

Roter Phosphor, in Portionen von je 100 g 24 Stunden mit ca. 7-prozentiger Natronlauge, nach Entfernen der Lauge 24 Stunden mit Wasser gekocht, mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewaschen (Zentrifuge), im Vakuum auf Tonplatten über Phosphorperoxyd getrocknet. Der Phosphor ist gut verschlossen aufzubewahren. Präparate, welche längere Zeit gestanden haben, müssen wegen der Zersetzlichkeit des Phosphors bei Gegenwart von Luft¹⁾ vor der Verwendung frisch ausgewaschen werden.

Schwefelkohlenstoff, 24 Stunden mit Chlorcalcium und Quecksilber geschüttelt, destilliert und in braunen Flaschen über Phosphorperoxyd aufbewahrt²⁾.

Benzol, destilliert und über Phosphorperoxyd aufgehoben.

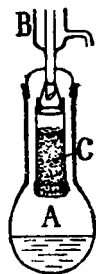
Man mischt 5 Atomgewichte Phosphor mit 3 Atomgewichten Schwefel, d. h. 25 % Phosphor mehr als der Formel P_4S_3 entspricht (z. B. 155 g Phosphor und 96 g Schwefel), sehr sorgfältig und bringt je 40—50 g des Gemenges in einem weiten offenen Reagensglas³⁾ unter Darüberleiten von trockenem Kohlendioxyd zur Reaktion. Es wird dazu das Glas erst in seiner ganzen Ausdehnung schwach (auf ca. 100°) vorgewärmt und dann auf einer Stelle am oberen Rande der Substanz mit kleiner Flamme bis zum Eintreten der Reaktion erhitzt. Sobald diese durch die ganze, dabei schmelzende Masse gegangen ist, erwärmt man letztere bis zum Destillieren und läßt sie dann im

¹⁾ Vergl. diese Berichte **42**, 4526 [1909].

²⁾ Phosphorperoxyd ist ein ausgezeichnetes Trockenmittel für Schwefelkohlenstoff, das von letzterem auch nicht spurenweise aufgenommen wird.

³⁾ Es empfiehlt sich, eine mit Sand gefüllte Schale unter das Glas zu stellen, da die geschmolzene Masse beim Springen des Glases sofort Feuer fängt.

Kohlendioxydstrome erkalten. Die Schmelzkuchen werden zerkleinert und mit warmem Schwefelkohlenstoff (200 g auf 100 g Substanz) ausgezogen. Durch Eindampfen der Schwefelkohlenstofflösung erhält man in fast theoretischer Ausbeute rohes, etwa zwischen 130° und 150° schmelzendes Sulfid. Es wird gepulvert und mit heißem Wasser gereinigt. Man übergießt je 100 g in einem 1-l-Rundkolben mit 200 ccm Wasser und leitet in dieses eine Stunde lang einen kräftigen Wasserdampfstrom, so daß alles in Bewegung bleibt. Nach dem Abkühlen dekantiert man die über dem Sulfid stehende Flüssigkeit möglichst vollständig und nimmt das P_4S_3 in einem Scheidetrichter mit Schwefelkohlenstoff (etwa 150 g auf 100 g Rohsulfid) auf. Die Lösung, welche sich leicht von der wäßrigen Schicht und den ungelösten Verunreinigungen trennen läßt, wird 12 Stunden mit Phosphorpentoxyd geschüttelt und zunächst auf dem Dampfbade bis zur Bildung von Krystallen, dann im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bis zur Trockne eingedampft. Das Eintrocknen darf nicht auf dem Dampfbade geschehen, weil sich das Sulfid bei der hohen Temperatur teilweise zersetzen würde. 100 g Rohprodukt liefern 98 g eines zwischen 169° und 171.5° schmelzenden Präparates, welches noch etwas Schwefelkohlenstoff enthält, von dem man es durch Umkrystallisieren aus Benzol befreit. Dazu diene uns der Extraktionsapparat, den die Figur wiedergibt. Der 5 cm weite Hals des birnenförmigen, etwa 700 ccm fassenden Kolbens *A* trägt den eingeschliffenen Rückflußkühler *B*, an dessen Ende mittels eines Drahtes die Extraktionshülse *C* aufgehängt ist. Letztere besteht aus einem 10 cm langen, 4 cm weiten Glasrohr, welches über dem unteren Rand etwas eingezogen und am oberen Ende mit einigen Haken versehen ist. Die untere Öffnung wird mit gehärtetem Filtrierpapier überbunden. Die Hülse faßt 80—100 g der umzukrystallisierenden Substanz. Den meist verwendeten Extraktionshülsen aus Filtrierpapier ist sie dadurch überlegen, daß sie ihren Inhalt erkennen läßt, billiger ist und nach Erneuerung des Filtrierpapiers immer wieder benutzt werden kann. Im Kolben *A* hält man 300 ccm Benzol in kräftigem Sieden. 100 g P_4S_3 werden in etwa 6 Stunden aus der Hülse herausgelöst. Die aus der Benzollösung abgeschiedenen, gleichmäßig kleinen Krystalle werden auf einer Filterplatte abgesaugt¹⁾ und von den letzten Resten des Lösungsmittels durch Überleiten trocknen Wasserstoffes befreit. Dies geschieht am zweckmäßigsten in einem aufrecht stehenden, nicht zu weiten Glasrohr und wird fortgesetzt, so lange der Wasserstoff noch Benzolgeruch annimmt. Die Ausbeute beträgt etwa 92 % des Rohproduktes; die Krystalle schmelzen bei $171-171.5-172.5^{\circ}$. Durch Einengen der Benzollösung ist noch ein weniger reines Präparat (in Menge von 5—7 % des rohen Sulfides) zu gewinnen.



Für die Bestimmung der Eigenschaften des P_4S_3 diene uns in der beschriebenen Weise gereinigtes Material.

P_4S_3 . Ber. P 56.3, S 43.7.

Gef. » 56.6, 56.0, » 43.7, 43.6.

¹⁾ Hierbei ist vorsichtig zu verfahren, damit die Substanz sich nicht zu stark abkühlt und Feuchtigkeit aus der Luft anzieht.

Die Molekularformel des in festem Zustande hellgelben Sulfides ist sowohl in Schwefelkohlenstofflösung¹⁾, wie in Dampfform²⁾ P_4S_3 .

Als Schmelzpunkt des P_4S_3 waren von den verschiedenen Autoren folgende Temperaturen angegeben worden: Lemoine: 142° , Ramme: 166° , Isambert: 167° , Mai: 130 – 160° , Helff: 135 – 161° für das aus Schwefelkohlenstoff krystallisierte, 165 – 166° für das destillierte Produkt. Die Schmelzkonstanten des reinen P_4S_3 sind, wie erwähnt, 171 – 171.5 – 172.5° . Daß kein vollkommen scharfer Schmelzpunkt zu beobachten ist, muß offenbar durch eine geringfügige Zersetzung erklärt werden, welche das Sulfid bei dieser Temperatur³⁾ erfährt. Die Zersetzung ist von einer Abspaltung freien Phosphors begleitet; ein Kohlendioxydstrom, welchen man durch die etwas über den Schmelzpunkt erhitze Substanz leitet, riecht sehr deutlich nach Phosphor. Damit hängt es wohl auch zusammen, daß die P_4S_3 -Schmelze in offenen Gefäßen niemals ganz klar ist. Augenscheinlich wird sie durch Oxydationsprodukte des Phosphors getrübt; in evakuierten zugeschmolzenen Röhren schmilzt das P_4S_3 zu einer klaren gelben Flüssigkeit.

Möglicherweise zersetzt sich das Sulfid auch schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam. Proben, welche monatelang in zugeschmolzenen Glasgefäßen aufbewahrt wurden, veränderten ihre Schmelzkonstanten ein wenig (169 – 171 – 172°). Doch ist das vielleicht auf die Spuren Wasser zurückzuführen, welche auch im sorgfältig getrockneten Glase zurückbleiben. Beim Siedepunkt (ca. 400°) zerfällt das Sulfid bereits erheblich (vergl. die weiter unten besprochenen Versuche⁴⁾), bei höheren Temperaturen noch stärker, wie die Verringerung seiner Dampfdichte⁵⁾ beweist.

Der Siedepunkt des P_4S_3 bei Atmosphärendruck ist von Lemoine zu 410 – 420° , von Mai zu 410° (bei 11 mm Druck zu 230 – 240°) angegeben worden. Wir fanden ihn bei 760 mm Druck zu 407 – 408° . Wir führten die Bestimmungen mit je 10–15 g Sulfid aus, das wir in einem durch einen dicken Asbestmantel gegen Wärmeverluste geschützten Glasrohr von 20 cm Länge und 2 cm Weite unter Kohlendioxyd erhitzen. Das Thermoelement, welches durch ein möglichst enges und dünnwandiges Glasröhrchen geschützt in den Dampf eintauchte, war zuvor durch eine Bestimmung der Siedetemperatur des Schwefels (445° bei 760 mm) geeicht worden. Während des Versuches entwich Phosphordampf. Trotzdem wurde bei einer Bestimmung mit der schon einmal benutzten Substanz der gleiche Siedepunkt gefunden; dagegen gab sich die Zersetzung des Sulfids durch die Veränderung der Schmelzkonstanten (161 – 168 – 170° gegen 171 – 171.5 – 172.5°) sehr deutlich zu erkennen.

¹⁾ Vergl. Helff, Ztschr. für physik. Chemie 12, 196 [1893].

²⁾ Stock und v. Bezold, diese Berichte 41, 657 [1908].

³⁾ Natürlich bereits in fester Form.

⁴⁾ Vergl. auch Mai und Schaffer, diese Berichte 36, 875 [1903].

⁵⁾ Stock und v. Bezold, diese Berichte 41, 657 [1908].

Die Dichte des P_4S_3 (nach Lemoine 2.1, nach Isambert 2.0) bestimmten wir bei 17° nach der Schwebemethode in Thoulet'scher Flüssigkeit (wäßrige Lösung von Kaliumquecksilberjodid) zu 2.03, und zwar hatten aus Benzol dargestellte Krystalle und zuvor geschmolzene Stücke dieselbe Dichte. Bei längerer Berührung reagierte das Sulfid mit der Lösung unter Bildung dichter, wahrscheinlich jodhaltiger Substanzen.

Über die Löslichkeit des P_4S_3 lag bisher nur eine Angabe von Lemoine vor, derzufolge 10 Teile Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur 6 Teile P_4S_3 aufnehmen sollten. Wir bestimmten die Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Toluol bei verschiedenen Temperaturen. In der folgenden kleinen Tabelle sind die Gewichtsteile Lösungsmittel zusammengestellt, welche 1 Teil P_4S_3 auflösen:

	-20°	0°	$+17^\circ$	$+80^\circ$	$+111^\circ$
Schwefelkohlenstoff . . .	9	3.7	1.0	—	—
Benzol	—	—	40	9	—
Toluol	—	—	32	—	6.5

Konzentriertere Lösungen sind intensiv gelb gefärbt. Die spektroskopische Prüfung einer Schwefelkohlenstofflösung ergab Auslöschung des sichtbaren Spektrums von der Mitte des Blaus an nach der violetten Seite hin.

Was das chemische Verhalten des P_4S_3 anbelangt, so haben wir außer der schon besprochenen Einwirkung des Wassers noch die Reaktion des Sulfides mit Kalilauge eingehender studiert. Nach Lemoine verläuft sie unter Entwicklung von Wasserstoff und Phosphin neben Bildung von Sulfid und Hypophosphit, bzw. Thiohypophosphit, und es schien die Möglichkeit gegeben, durch Messung der dabei entstehenden Gase das P_4S_3 in bequemer Weise quantitativ zu bestimmen. Diese Hoffnung erwies sich als trügerisch; die Reaktion ist kompliziert und von unkontrollierbaren Zufälligkeiten abhängig. Die Versuche sollen darum hier auch nur kurz behandelt werden.

Fein verteiltes P_4S_3 reagiert mit konzentrierter Kalilauge sehr heftig; die Flüssigkeit erwärmt sich stark, und das massenhaft entweichende phosphinhaltige Gas entzündet sich. Auch beim Auflösen des Sulfides in verdünnter Alkalilösung werden große Gasmengen frei; die sich dabei bildende gelbe bis braunrote Lösung entwickelt noch lange Zeit, bei Zimmertemperatur etwa 14 Tage hindurch, ein Gemisch von Wasserstoff und Phosphorwasserstoff (im Verhältnis 1:1 bis 2:1). Insgesamt liefert 1 g P_4S_3 mit Alkali im Mittel ca. 250 ccm eines Gases, welches aus Wasserstoff mit 6—12 % Phosphin besteht. Säuert man die Lösung des P_4S_3 in der Lauge gleich nach ihrer Her-

stellung an, so bildet sich ein gelber, flockiger, im Aussehen dem festen Phosphorwasserstoff $P_{12}H_6$ gleichender Niederschlag, der sich beim Stehen unter Braunfärbung zersetzt¹⁾. Mit Lösungen, die längere Zeit aufbewahrt wurden, ist er nicht mehr zu erhalten. Dies deutet ebenso wie die andauernde Gasentwicklung aus der Lösung darauf hin, daß die ersten Produkte der Reaktion zwischen Alkali und P_4S_3 sehr zersetzliche Substanzen sind, deren Isolierung beträchtliche Schwierigkeiten verursachen dürfte. Vielleicht wird auf die Reaktion später bei Versuchen zur Aufklärung der Konstitution des P_4S_3 zurückzukommen sein. Dabei dürfte auch die interessante, von Besson beobachtete²⁾ Bildung des P_4S_3 aus Phosphin und Pyrosulfurylchlorid, Thionylchlorid und Sulfurylchlorid gewisse Anhaltspunkte bieten.

Breslau, Technische Hochschule.

17. Kurt H. Meyer: Über die Additionsverbindungen von Ketonen und Chinonen mit Säuren und Phenolen.

[Mitteil. a. d. Chemisch. Laborat. d. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 24. Dezember 1909.)

Vor einiger Zeit³⁾ habe ich die Phenochinone (Chinhydrone) verglichen mit den tiefer farbigen Additionsprodukten, welche Chinone und Ketone mit Säuren und Metallchloriden geben. Die damals kurz angedeutete Ansicht, daß beide Arten von Verbindungen wesensverwandt und Glieder einer Gruppe von Additionsverbindungen sind, soll im Folgenden näher begründet und ausgeführt werden.

Aliphatische Ketone scheinen, auch wenn sie in freiem Zustande gefärbt sind, keine tiefer farbigen Verbindungen mit Phenolen und Metallchloriden zu geben; vielmehr geben Diacetyl, Triketopentan, Campherchinon und Phoron mit Zinnchlorid in indifferenten Lösungsmitteln gar keine oder farblose Niederschläge.

Während auch Acetophenon nur farblose Doppelverbindungen z. B. mit Zinnchlorid liefert, bildet das Benzophenon mit manchen

¹⁾ Vielleicht besteht ein Zusammenhang zwischen diesem Niederschlag und den sogenannten Phosphorsuboxyden von Michaelis und von Besson.

²⁾ Compt. rend. **122**, 467 [1896]; **123**, 884 [1896]; **124**, 401 [1897].

³⁾ Diese Berichte **42**, 1149 [1909]; sowie diese Berichte **41**, 2568 [1908].