

Man löst 302,2 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 198 g KOH, 120 g KF und 0,355 g  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  in 1 l Wasser. 215 ml dieser Lösung werden in einer geräumigen Pt-Schale als Anode mit einem gekrümmten, rasch rotierenden Pt-Draht als Kathode elektrolysiert. Die anodische Stromdichte soll 0,02–0,03 Ampere je  $\text{cm}^2$  betragen. Die Temperatur des Elektrolyten wird durch äußere Kühlung unter  $14^\circ\text{C}$  gehalten. Nach 3 h unterbricht man den Strom und läßt bei Raumtemperatur über Nacht stehen. Dadurch zerfällt gebildetes Salz der  $\text{H}_3\text{PO}_5$  unter Entwicklung von  $\text{O}_2$  und Rückbildung von Monophosphat und unter Bildung einer gewissen Menge von  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$  (siehe obige Gleichung), während schon vorhandenes  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$  erhalten bleibt. Nach einer zweiten Elektrolyse von 2 h Dauer läßt man von neuem über Nacht stehen. Schließlich wird ein drittes Mal 1 h elektrolysiert und wieder über Nacht stehengelassen.

Man dampft die Lösung auf dem Wasserbade unter Rühren ein, indem man gleichzeitig einen Luftstrom auf die Oberfläche der Lösung bläst, so daß ihre Temperatur nicht höher als  $80^\circ\text{C}$  steigt. Durch dreimaliges Umkristallisieren erhält man 96,4 bis 99,8proz.  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$ . Die Stromausbeute beträgt etwa 80 %.

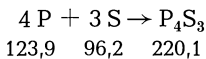
Formelgewicht 346,35. Entwickelt mit KJ ganz allmählich freies J.

#### Literatur

F. Fichter u. A. Rins y Miró, Helv. Chim. Acta 2, 3 (1919). F. Fichter u. E. Gutzwiller, Helv. Chim. Acta 11, 323 (1928).

### Tetraphosphortrisulfid $\text{P}_4\text{S}_3$

Tetraphosphortrisulfid wird entweder nach *Stock* durch Zusammenschmelzen von rotem P mit S synthetisiert (I.), oder die Synthese geschieht nach *DRP 309618* (*F. C. Frary*) in einem inerten Lösungsmittel mit hohem Schmelzpunkt unter Verwendung von farblosem P (II.).



I. Die Ausgangsmaterialien und Lösungsmittel müssen vor der Verwendung sorgfältig gereinigt werden. S, reinst, kristallisiert, wird feinst gepulvert und bei  $110^\circ\text{C}$  getrocknet. Roter P wird nach S. 506 gereinigt.  $\text{CS}_2$  wird 24 h mit  $\text{CaCl}_2$  und Hg geschüttelt, destilliert und in braunen Flaschen über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  aufbewahrt. Benzol wird destilliert und über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  aufbewahrt.

Man mischt 155 g roten P und 96 g S sehr sorgfältig und bringt je 40–40 g des Gemenges in einem weiten, offenen Reagenzglase unter Darüberleiten von trockenem  $\text{CO}_2$  zur Reaktion. Es empfiehlt sich, eine mit Sand gefüllte Schale unter das Glas zu stellen, da beim Springen des Glases die geschmolzene Masse sofort Feuer fängt. Das Glas wird zuerst in seiner ganzen Ausdehnung schwach auf etwa  $100^\circ\text{C}$  vorgewärmt und dann an 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 diese bis zum beginnenden Destillieren und läßt sie dann im  $\text{CO}_2$ -Strome erkalten. Die Schmelzkuchen werden zerkleinert und mit warmem  $\text{CS}_2$  (200 g auf 100 g Substanz) ausgezogen. Durch Eindampfen der  $\text{CS}_2$ -Lösung erhält man in fast theoretischer Ausbeute rohes, etwa zwischen  $130$  und  $150^\circ\text{C}$  schmelzendes Sulfid.

Zur Reinigung übergießt man in einem Rundkolben von 1 l Inhalt je 100 g des gepulverten Produktes mit je 200 ml heißem Wasser und leitet in die Mischung 1 h einen kräftigen Wasserdampfstrom ein, 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 etwa 150 g  $CS_2$  auf je 100 g Rohsulfid auf. Die Lösung, welche sich leicht von der wässrigen Schicht und den ungelösten Verunreinigungen trennen läßt, wird 12 h mit  $P_4O_{10}$  geschüttelt und zunächst auf dem Dampfbade bis zur Bildung von Kristallen, dann im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bis zur Trockene 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 169–171,5 °C schmelzenden Präparates, welches noch etwas  $CS_2$  enthält, von dem man es durch Umkristallisieren aus Benzol auf folgende Weise befreit: Der 5 cm weite Hals eines Rundkolbens von 750 ml Inhalt trägt einen eingeschliffenen Rückflußkühler, an dessen unterem Ende mittels eines Drahtes eine Extraktionshülse aufgehängt ist. Diese besteht aus einem 10 cm langen, 4 cm weiten Glasrohr, welches über dem unteren Rand etwas eingezogen und am oberen Ende mit einigen Häkchen versehen ist. Die untere Öffnung wird mit gehärtetem Filtrierpapier überbunden. Die Hülse faßt 80 bis 100 g der umzukristallisierenden Substanz. Im Rundkolben hält man 300 ml Benzol in kräftigem Sieden. In etwa 6 h werden etwa 100 g  $P_4S_3$  aus der Hülse herausgelöst. Die aus der Benzollösung abgeschiedenen, gleichmäßig kleinen Kristalle werden auf einer Filterplatte vorsichtig abgesaugt, wobei die Substanz sich nicht zu stark abkühlen und keine Feuchtigkeit aus der Luft anziehen darf, und von den letzten Resten des Lösungsmittels durch Überleiten von trockenem  $H_2$  befreit. Dies geschieht zweckmäßig in einem aufrechtstehenden, nicht zu weiten Glasrohr und wird fortgesetzt, solange der  $H_2$  noch nach Benzol riecht. Durch Einengen der Benzollösung kann noch ein weniger reines Präparat (in einer Menge von 5–7 % des Rohproduktes) gewonnen werden. Die Ausbeute an reinem  $P_4S_3$  beträgt etwa 92 % des Rohproduktes.

## II. Verfahren nach DRP 309 618

In dem schwer brennbaren  $\alpha$ -Chlornaphthalin wird farbloser P aufgelöst und die stöchiometrische Menge S eingetragen. Das Lösungsmittel dient als Verdünnungsmittel zur Dämpfung der Reaktion und bewirkt Auskristallisieren des Sulfids. Nach Beendigung der Reaktion wird unter Rühren abgekühlt. Der größte Teil des  $P_4S_3$  fällt als feines Pulver aus.

### Eigenschaften:

Gelblichgrüne, lange, luftbeständige, rhombische Nadeln. F. 172,5 °C. Kp. bei 407 °C. Bei Abwesenheit von  $O_2$  und Feuchtigkeit noch über 700 °C beständig. Durch Wasser bei höherer Temperatur unter Entwicklung von  $H_2S$  zersetzlich. Löslich in  $CS_2$  und in Benzol. Diese Lösungen trüben sich an der Luft fast augenblicklich und lassen allmählich einen gelblich-weißen, voluminösen Niederschlag ausfallen.  $D_4^{20}$  2,03.

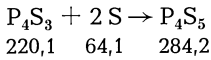
### Literatur

I.: A. Stock, Ber. **43**, 150 (1910).

II.: F. C. Frary, DRP 309618, Klasse 12 i (ausg. 2. 12. 1918) durch Chem. Zentr. **1919** II 55.

**Tetraphosphorpentasulfid  $P_4S_5$** 

Tetraphosphorpentasulfid läßt sich durch Belichten einer Lösung von  $P_4S_3$  und S in  $CS_2$  unter Zusatz von wenig J als Katalysator nach *Boulouch* leicht herstellen, was *Treadwell* und *Beeli* bestätigen.



Man löst 22 g  $P_4S_3$  und 7 g S in 200 ml  $CS_2$  und fügt 0,2 g J hinzu. Die Mischung wird 1–2 Tage lang belichtet (nach *Treadwell* und *Beeli* 3 Tage bei Raumtemperatur in diffusem Tageslicht). Die aus der Lösung abgeschiedenen Kristalle werden mit  $CS_2$  gewaschen, getrocknet, gepulvert, erneut gewaschen und an der Luft getrocknet. Hartnäckig zurückgehaltener  $CS_2$  kann durch Schmelzen der Kristalle entfernt werden. Ausbeute 23 g.

**Eigenschaften:**

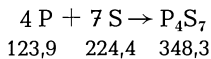
Schwefelgelbe Kristalle, welche zwischen 170 und 220 °C schmelzen (bei langsamem Anheizen). D (25 °C) 2,17.

**Literatur**

R. Boulouch, C. R. Acad. Sci., Paris **138**, 363 (1904).      W. D. Treadwell u. Ch. Beeli, Helv. Chim. Acta **18**, 1161 (1935).

**Tetraphosphorheptasulfid  $P_4S_7$** 

Tetraphosphorheptasulfid wird aus den Elementen synthetisiert:



I. Nach *Falius* werden Lösungen von 3,2 g S und 1,24 g farblosem P in je 50 ml trockenem  $CS_2$  vermischt. Nach Zusatz von 0,1 g  $J_2$ , das sofort entfärbt wird, bleibt die Mischung im Tageslicht stehen. Unter Abscheidung eines feinen gelben Niederschlages trübt sich die Lösung, aus der sich nach einigen Tagen an der Gefäßwand Kristalle absetzen. Nach etwa 1 Woche kommt die Jodfarbe wieder, der feine Niederschlag löst sich auf, und die Menge der Kristalle vergrößert sich. Die Lösung wird abgegossen, und die bis zu 3 mm langen Kristalle werden mit  $CS_2$  und mit Petroläther gewaschen. Ausbeute 2,1 g  $P_4S_7$  (theoret. 3,5 g).

II. Nach *Stock* sind roter P, der S und die Lösungsmittel zu reinigen, wie auf S. 545 für  $P_4S_3$  beschrieben.

Man mengt 100 g roten P innig mit 173 g S, bringt die Mischung in Anteilen von 40–50 g zur Reaktion und erhitzt sie einige Zeit bis zum kräftigen Destillieren. Das erkaltete Produkt wird fein gepulvert und in dem auf S. 546 beschriebenen Extraktionsapparat aus  $CS_2$  umkristallisiert. Man beschickt die Extraktionshülse mit 40 bis 50 g Rohsulfid und den Kolben mit etwa 300 ml  $CS_2$ , der in lebhaftem Sieden gehalten werden muß. Die Extraktion erfordert wegen der Schwerlöslichkeit von  $P_4S_7$  etwa 48 h. Das in glitzernden Kriställchen abgeschiedene Sulfid wird dann noch einmal in derselben Weise umkristallisiert. Die Kristalle werden abgesaugt, wobei die Substanz sich nicht zu stark abkühlen und keine Feuchtigkeit aus der Luft anziehen darf. Danach trocknet man im Wasserstoffstrom bei 100 °C.

**Eigenschaften:**

Fast farblose, schwach gelblich gefärbte, monokline Prismen. F. 312 °C, Kp. 523 °C bei 760 Torr. Das beste Lösungsmittel ist CS<sub>2</sub>. 1 Teil P<sub>4</sub>S<sub>7</sub> löst sich bei 17 °C in 3500 Teilen, bei 0 °C in 20000 Teilen CS<sub>2</sub>. Die sehr geringe Löslichkeit in CS<sub>2</sub> ist eine Eigenschaft, durch welche sich P<sub>4</sub>S<sub>7</sub> von anderen Phosphorsulfiden unterscheidet. Durch kaltes Wasser wird es langsam, durch heißes rasch zersetzt, wobei H<sub>2</sub>S entsteht. D (17 °C) 2,19.

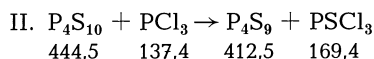
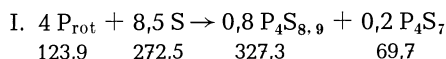
**Literatur**

A. Stock, Ber. **43**, 414 (1910).

H. Falius, Naturwissenschaften **50**, 126 (1963).

**Tetraphosphornonasulfid P<sub>4</sub>S<sub>9</sub>**

Tetraphosphornonasulfid kann nach *Meisel* und *Grunze* auf verschiedene Weise synthetisiert werden:



I. 7 g roter P und 15,4 g S werden gut vermischt und in einem weiten Reagenzglas mit fächelnder Flamme auf etwa 100 °C erwärmt. Dann wird die obere Zone mit kleiner Flamme zur Reaktion gebracht, die darauf ohne weiteres Erhitzen in dem Gemisch von oben nach unten verläuft. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt fein zerrieben und im Einschlußrohr etwa 100 h auf 550 °C erhitzt. 16,3 g des so vorbehandelten Rohproduktes werden mit 1 l CS<sub>2</sub> unter Rückfluß gekocht. Hierbei bleiben 3,3 g P<sub>4</sub>S<sub>7</sub> (20 %) als Rückstand. Aus der filtrierten Lösung werden 13,3 g P<sub>4</sub>S<sub>9</sub> (80 %) mit der mittleren Zusammensetzung P<sub>4</sub>S<sub>8,9</sub> erhalten.

II. 11,1 g P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> (Handelsprodukt) und 4,37 g PCl<sub>3</sub> werden unter Zusatz einer Spatelspitze AlCl<sub>3</sub> im Einschlußrohr 23 Tage auf 100 °C erhitzt. Es werden neben PSCl<sub>3</sub> 10,3 g P<sub>4</sub>S<sub>9</sub> (100 % Ausbeute) erhalten. Das Umkristallisieren aus CS<sub>2</sub> liefert 8,5 g reine Substanz der Zusammensetzung P<sub>4</sub>S<sub>9,0</sub>.

Nach diesen beiden Reaktionen wird die Modifikation I erhalten. Die Modifikation II entsteht beim Erhitzen eines Gemisches aus rotem P und S mit einer Bruttozusammensetzung P<sub>4</sub>S<sub>8,5</sub> auf 550 °C oder beim Erhitzen von P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> und S der gleichen Bruttozusammensetzung in  $\alpha$ -Bromnaphthalin. Jedoch ist die Reproduzierbarkeit dieser Darstellungsverfahren sehr schlecht.

**Eigenschaften:**

Gelbe, stäbchenförmige Kristalle, die inkongruent bei 240–270 °C schmelzen. D (25 °C) 2,08. P<sub>4</sub>S<sub>9</sub> ist wesentlich hydrolyseempfindlicher als P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>, es löst sich beim Erhitzen in Wasser in wenigen Minuten unter starker H<sub>2</sub>S-Entwicklung auf. In  $\alpha$ -Bromnaphthalin läßt sich eine etwa 2,5proz. Lösung herstellen.

**Literatur**

M. Meisel u. H. Grunze, Z. Anorg. Allgem. Chem. **373**, 265 (1970).

**Monothiophosphorsäure H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>S**

Die Thioderivate der Monophosphorsäure, nämlich Tetrathiophosphorsäure, Tri-thiophosphorsäure, Dithiophosphorsäure und Monothiophosphorsäure, sind in