

Beitrag zur Kenntnis der Schwefelphosphorverbindungen

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich
zur Erlangung der
Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

CHASPER BEELI

aus **Celerina** (Graubünden)

Referent: Herr Prof. Dr. W. D. Treadwell

Korreferent: Herr Prof. Dr. E. Baur



ZÜRICH 1935

Diss.-Druckerei A.-G. Gebr. Leemann & Co.
Stockerstr. 64.

Das Verschwinden der S—S-Bindung bei der Einwirkung eines weiteren Moleküls Ammoniak erklärt dann ohne weiteres das Verschwinden der Farbe.

Die Formeln II erklären also das ganze Verhalten der Schwefelphosphorverbindungen sehr gut. Bei den Formeln I müßten wir bei der Anlagerung des NH_3 außer der Wanderung der H_4NS -Gruppen noch eine Sprengung der P—P-Bindung annehmen.

XII. Zusammenfassung.

1. Es wurden Versuche über die Trennung der Schwefelphosphorverbindungen durch Sublimation im Hochvakuum ausgeführt.
2. Bei Versuchen zur Trennung der Schwefelphosphorverbindungen mit Lösungsmitteln wurden Anhaltspunkte für die Existenz einer Verbindung P_4S_5 gefunden. Diese ist wahrscheinlich eine lockere Additionsverbindung der beiden bekannten Schwefelphosphorverbindungen P_4S_3 und P_4S_7 .
3. Die Methode zum Nachweis des weißen Phosphors mittelst der Ionisationswirkung des oxydierenden Phosphors wurde verbessert. Das Verhalten von reinem P_4S_3 und von phosphorhaltigem P_4S_3 bei diesem Nachweis wurde untersucht.
4. Das Verhalten der Schwefelphosphorverbindungen bei der Einwirkung von Halogen und bei der Hydrolyse wurde untersucht; die Spaltprodukte der Hydrolyse wurden bestimmt und die Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Leitfähigkeitsmessungen verfolgt.
5. Die Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Schwefeldioxyd wurde untersucht.
6. Die Dichten von Schwefelphosphorschmelzen wurden bestimmt und mit denjenigen der reinen Schwefelphosphorverbindungen verglichen. Die Dichten der reinen Schwefelphosphorverbindungen wurden mit den Dichten der Ausgangsmaterialien verglichen.

7. Die Bildungswärme des P_4S_3 wurde durch direkte Messung der Wärmetönung bei der Vereinigung der Elemente ermittelt, diejenige des P_4S_7 aus der Reaktionswärme bei der Vereinigung von P_4S_3 mit 4 S.
8. Zwei Gruppen von Konstitutionsformeln für die Schwefelphosphorverbindungen wurden diskutiert.