

**307. Alfred Stock: Die Reaction zwischen Phosphorpentasulfid und Ammoniak; über Thiophosphate und Thiophosphorsäuren.**

(Mitbearbeitet von B. Hoffmann, F. Müller, H. von Schönthan und H. Küchler.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. Mai 1906; vorgetragen in der Sitzung am 14. Mai vom Verf.)

Wie vor drei Jahren schon kurz mitgeteilt wurde<sup>1)</sup>, löst sich Phosphorpentasulfid in überschüssigem, flüssigem Ammoniak mit gelber Farbe als Ammonium-imido-thiopyrophosphat auf. Bei längerem Stehen der Lösung wandelt sich dieses Salz in zwei andere, ungefärbte Thiophosphate um, deren eines anskristallisiert, während das andere in Lösung bleibt. Von diesen beiden Verbindungen ausgehend, haben wir eine ganze Reihe von Derivaten darstellen können. Ihre Isolierung war grossentheils, besonders wegen ihrer Empfindlichkeit gegen Wasser, äusserst mühsam; die Durchführung der Untersuchung erschien aber lohnend, weil sie unsere bisher recht mangelhaften Kenntnisse der Thiophosphorsäuren und Thiophosphate erweiterte.

Die ersten Beobachtungen über Verbindungen, welche der Phosphorsäure analog zusammengesetzt sind, an Stelle von Sauerstoff aber Schwefel enthalten, machte Berzelius<sup>2)</sup> im Anschluss an seine Untersuchungen über die Phosphorsulfide. Durch Zusammenschmelzen der Letzteren mit Metallsulfiden und auch von Phosphormetallen mit Schwefel erhielt er eine grössere Zahl von schlecht charakterisirten, meist nicht einheitlichen Körpern. Einige von diesen zeigten annähernd die Zusammensetzung von Thiopyrophosphaten. Ferner bemerkte er, dass sich die Schwefelphosphorverbindungen in Kali- und Natron-Lauge unter Erwärmung lösten. Es glückte ihm aber nicht, irgend eine der so gebildeten Substanzen zu isoliren, weil sich die Lösungen stets mehr oder weniger schnell unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzten und beim Eindampfen fast schwefelfreie Producte gaben. Er schloss aus seinen Versuchen, dass Thiophosphate in Berührung mit Wasser nicht existenzfähig seien. Zu derselben Ansicht gelangte Rose<sup>3)</sup>, der sich gleichzeitig ebenfalls mit Untersuchungen beschäftigte, die ihn zu Thiophosphaten führen sollten. Er bekam durch Ueberleiten von Phosphorwasserstoff über erhitzte Schwefelalkalien Körper, die sicher Thiophosphate enthielten. Allein es waren fast stets Gemenge verschiedener Verbindungen, welche er nicht trennen konnte. Nur bei Anwendung von  $K_2S_7$  bildete

<sup>1)</sup> Stock und Hoffmann, diese Berichte **36**, 314 [1903].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **46**, 129 u. 251 [1843].

<sup>3)</sup> Pogg. Ann. **24**, 312 [1843].

sich ein wahrscheinlich einheitlicher Körper, dessen Analyse nahezu auf ein normales Kalium-tetrathio-phosphat,  $K_3PS_4$ , stimmte. Einwirkung von Wasser veranlasste bei allen diesen Substanzen eine lebhaftige Schwefelwasserstoffentwicklung. Einige Jahre später zeigte Wurtz<sup>1)</sup>, dass durchaus nicht sämtliche Thiophosphate so zersetzlich sind, wie bis dahin angenommen wurde. Er stellte durch Einwirkung von Natronlauge auf das Phosphorsulfochlorid,  $PSCl_3$ , ein wohlcharakterisiertes Salz dar. Die Reaction verlief nach der Gleichung



Das entstandene Natrium-monothio-phosphat erwies sich als recht beständig gegen Wasser; erst nach stundenlangem Erwärmen seiner Lösung auf  $100^0$  trat langsam Zersetzung ein. Die wässrige Lösung des Salzes gab mit vielen Metallsalzen Niederschläge, die Wurtz aber nicht näher untersuchte. Die freie Säure war offenbar bei weitem unbeständiger als das Salz, denn Säuren entwickelten aus ihm sofort Schwefelwasserstoff.

Kekulé<sup>2)</sup> untersuchte das Verhalten von Alkohol gegen Phosphorpentasulfid. Er fand nur, dass Sauerstoff des Ersteren durch Schwefel ersetzt wurde, sodass sich Mercaptan bildete, übersah aber die nebenher verlaufende Entstehung von Thiophosphorsäureestern. Diese wurde erst von Cloëz<sup>3)</sup> beobachtet, als er Kekulé's Angaben nachprüfte. Bei den Versuchen von Cloëz bildete sich vorzugsweise der neutrale Ester der Monothio-phosphorsäure, entsprechend dem Natriumsalz von Wurtz.

Die Versuche wurden weitergeführt von Carius und Kowalevsky<sup>4)</sup>, welche die aus verschiedenen Alkoholen und Phosphorpentasulfid unter wechselnden Bedingungen entstehenden Reactionproducte genau studirten. Es gelang ihnen, eine grosse Zahl von sauren und neutralen Estern der Mono-, Di-, Tri- und Tetra-Thiophosphorsäure darzustellen. Sie waren beständiger als die entsprechenden anorganischen Salze. Wie bei diesen stieg ihre Zersetzlichkeit mit wachsendem Schwefelgehalt.

Auch Amide der Monothio-phosphorsäure sind dargestellt worden, so von Gladstone und Holmes<sup>5)</sup> das Monamid und das Diamid durch Einwirkung wässrigen Ammoniaks auf Phosphorsulfochlorid; von Chevrier<sup>6)</sup> wurde mit wasserfreiem Ammoniak in derselben Weise das neutrale Amid,  $SP(NH_2)_3$ , erhalten.

<sup>1)</sup> Ann. de Chim. et Phys. 20, 472 [1847].

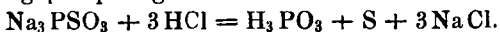
<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 90, 309 [1854].     <sup>3)</sup> Compt. rend. 24, 388 [1857].

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 112, 190 [1859]; 119, 303 [1861].

<sup>5)</sup> Journ. of the Chem. Soc. 2, 1 [1863].

<sup>6)</sup> Compt. rend. 68, 294 [1868].

Einige Zeit später wies Michaelis<sup>1)</sup> nach, dass bei der Zersetzung des Natrium-monothio phosphates mit Säuren oder durch feuchte Luft in erheblicher Menge Schwefel abgeschieden wird und sich gleichzeitig phosphorige Säure bildet nach der Gleichung



Die Versuche, Thiophosphate darzustellen, ruhten nun längere Zeit. Erst 1885 wurden sie von Kubierschky<sup>2)</sup> wieder aufgenommen. Er untersuchte das Verhalten von Phosphorpentasulfid gegen wässrige Lösungen von Alkali-Hydroxyden, -Hydrosulfiden und -Sulfiden. Unter sonst gleichen Bedingungen waren die erhaltenen Salze dieselben, gleichgültig, welche von den drei Alkaliverbindungen er benutzte. Je nach der Reactionstemperatur bekam er vorzugsweise Mono-, Di- oder Tri-thiophosphat in der Lösung, indem die bei niedrigerer Temperatur gebildeten schwefelreicheren Verbindungen sich in der Wärme mit Wasser unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzten. Ueber die Bedingungen dieser Umsetzung fand er Folgendes: Trithiophosphate gaben schon bei Zimmertemperatur Dithiophosphat und Schwefelwasserstoff:  $\text{OP}(\text{SNa})_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{OP}(\text{SNa})_2(\text{ONa}) + \text{H}_2\text{S}$ ; aus diesem Grunde konnte er Trithiophosphate nicht in reinem Zustande erhalten. Bei etwas erhöhter Temperatur erleidet das Dithiophosphat eine weitere Zersetzung unter Bildung von Monothiophosphat. Die Monothiophosphate sind im allgemeinen beständig gegen Wasser bis 90° und zersetzen sich dann langsam zu Phosphat.

Kubierschky stellte dar: die Dithiophosphate des Natriums, Ammoniums, Magnesiums, Magnesiumammoniums und der alkalischen Erden, die Monothiophosphate des Magnesiums und Magnesiumammoniums; nicht erhalten konnte er u. a. die Kaliumsalze und das Ammonium-monothio-phosphat.

Die durch die wässrigen Lösungen seiner Thiophosphate mit Metallsalzen gebildeten Niederschläge untersuchte Kubierschky nicht näher. Er beschrieb aber einige Fällungen, welche für die betreffenden Säuren charakteristisch sind. Monothiophosphate liefern nach seinen Angaben weisse, voluminöse Niederschläge mit den Salzen der Erdalkalimetalle und einen blauen, im Ueberschuss der Thiophosphatlösung löslichen Niederschlag mit Kobaltsalzen. Dithiophosphate bilden ein seidenglänzendes, unlösliches Baryumsalz. Trithiophosphate sollen mit beinahe allen Metallen sehr zersetzliche Niederschläge, mit Eisenchlorid eine dunkelrothe Lösung geben.

Tetrathiophosphate wurden von Glatzel<sup>3)</sup> durch Zusammenschmelzen von Phosphorpentasulfid mit Metall-Sulfiden, -Chloriden

<sup>1)</sup> Diese Berichte 5, 5 [1872].

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. 1885, 93.

<sup>3)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 4, 1861 [1893].

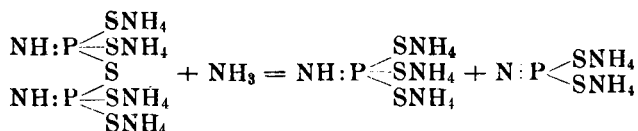
oder -Oxyden und Abdestilliren der überschüssigen Phosphorverbindung dargestellt. Sie sind fast sämmtlich ausgezeichnet durch geringe Reactionsfähigkeit; die meisten werden von Wasser garnicht und auch von concentrirten Säuren nur langsam angegriffen. Die Alkalisalze und das Ammoniumsalz konnten auf die beschriebene Weise nicht erhalten werden; dagegen gelang es Glatzel<sup>1)</sup> kürzlich, aus concentrirter Natriumsulfidlösung und Phosphorpentasulfid krystallisirtes  $\text{Na}_3\text{PS}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  zu gewinnen.

Ausser diesen Salzen, die sich von der Orthophosphorsäure ableiten, kennt man noch einige Thio-pyrophosphate, von Friedel<sup>2)</sup> aus Metall, Phosphor und Schwefel erhalten, und mehrere Thiophosphite, welche Friedel's Schüler Ferrand<sup>3)</sup> in ähnlicher Weise darstellte.

Freie Thiophosphorsäuren sind bisher nicht bekannt.

#### Theoretische Uebersicht über unsere Versuche.

Bei der von uns studirten Reaction zwischen wasserfreiem Ammoniak und Phosphorpentasulfid entstehen zunächst stickstoffhaltige Thiophosphate. Wenn bei niederer Temperatur gasförmiges Ammoniak über Phosphorpentasulfid geleitet wird, bildet sich ein gelber Körper  $\text{P}_2\text{S}_5 \cdot 6\text{NH}_3$ , den man auch erhalten kann, indem man das Sulfid in flüssigem Ammoniak auflöst und das überschüssige Ammoniak schnell verdampft. Bleibt die gelbe Lösung des Sulfides in Ammoniak längere Zeit stehen, so entfärbt sie sich und hinterlässt nun beim Eindampfen eine Substanz  $\text{P}_2\text{S}_5 \cdot 7\text{NH}_3$ . Diese ist ein Gemenge zweier Ammoniumsalze, die man trennen kann, wenn man die entfärbte Lösung einige Tage stehen lässt. Dann scheidet sich Triammonium-imido trithio-phosphat (4)<sup>4)</sup> in Krystallen aus, während Diammonium nitrilo-dithio-phosphat in Ammoniak gelöst bleibt und sich durch Eindampfen gewinnen lässt. Das zuerst entstehende gelbe Product ist wahrscheinlich Tetraammonium-diimido thio-pyrophosphat (3), das mit einem weiteren Molekül Ammoniak nach der Gleichung



reagirt. Die Zusammensetzung der beiden Spaltproducte wurde durch die Analyse und durch ihre eingehend studirten chemischen Umwandlungen erwiesen. In dem folgenden Schema ist eine genetische Uebersicht über diese Umwandlungen gegeben, soweit sie bisher nicht be-

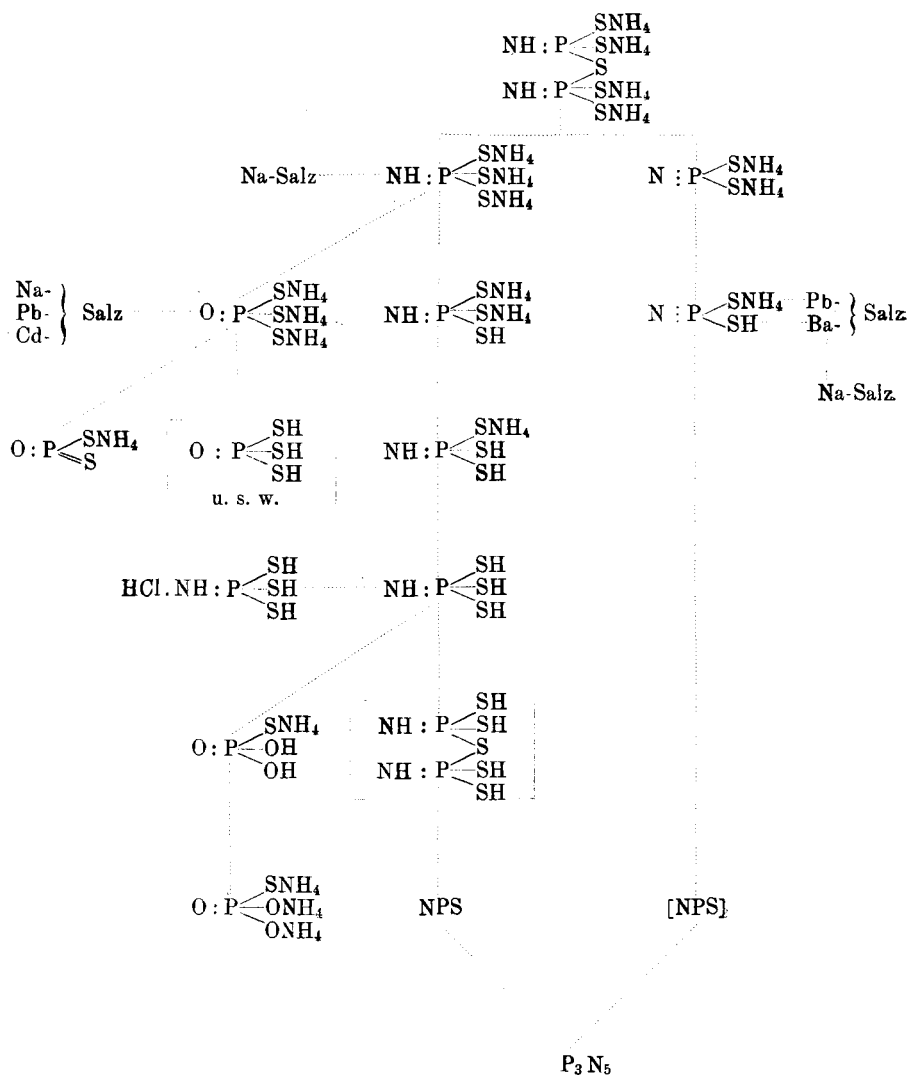
<sup>1)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 44, 65 [1905].

<sup>2)</sup> Compt. rend. 119, 260 [1894]. <sup>3)</sup> Compt. rend. 122, 621 [1896].

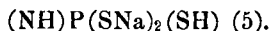
<sup>4)</sup> Unter den eingeklammerten Ziffern finden sich die Verbindungen im experimentellen Theil dieser Arbeit beschrieben.

eschriebene Verbindungen lieferten. Die dabei entstehenden Substanzen sind zur Erleichterung des Verständnisses durch Constitutionsformeln ausgedrückt. Mit der Anwendung derartiger — meist hypothetischer — Formeln muss man ja in der anorganischen Chemie vorsichtig sein; in diesem Falle aber hat sich daraus nirgends eine Schwierigkeit oder ein Widerspruch ergeben.

Die Substanzen, deren Formeln in Klammer gesetzt sind, konnten nicht in reinem Zustand isoliert werden.



Das Ammonium-imido-thiophosphat,  $\text{NH:P(SNH}_4)_3$ , lässt sich nach mehreren Richtungen hin in neue Producte überführen. Zunächst kann es durch Natriumäthylat in das Natriumsalz der Imido-thiophosphorsäure verwandelt werden. Dabei entsteht auch bei einem Ueberschuss an Alkali nur die Dinatriumverbindung,



Es scheint, dass der saure Charakter der Thiophosphorsäure durch die Imidgruppe abgeschwächt wird. Auch das Triammoniumsalz zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur in Ammoniak und saures Salz.

Ausserordentlich empfindlich ist das Ammonium-imido-thiophosphat gegen Wasser. Bei sehr gemässigter Einwirkung von Wasser wird zunächst nur die Imidgruppe angegriffen. Durch Schütteln mit Aether, dem 1 pCt. Wasser zugesetzt war, bekamen wir das Triammonium-trithiophosphat,  $\text{O:P(SNH}_4)_3$  (6). Durch den Austritt der Imidgruppe ist der Säurecharakter der Thiophosphorsäure verstärkt; das Triammoniumsalz spaltet bei gewöhnlicher Temperatur kein Ammoniak mehr ab.

Das Ammonium-trithiophosphat kann bei längerer Berührung mit dem wasserhaltigen Aether auch mit einem Molekül Wasser krystallisirt erhalten werden. Es leitet sich dann vielleicht vom Phosphorsäureorthohydrat ab, sodass ihm die Formel  $(\text{OH})_2\text{:P(SNH}_4)_3$  zukommt. Das Wasser wird leicht wieder abgegeben.

Aus dem wasserfreien Salz lässt sich mit Natriumäthylat das Natriumsalz,  $\text{O:P(SNa)}_2(\text{SH})$  (7), mit essigsaurer Bleilösung das gelbe Bleisalz,  $(\text{OPS}_3)_2\text{Pb}_3$  (8), mit Cadmiumlösung das weisse Cadmiumsalz (9) darstellen. Die letzteren beiden sind in Wasser unlöslich und zeichnen sich vor den sehr zersetzlichen Alkalisalzen durch ziemlich grosse Beständigkeit aus. Sie entstehen auch, wenn man Blei- bzw. Cadmium-Lösung mit einer frisch bereiteten Lösung des Ammonium-imido-thiophosphates zusammenbringt.

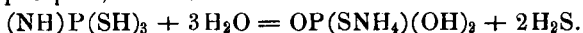
Während die wässrige Lösung des Ammonium-trithio-phosphates kurze Zeit beständig ist, zersetzt sie sich bei längerem Stehen. Es bildet sich zunächst das schon früher von Kubierschky dargestellte Ammonium-dithiophosphat,  $\text{OP(SNH}_4)_2(\text{ONH}_4)$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  (10), das durch Füllen mit Alkohol krystallisirt zu erhalten ist. Seine wässrige Lösung giebt mit Chlorbaryumlösung den sehr charakteristischen Niederschlag des gleichfalls seit Kubierschky's Arbeit bekannten Tri-baryum-dithio-phosphates. Dasselbe Baryumsalz entsteht beim gelinden Erwärmen einer wässrigen Lösung von Ammonium-trithiophosphat und Baryumchlorid; die Trithiophosphate der Erdalkalien sind wasserlöslich.

Erhitzt man das Ammonium-trithiophosphat im Schwefelwasserstoffstrom, so entweicht Schwefelammonium, und es hinterbleibt gelbes Monoammonium-dithio-metaphosphat,  $\text{OPS}(\text{SNH}_4)$  (11).

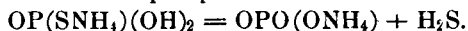
Mit wasserfreien Halogenwasserstoffsäuren lassen sich aus dem Ammoniumsalz freie Thiosäuren gewinnen. Die Reaction soll später besprochen werden.

Vorher sei eine Anzahl weiterer Verbindungen angeführt, welche ausser den erwähnten aus dem Triammonium-imido trithiophosphat erhalten werden können. Es sind das zunächst die beiden sauren Salze,  $(\text{NH})\text{P}(\text{SNH}_4)_2\text{SH}$  und  $(\text{NH})\text{P}(\text{SNH}_4)(\text{SH})_2$  (4), welche sich aus dem tertiären Salz im Exsiccator über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur bezw.  $100^\circ$  bilden.

Auch das letzte Molekül Ammoniak lässt sich durch Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom abspalten, und man gelangt so zur gelb gefärbten, freien Imidothiophosphorsäure,  $\text{NH}:\text{P}(\text{SH})_3$  (13). Die freie Säure ist sehr reactionsfähig. Mit Wasser entwickelt sie sofort lebhaft Schwefelwasserstoff. Es entsteht hierbei ein Ammoniumsalz, indem sich das bei der Abspaltung der Imidgruppe gebildete Ammoniak mit der Säure verbindet. Die Zersetzung geht bis zum Monothiophosphat, das sich in reinem Zustand isolieren lässt (12):



Beim Erhitzen spaltet das Monoammonium-monothio-phosphat leicht Schwefelwasserstoff ab, während das Ammoniak im Molekül bleibt und Ammoniummetaphosphat entsteht:

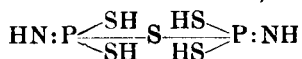


Aus dem primären Salz wird mit flüssigem Ammoniak das tertiäre Salz,  $\text{OP}(\text{SNH}_4)(\text{ONH}_4)_2$ , erhalten. In diesem sind zwei Moleküle Ammoniak nur locker gebunden, sie werden im Vacuum schon bei gewöhnlicher Temperatur abgegeben. Das Salz verhält sich also ganz ähnlich wie das entsprechende Phosphat,  $\text{OP}(\text{ONH}_4)_3$ , welches nur bei Gegenwart überschüssigen Ammoniaks beständig ist.

Es sind jetzt die Triammoniumsalze aller drei Thiophosphorsäuren, das Mono-, Di- und Tri-thiophosphat bekannt.

Als Imidverbindung bildet die Imidothiophosphorsäure mit wasserfreiem Chlorwasserstoff ein weisses Chlorhydrat,  $\text{HCl} \cdot (\text{NH})\text{P}(\text{SH})_3$ .

Wird die Säure auf höhere Temperaturen erwärmt, so verliert sie Schwefelwasserstoff; es entstehen wahrscheinlich nach einander mehrere einheitliche Producte, die sich aber nur schwierig rein darstellen lassen. Die erste dieser Substanzen, die Pyrosäure



konnten wir in annähernd theoretischer Zusammensetzung erhalten. Sie bietet besonderes Interesse dadurch, dass es ja wahrscheinlich ihr

Ammoniumsalz ist, welches sich beim Auflösen von Phosphorpentasulfid in flüssigem Ammoniak bildet. Diese Annahme fand im Verhalten der Pyrosäure eine starke Stütze: sie löste sich in wasserfreiem Ammoniak mit gelber Farbe; nach einigem Stehen entfärbte sich die Lösung unter Abscheidung weisser Krystalle. Es waren also die gleichen Erscheinungen, wie sie die Lösung des Sulfides in Ammoniak zeigte.

Erhitzt man die Imido-thiosäure im tiefen Vacuum bis gegen  $300^{\circ}$ , so entfärbt sie sich, verliert noch mehr Schwefelwasserstoff und geht in Thiophosphorsäurenitril (14) von der empirischen Zusammensetzung NPS über, das Analogon des lange bekannten Phosphorsäurenitriles NPO. Der Körper NPS hat natürlich keine sauren Eigenschaften mehr und wird, entgegen allen bisher besprochenen Substanzen, vom Wasser in der Kälte nicht mehr zersetzt. Sicherlich besitzt er ein complicirteres Molekül, als es durch die einfache Formel zum Ausdruck kommt.

Bei Rothgluth entsteht aus dem Thiophosphorsäurenitril der schon früher von Stock und Hoffmann beschriebene Phosphorstickstoff,  $P_3N_5$ . Wir fanden neuerdings, dass man ihn am sichersten gewinnt, wenn man NPS einige Stunden hindurch in Ammoniakgas auf  $850^{\circ}$  erwärmt. Er lässt sich ohne vorherige Isolirung irgend welcher Zwischenproducte ausserordentlich bequem darstellen, indem man Phosphorpentasulfid zunächst bei gewöhnlicher Temperatur mit trockenem Ammoniak behandelt und dann die Temperatur allmählich bis auf  $850^{\circ}$  steigert. Aller Phosphor des Sulfides findet sich danach als Phosphorstickstoff von theoretischer Zusammensetzung vor. Ueber diese, von Stock und Grüneberg ausgeführten Versuche soll bei anderer Gelegenheit ausführlicher berichtet werden.

Ehe wir zur Besprechung der Verbindungen übergehen, welche aus dem Ammonium-nitrilo-thiophosphat erhalten werden konnten, wollen wir noch kurz auf die Versuche zur Darstellung freier Thiophosphorsäuren zurückkommen (15).

Während die Imido-thiophosphorsäure verhältnissmässig leicht zu gewinnen ist, bereitete die Darstellung freier Thiophosphorsäuren grössere Schwierigkeiten. Von vornherein waren hierzu nur Methoden verwendbar, bei denen Wasser ausgeschlossen bleiben konnte. Es zeigte sich, dass Triammonium-trithiophosphat mit wasserfreiem Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff reagierte. Die Reaction verlief bei beiden Säuren in verschiedener Weise. Extrahirte man das Ammoniumsalz längere Zeit mit flüssigem Chlorwasserstoff, so entstanden Ammoniumchlorid und ein gelbes Oel, dessen Hauptbestandtheil zunächst wahrscheinlich Thiopyrophosphorsäure,  $(SH)_2OP.S.PO(SH)_2$ ,



war; unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln liess sie sich isoliren. Mit Ammoniak bildete sie Thiophosphat zurück. Die Säure war sehr unbeständig, entwickelte schon bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoff und zersetzte sich in ziemlich verwickelter Weise. Das erwähnte Oel war stets ein wenig chlorhaltig, weil sich neben freier Säure infolge des im Ueberschuss anwesenden Halogenwasserstoffes auch etwas Säurehalogenid bildete. Diese Reaction trat in den Vordergrund bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Ammoniumthiophosphat, welche im übrigen schueller und leichter von statten ging, als beim Chlorwasserstoff. Auch da entstand ein gelbliches Oel, ein Gemisch von Thiosäuren und Säurebromiden. Es enthielt, wie wir nachweisen konnten, hauptsächlich Phosphorsulfobromid. Während die Entstehung von Phosphoroxybromid leicht erklärlich gewesen wäre, musste es zunächst sehr auffallen, dass sich hier aus dem sauerstoffhaltigen Thiophosphat sauerstofffreie Substanzen bildeten. Die Erklärung bot sich, als wir Phosphoroxybromid mit flüssigem Schwefelwasserstoff und einem wasserentziehenden Mittel — Phosphor-pentoxyd — behandelten: es fand ebenfalls Ersatz des Sauerstoffes durch Schwefel statt. Bei der Reaction zwischen Bromwasserstoff und Ammoniumthiophosphat band letzteres selbst das Wasser; in der That bestand der bromwasserstoffunlösliche Antheil hier aus einem Gemisch von Ammoniumbromid und Phosphorsäure.

Das zweite der zuerst aus Ammoniak und Phosphorsulfid entstehenden Salze, das Ammonium-nitrilo-dithiophosphat, lieferte viel weniger Derivate, als das Imidsalz. Die beim Verdampfen des Ammoniaks zurückbleibende Diammoniumverbindung ist eine schmierige, nicht krystallisirende, farblose Substanz. Im Vacuum auf 100° erwärmt, geht sie in krystallinisches Monoammoniumsalz,  $\text{NP}(\text{SNH}_2)(\text{SH})$  (16), über. Beim Zusammenbringen seiner wässrigen Lösung mit Barytlösung fällt das schwerlösliche Baryum-nitrilo-thiophosphat,  $\text{NPS}_2\text{Ba}, \text{H}_2\text{O}$  (18) aus. Aus diesem konnten wir durch Umsetzung mit Natriumsulfatlösung auch das Natriumsalz (19) gewinnen. Das Bleisalz (17) entsteht ähnlich dem Baryumsalze.

Alle diese Nitrilo-thiophosphate sind wegen ihrer Beständigkeit merkwürdig. In alkalischer, wässriger Lösung können sie gekocht werden, ohne dass der Nitrilstickstoff abgespalten würde. Das tritt aber sofort ein, sobald die Lösung angesäuert wird. Dann entweicht Schwefelwasserstoff, und die Lösung enthält Ammoniumsalz, aus dem nun durch Alkali Ammoniak entwickelt werden kann.

Die Darstellung der freien Nitrilo-thiosäure ist uns nicht gelungen. Beim Erhitzen giebt das Ammoniumsalz ähnlich dem Ammonium-imido-thiophosphat Ammoniak und Schwefelwasserstoff ab (20). Es

scheint, dass es bei einer bestimmten Temperatur ebenfalls in Thio-phosphorsäurenitril, NPS, übergeht. Bei Rothglut hinterbleibt schliesslich auch hier reiner Phosphorstickstoff,  $P_3N_5$ .

Wie Phosphorpentasulfid, aber in weniger einfacher Weise, reagiren auch andere Phosphorsulfide mit wasserfreiem Ammoniak (21).

### Experimenteller Theil<sup>1)</sup>.

#### 1. Darstellung des Phosphorpentasulfides.

Auf äusserste Reinheit der Ausgangsmaterialien, Phosphorpentasulfid und Ammoniak, kam es besonders dann an, wenn das in Ammoniak lösliche Nitrilo-thiophosphat dargestellt werden sollte. Beim Eindampfen der Ammoniaklösung hinterblieben natürlich sämtliche Verunreinigungen, die im Ammoniak oder Sulfid enthalten waren.

Die Reinheit des Sulfides war leicht durch seinen Schmelzpunkt zu kontrolliren; er musste scharf bei  $275-276^\circ$  liegen. Ein solches

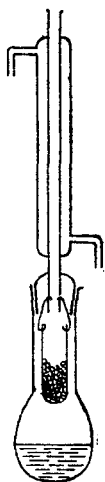


Fig. 1.

Sulfid liess sich nach dem kürzlich beschriebenen Verfahren<sup>2)</sup> durch Erhitzen einer Schwefelkohlenstofflösung von Phosphor, Schwefel und etwas Jod oder aber auch einfacher durch Zusammenschmelzen rothen Phosphors und überschüssigen Schwefels erhalten. In beiden Fällen musste das Rohproduct aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt werden. Wegen der geringen Löslichkeit des Sulfides (1 : 200 in siedendem Schwefelkohlenstoff) bedienten wir uns dabei des in Figur 1 abgebildeten Apparates. Im Kolben wurde Schwefelkohlenstoff durch ein Wasserbad im Sieden erhalten; das Rohsulfid befand sich in einer Extraktionshülse aus Filtrirpapier, die an Drähten in zwei Löchern des Kühlerrohres aufgehängt war. Die Extraktion erfolgte so bei der Siedetemperatur des Schwefelkohlenstoffes; das reine Sulfid schied sich in dicken Krystallkrusten im Kolben ab, wurde auf Thon abgepresst und in trockenem Wasserstoff bei  $100^\circ$  von Schwefelkohlenstoff befreit. Manchmal musste die

Extraction wiederholt werden, ehe ein richtig schmelzendes Product erzielt wurde.

Ganz reines Phosphorpentasulfid giebt mit wasserfreiem Ammoniak eine rein gelbe Lösung, die sich nach einigen Tagen vollständig

<sup>1)</sup> Die Anordnung des Stoffes ist im wesentlichen dieselbe wie in der theoretischen Uebersicht.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 38, 2720 [1905].

entfärbt. Sind andere Phosphorsulfide zugegen, so bleiben die Lösungen dauernd röthlich oder grünlich (vergl. 21). Das ist die empfindlichste Probe, die man auf die Reinheit des Sulfides machen kann; sie zeigt noch sehr deutlich Beimengungen an, welche den Schmelzpunkt nicht mehr merklich beeinflussen.

Für die Darstellung des Imido-thiophosphates, welches ja aus dem Ammoniak auskrystallisirt, ist auch weniger reines Penta-sulfid noch gut verwendbar.

## 2. Darstellung des Ammoniaks.

Zur Gewinnung reinen und trocknen Ammoniaks bedienen wir uns des folgenden Verfahrens:

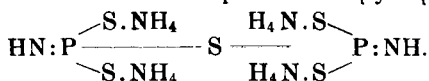
Ein Eisentopf mit aufschraubbarem, durchlocthem Deckel (im Handel als »Papin'scher« Topf billig zu haben) von 4.5 L Inhalt wurde mit einem Gemenge von 2 kg reinem Ammoniumchlorid und 1100 g Calciumoxyd, das mit der eben hinreichenden Menge Wasser gelöscht war, beschickt. Der Deckel trug in seiner Oeffnung einen doppelt durchbohrten Korkstopfen mit einem Quecksilbersicherheitsrohr und dem zur Seite umgebogenen Gasableitungsrohr und wurde nach dem Festschrauben mit Gyps gedichtet. Das beim Erhitzen entwickelte Gas durchstrich einen Glaskolben, in welchem sich das meiste Wasser niederschlug, dann einen Trockenthurm mit Kalk und einen zweiten mit Stücken Aetzkali.

Die Condensation des Ammoniaks lässt sich sehr einfach unter Zuhülfenahme käuflichen Bombenammoniaks vornehmen. Technisches, flüssiges Ammoniak wird in einen Weinhold-Cylinder gefüllt und ein mässiger Wasserstoffstrom eingeleitet. Dadurch erniedrigt sich seine Temperatur soweit, dass es als Kühlbad für die Condensation des reinen Ammoniaks dienen kann. Es verdampft nur unbedeutend mehr technisches Ammoniak, als sich reines im Condensationsrohr verflüssigt. Will man condensirtes Ammoniak im Kühlbade längere Zeit aufheben, so kann das Einleiten von Wasserstoff ganz unterbleiben. In einem offenen Weinhold-Gefäss stehendes Ammoniak behält dauernd eine Temperatur, welche mehrere Grade unter seinem Siedepunkte bei Atmosphärendruck liegt, weil wegen der geringen Dichte des Ammoniakdampfes eine fortwährende Luftcirculation über der Flüssigkeit und dadurch beschleunigte Verdampfung stattfindet. Es ist sogar empfehlenswerth, den Zutritt der Luft durch Watte etwas zu beschränken.

Die vollständige Trocknung des Ammoniaks erreichten wir dadurch, dass wir in ihm Natriummetall bis zu bleibender Blaufärbung auflösten. Es wurde dann noch einmal verdampft und in dem zum Versuche bestimmten Rohre verflüssigt. Durch ein längeres, fest mit trockner Watte gefülltes Rohr muss verhindert werden, dass Tröpfchen der Natriumlösung mitgerissen werden, eine Maassregel, welche man nie versäumen soll, wenn man ein Gas aus einer Flüssigkeit entwickelt oder damit wäscht.

### 3. Die Reaction zwischen Phosphorpentasulfid und Ammoniak:

Tetraammonium-diimido-pentathio-pyrophosphat,



Wir liessen zunächst Ammoniakgas auf Pentasulfid bei verschiedenen Temperaturen einwirken; bei niederen wurde Ammoniak addirt, bei höheren fand Substitution des Schwefels durch Stickstoff statt.

Im Ammoniakstrom nahmen 3.943 g Sulfid tiefgelbe Farbe an und erfuhren eine Gewichtserhöhung von 1.860 g = 6.15 Moleküle Ammoniak. Das so gebildete  $\text{P}_2\text{S}_5 \cdot 6\text{NH}_3$  war anfangs weich, erhärtete aber nach längerem Stehen.

Unter sonst gleichen Bedingungen verbrauchten 14.019 g Sulfid in einer Kältemischung ( $-20^\circ$ ) 7.673 g = 7.14 Moleküle Ammoniak. Das Reactionsproduct  $\text{P}_2\text{S}_5 \cdot 7\text{NH}_3$  war eine weisse, plastische Masse. In beiden Fällen war weder Schwefel noch Phosphor mit dem überschüssigen Ammoniak entwichen.

Pentasulfid, welches im Ammoniakstrom langsam auf  $120^\circ$  erhitzt wurde, färbte sich unter theilweisem Schmelzen vorübergehend braungelb, gab Ammoniumsulfid ab und bildete schliesslich ein bräunlich-weisses Pulver. Es enthielt nur noch 40.8 pCt. Schwefel bei 30.0 pCt. Stickstoff.

Erwärmte man das Sulfid im Ammoniak bis auf  $850^\circ$ , so erhielt man reinen Phosphorstickstoff,  $\text{P}_4\text{N}_5$ .

Um zu ermitteln, ob Phosphorpentasulfid noch mehr als 7 Moleküle Ammoniak zu binden vermochte, brachten wir es mit flüssigem Ammoniak in Reaction.

In etwa 12 ccm verflüssigtes Ammoniak, welches nahe seinem Siedepunkte war, wurden 3 g zerriebenes Sulfid als feiner Staubregen eingetragen. Unter Erwärmung entstand eine fast klare, gelbe Lösung. Als das Ammoniak verdampft wurde, hinterblieb eine gelbe, plastische Masse, die im Vacuum der Wasserstrahlluftpumpe erhärtete. Einzelne Stellen waren heller gelblichweiss gefärbt, weil trotz der schnellen Arbeitsweise bereits zum Theil die später folgende Reaction eingetreten war.

Die Analyse zeigte, dass derselbe Körper  $\text{P}_2\text{S}_5 \cdot 6\text{NH}_3$  vorlag, den wir auch mit gasförmigem Ammoniak erhalten hatten. Er ist aus den weiter unten dargelegten Gründen als Tetraammonium-diimido-pentathio-pyrophosphat anzusehen.

0.2583 g Sbst.: 0.1752 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . — 0.1136 g Sbst.: 0.3994 g  $\text{BaSO}_4$ . —  $\text{NH}_3$  aus 0.1535 g Sbst.: neutral. 28.7 ccm  $n_{10}^2\text{-H}_2\text{SO}_4$ . — 0.2863 g Sbst.: 0.1577 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{P}_2\text{S}_5\text{N}_6\text{H}_{18}$ . Ber. P 19.09, S 49.37, N 25.94, H 5.60.

Gef. » 18.88, » 48.20, » 26.25, » 6.17.

Die Analyse dieser und der später analysirten Verbindungen führten wir folgendermaassen aus: Es wurde nach Carius durch 8-stündiges Erhitzen auf  $300^{\circ}$  mit rother, rauchender Salpetersäure unter Zugabe von etwas Brom aufgeschlossen und nach dem Abdampfen der Säure die Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat<sup>1)</sup>, die Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt. Das Aufschliessen musste bei hoher Temperatur erfolgen, damit die zunächst entstehenden sehr beständigen Thiophosphorverbindungen zerstört wurden. Zur Stickstoffbestimmung wurden die Substanzen mit verdünnter Salzsäure zersetzt, das Ammoniak durch Kalilauge frei gemacht, in eine bekannte Menge Zehntelnormal-Schwefelsäure überdestillirt und zurücktitrirt. Zur Wasserstoffbestimmung wurde mit Bleichromat verbrannt. Auch die Stickstoffbestimmung erfolgte gelegentlich durch Verbrennung. In manchen Fällen oxydirten wir zur Phosphor- und Schwefel-Analyse in ammoniakalischer Lösung mit Natriumperoxyd.

Das Imidothio-pyrophosphat ist sehr hygroskopisch. Dass die Analyse zu wenig Schwefel ergab, ist bei einer derartigen Substanz nicht wunderbar. Schon Mai<sup>2)</sup> hat bei seinen Untersuchungen der Phosphorsulfide darauf hingewiesen, wie ausserordentlich leicht die Luftfeuchtigkeit eine Erniedrigung des Schwefelgehaltes verursachte.

In kaltem Wasser löste sich das Pyrophosphat mit gelber Farbe. Die Lösung schied bald Schwefel ab und roch dann stark nach Schwefelammonium. In der frisch bereiteten Lösung war eine complexe Thiophosphorsäure enthalten, denn die Reactionen auf  $H_3PO_4$  gaben keine oder schwefelhaltige Niederschläge.

Beim Erhitzen im Glührohr hinterblieb ein unschmelzbares, graubraunes, lockeres Pulver, das nur noch sehr wenig Schwefel, aber viel Stickstoff enthielt.

Im tiefen Vacuum bei  $270^{\circ}$  wurde der später beschriebene Körper NPS erhalten.

Als wir die aus Sulfid und Ammoniak zunächst gebildete gelbe Lösung in einem zugeschmolzenen Rohr längere Zeit stehen liessen, verschwand die Gelbfärbung, und es schieden sich durchsichtige Krystalle ab. Wir liessen das Ammoniak über ihnen verdampfen und fanden eine weisse, plastische Masse vor, wie sie auch mit gasförmigem Ammoniak bei lange dauernder Einwirkung auf das Pentasulfid in der Kältemischung entstanden war.

Eine Ammoniakbestimmung ergab 35.0 pCt.  $NH_3$ ; für  $P_2S_5 \cdot 7NH_3$  berechnen sich 34.9 pCt.  $NH_3$ .

Die Isolirung der Krystalle in reinem Zustande gelang leicht bei Anwendung von Filtrirschliessrohren<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Nach Järvinen, Zeitschr. für analyt. Chem. 43, 279 [1904].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 265, 199 [1891].

<sup>3)</sup> Stock und Hoffmann, diese Berichte 36, 898 [1903].

Auf 30 ccm mit flüssiger Luft gekühltes, festes Ammoniak wurden 9 g Phosphorpentasulfid geschüttet, die Filtrirwatte eingefüllt und das Rohr zugeschmolzen. Das Sulfid entfärbte sich bei der Temperatur der flüssigen Luft ähnlich, wie es auch Schwefel thut. Das Rohr wurde dann aus dem Kühlbade entfernt. Sowie nun in dem horizontal gehaltenen und langsam gedrehten Rohr Sulfid mit dem aufgethauten Ammoniak in Berührung kam, ging es unter Gelbfärbung in Lösung. Dabei entwickelte sich soviel Wärme, dass die äussere Bereifung des Rohres wegschmolz. Ein Theil des Sulfides wurde sofort in eine weisse, krystallinische Masse verwandelt, die durch häufiges Hin- und Herfliessenlassen des Ammoniaks von ihrem löslichen Bestandtheile befreit wurde. Als nichts mehr in Lösung zu bringen war, filtrirten wir und liessen die nun klare, gelbe Lösung einige Tage ruhig stehen.

Mit Beginn der bald einsetzenden Krystallisation trat die Gelbfärbung zurück, bis das Ammoniak schliesslich wieder farblos war.

Wiederholung des Versuches lehrte uns, dass sehr wenig Pentasulfid in viel Ammoniak gar keine Gelbfärbung erzeugte. Wenn Sulfid oder Ammoniak nicht völlig rein waren, blieb eine röthliche oder grünliche Färbung bestehen. Diese übertrug sich auch auf die Krystalle, verschwand aber beim Auswaschen mit Ammoniak wieder völlig.

Je nach der Concentration erfolgte die Krystallausscheidung in zusammenhängenden Krusten, in schiefwinkligen mit einander verwachsenen Prismen, in strahlenförmig angeordneten Krystallnadeln oder in vereinzelt, langsam wachsenden, schiefwinkligen Tafeln, die über ein Centimeter gross wurden. Die Krystalle waren immer durchsichtig und hafteten fest an der Glaswand.

Als bei dem oben beschriebenen Versuch die Krystallisation beendet war, filtrirten wir die Mutterlauge in die andere Rohrhälfte zurück und wuschen kurze Zeit aus. Wie wir nach dem Abkühlen mit flüssiger Luft beim Durchbrechen des Rohres feststellen konnten, herrschte kein Ueberdruck im Innern. Die eine Rohrhälfte enthielt nun die Krystalle, deren Gewicht 7 g betrug. In der anderen Rohrhälfte befand sich die anfangs ungelöst gebliebene weisse, krystallinische Masse und die gefrorene Mutterlauge. Da wir uns überzeugten, dass diese noch viel Gelöstes enthielt, gossen wir sie nach dem Aufthauen durch einen Trichter mit Platinconus in ein Reagensglas und liessen das Ammoniak wegsieden. Es führte keinen Schwefelwasserstoff oder andere Gase mit sich fort; der zuvor gelöste Körper hinterblieb weiss und plastisch, frei von den abfiltrirten ungelösten Theilen aus demselben Rohrende.

Krystalle verschiedenen Aussehens, die zuerst entstandene krystallinische Masse und der ammoniaklösliche Theil wurden analysirt.

Es fand sich, dass der Körper  $P_2S_5 \cdot 6NH_3$  unter Aufnahme eines weiteren Moleküles Ammoniak in das schwer lösliche, krystallisierte  $PS_3N_4H_{13}$  und das leicht lösliche  $PS_2N_3H_8$  gespalten worden war; die weisse krystallinische Masse erwies sich als identisch mit den Krystallen und war nur weniger rein.

Analyse des unlöslichen Antheiles:

	Berechnet für $PS_3N_4H_{13}$ .	Feine Nadeln.	Gefunden		Weisse Masse.
			Grössere Krystalle.	Krystallkrusten.	
P	15.78	16.02	16.19	16.99	17.09 pCt.
S	48.95	48.60	47.73	47.42	46.66 »
N	28.59	28.76	28.74	28.14	28.25 »
H	6.68	6.58	6.42	—	6.31 »

Analyse des löslichen Antheiles:

$PS_2N_3H_8$ .	Ber. P 21.33,	S 44.12,	N 29.00,	H 5.55.
	Gef. » 21.17, 20.48, »	43.90, 43.28, »	29.01, 29.22, 29.37, »	6.05.

Auf die Zahl der Wasserstoffatome in den beiden Substanzen konnte aus den Analysen allein nicht geschlossen werden; beweisend für das Vorhandensein von 13 und 8 Atomen Wasserstoff war das Verhalten der Körper beim Erhitzen im Vacuum, das in seinen Einzelheiten später beschrieben werden soll. Die Krystalle gaben dabei ab: 3 Atome Stickstoff als Ammoniak, 2 Atome Schwefel als Schwefelwasserstoff und hinterliessen die wasserstofffreie Verbindung NPS; freier Schwefel trat nicht auf, Stickstoff oder Wasserstoff entwichen nicht. Diese Zersetzung erforderte 13 Atome Wasserstoff für die Krystalle; für den löslichen Theil berechneten sich dann 8 Atome Wasserstoff.

Damit war erwiesen, dass die Verbindung  $P_2S_5 \cdot 6NH_3$  unter Hinzutreten eines 7. Moleküles Ammoniak in die Theile  $PS_3N_4H_{13}$  und  $PS_2N_3H_8$  zerlegt wurde. Ein Körper  $P_2S_5 \cdot 7NH_3$  existirte also nicht; und da, wo er zu entstehen schien, war offenbar ein Gemenge der beiden Spaltungsproducte vorhanden.

Die gewichtsanalytische Verfolgung der Spaltung liess erkennen, dass sie quantitativ verlief.

Auf die Watte eines kleinen Filtrirrohres, in dessen unterem Ende sich 8 ccm Ammoniak befanden, wurden 0.57 g Phosphorpentasulfid geschüttet. Das Ammoniak floss nach dem Umwenden und Aufthauen auf das Sulfid, und das Rohr blieb 10 Tage stehen. Dann wurde von dem ausgeschiedenen  $PS_3N_4H_{13}$  abfiltrirt und das Rohr ohne vorheriges Auswaschen geöffnet. Beide Rohrhälften wurden mit und ohne Inhalt gewogen, nachdem das Ammoniak verdampt war. Was die Watte zurückhielt, blieb vernachlässigt.

$PS_3N_4H_{13}$ . Ber. 0.50 g. Gef. 0.46 g.

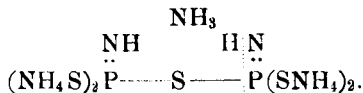
$PS_2N_3H_8$ . » 0.37 g. » 0.38 g.

Versucht man, für den Körper  $\text{PS}_3\text{N}_4\text{H}_{13}$  eine Constitutionsformel aufzustellen, so kommt man bei Zugrundelegung 5-werthigen Phosphors und eines einfachen Moleküles nur zu der Gruppierung  $(\text{HN})\text{:P}(\text{SNH}_4)_3$ . In der That verhält er sich völlig, wie man es von dem Triammoniumsalz der Imido-trithio-phosphorsäure erwarten muss.

Das eine Stickstoffatom, welches der angenommenen Imidgruppe angehört, zeigt ein anderes Verhalten als die drei übrigen. Während es sich nämlich gegen Temperaturerhöhung beständiger erweist als diese, ist es weit empfindlicher gegen Wasser. Die Imidgruppe wird beim Zusammenbringen der Substanz mit Wasser augenblicklich durch ein Sauerstoffatom ersetzt, und man gelangt zu dem Ammoniumsalz der Trithiophosphorsäure, das sich weiter als solches charakterisiren lässt. Alle in dieser Arbeit untersuchten Reactionen bilden eine Bestätigung der Formel  $\text{HN:P}(\text{SNH}_4)_3$ .

Wenn man diese somit für  $\text{PS}_3\text{N}_4\text{H}_{13}$  gelten lässt, dann ist für den Körper  $\text{PS}_2\text{N}_3\text{H}_8$  die Formel eines Diammonium-nitrilo-dithiophosphates,  $\text{N:P}(\text{SNH}_4)_2$  sehr wahrscheinlich. Auch hier stehen alle Thatsachen mit dieser Formulirung in bestem Einklang.

Die bisher » $\text{P}_2\text{S}_5 \cdot 6\text{NH}_3$ « geschriebene gelbe Verbindung ist Tetraammonium-diimido-pentathio-pyrophosphat. Ihre Spaltung in  $\text{PS}_3\text{N}_4\text{H}_{13}$  und  $\text{PS}_2\text{N}_3\text{H}_8$  vollzieht sich nach dem Schema:

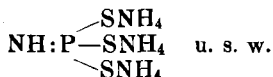


Die Reaction ist leicht verständlich. Pyrophosphorsäure bildet durch Wasseraufnahme zwei Moleküle Orthophosphorsäure. Die gleiche Neigung, in Orthosäuren überzugehen, liegt hier bei der substituirten Thiopyrosäure vor. Dies wird möglich, wenn das verbindende Schwefelatom durch Wanderung des benachbarten Imidwasserstoffs sauren Charakter annimmt. Das im Ueberschuss anwesende Ammoniak wird dann sofort neutralisirend wirken und deshalb die Spaltung begünstigen.

Bei Aufstellung der Constitutionsformeln haben wir die einfachsten Molekulargrößen angenommen. Die üblichen Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung sind zwar nirgends anwendbar gewesen; wie aber später gezeigt wird, lässt sich das Ammonium-imido-thiophosphat durch einige einfache, in der Kälte verlaufende Reactionen in  $\text{SPBr}_3$  überführen, dessen Molekulargröße bekannt ist, sodass es also berechtigt erscheint, auch den zuerst aus Ammoniak und Phosphorsulfid entstehenden Salzen die einfachsten Formeln zu geben.



## 4. Die Ammonium-imido-trithio-orthophosphate,



Dem im vorigen Abschnitt über das Triammonium imido-thiophosphat Gesagten sei hier noch die Vorschrift hinzugefügt, nach welcher wir es darstellten.

In einem Filtrirrohr von 22—23 mm innerem Durchmesser wurden etwa 40 ccm Ammoniak verflüssigt, die Filtrirwatte eingeführt und darauf 12 g Pentasulfid gebracht. Nach dem Zuschmelzen des Rohres liessen wir das Ammoniak zum Sulfid treten, das dabei grösstentheils in Lösung ging. War das verwendete Sulfid nicht ganz rein, so war die entstehende Lösung schmutzig braungrün gefärbt. Die Reinheit der aus der filtrirten Lösung nach mehr-tägigem Stehen abgeschiedenen Krystalle (ca. 10 g) wurde aber dadurch nicht beeinträchtigt. Nach wiederholtem Auswaschen mit Ammoniak wurden sie ganz farblos, und auch die Analyse bestätigte, dass sie die theoretische Zusammensetzung hatten:

0.1240 g Sbst.: 0.0713 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . — 0.1240 g Sbst.: 0.4442 g  $\text{BaSO}_4$ .  
—  $\text{NH}_3$  aus 0.1414 g Sbst. neutral. 28.9 ccm  $\frac{n}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ . — 0.0848 g Sbst.: 0.0520 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{PS}_3\text{N}_4\text{H}_{13}$ . Ber. P 15.78, S 48.95, N 28.59, H 6.68.

Gef. » 15.99, » 49.07, » 28.55, » 6.80.

Die Krystalle sind äusserst hygroskopisch. In trockner Luft verlieren sie Ammoniak und verwittern; in gut verschlossenen Gefässen halten sie sich lange unverändert. In flüssigem Ammoniak sind sie etwas löslich. Die Löslichkeit wird bei höherer Temperatur nicht merklich gesteigert. Eine bei 100° gesättigte Lösung schied bei Zimmertemperatur nur sehr wenig aus. In keinem anderen der gebräuchlichen organischen und anorganischen Lösungsmittel ist der Körper unverändert löslich. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch; in ihr ist die Imidgruppe bereits durch Sauerstoff ersetzt, sodass sie nur Thiophosphat-Reactionen liefert; nach einigem Stehen riecht sie nach Schwefelwasserstoff, während sie anfangs mit Nitroprussidnatrium nicht reagirt.

Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt das Salz mit Schwefel- flamme und hinterlässt unreinen Phosphorstickstoff.

Beim Erwärmen im Vacuum auf 50° verliert die Triammonium- verbindung ein Molekül Ammoniak und geht in das secundäre Am- moniumsals  $(\text{NH})\text{P}(\text{SNH}_4)_2(\text{SH})$  über. Derselbe Körper bildet sich aus dem neutralen Salz im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure. In 7 Tagen zerfielen 5.098 g Krystalle in ein weisses Pulver, wobei sie 0.428 g = 8.39 pCt. Gewichtsverlust erlitten (Theorie: 8.67 pCt.).

$\text{PS}_3\text{N}_3\text{H}_{10}$ . Ber. P 17.28, S 53.62, N 23.47, H 5.63.

Gef. » 17.22, 17.44, » 53.02, 52.49, » 23.50, 22.81, » 5.70, 5.70.

Im Vacuum auf etwa 100° erhitzt, giebt das Diammoniumsalz ein zweites Molekül Ammoniak ab und verwandelt sich in die Monoammoniumverbindung  $(\text{NH})\text{P}(\text{SNH}_4)(\text{SH})_2$ .

$\text{PS}_3\text{N}_2\text{H}_7$ . Ber. N 17.29. Gef. N 17.57.

Für die Bildung dieses primären Salzes besteht keine scharfe Temperaturgrenze. Unmittelbar im Anschluss an das zweite Ammoniakmolekül beginnt auch das letzte und mit ihm bereits Schwefelwasserstoff zu entweichen.

##### 5. Dinatrium-imido-trithio-orthophosphat, $\text{NH}:\text{P}(\text{SNa})_2.\text{SH}$ .

Das Salz entsteht durch Einwirkung von Natriumäthylat auf das Triammoniumsalz. Um den Ersatz der Imidgruppe durch Sauerstoff zu verhindern, ist es erforderlich, jede Spur Feuchtigkeit auf das peinlichste auszuschliessen. Die benutzten Gefässe müssen durch Erwärmen und Durchsaugen trockner Luft von der Wasserhaut befreit werden.

In 50 ccm durch Baryumoxyd entwässertem Alkohol werden 2 g Natrium aufgelöst und 50 ccm mit Natriumdraht getrockneter Aether zugegeben. In das Gemisch wird 1 g feingepulvertes Triammonium-imido-trithio-phosphat eingetragen und eine Stunde lang geschüttelt. Das Salz, dessen Aussehen jetzt ein anderes, flockiges geworden ist, ist nunmehr das Dinatrium-imido-trithio-phosphat. Durch Decantiren mit dem Alkohol-Aether-Gemisch und Trocknen im Vacuumexsiccator wird es gereinigt. Das Trinatriumsalz liess sich nicht erhalten.

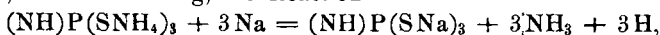
$\text{PS}_3\text{NH}_2\text{Na}_2$ . Ber. P 16.34, S 50.77, N 7.41, Na 24.31.

Gef. » 16.24, » 49.95, » 7.92, » 24.42.

Die Wasserstoffbestimmung durch Verbrennung mit Bleichromat gab zu hohe Zahlen; statt 1.1 pCt. H wurden 1.8 und 1.9 pCt. gefunden. Den Grund für die merkwürdige Erscheinung konnten wir nicht ermitteln. Jedenfalls erscheint es ausgeschlossen, dass der Körper thatsächlich einen wesentlich höheren Wasserstoffgehalt besass, als ihn die Formel erfordert. Auch bei der Analyse des weiter unten beschriebenen Natriumthiophosphates lieferte die Verbrennung zu hohe Wasserstoffzahlen.

Das Natrium-imido-trithiophosphat löst sich äusserst leicht in Wasser, zerfällt dabei aber rascher als das Ammoniumsalz in Dithiophosphat und Schwefelwasserstoff. Auch mit Methylalkohol reagirt es bereits in der Kälte langsam und ist darin, ebenso wie in Aethylalkohol merklich löslich. In dem Gemisch gleicher Theile Alkohol und Aether löst es sich dagegen fast garnicht.

Bevor wir die beschriebene Darstellungsweise fanden, hatten wir Natriumammonium auf das Ammonium-imido-thiophosphat einwirken lassen, in der Hoffnung, die Reaction



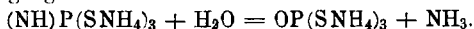
vor sich gehen zu sehen.

Wir verfahren dabei so, dass wir in einem kleinen Filtrirrohr einige Cubikcentimeter Ammoniak verflüssigten, das Ammoniumsalz hineinschütteten, die Filtrirwatte einführten und einige Stückchen metallisches Natrium darauflegten. Dann wurde das Rohr geschlossen. Sobald nun sein unterer Theil schwach erwärmt wurde, destillirte Ammoniak auf die Filtrirwatte zum Natrium hinauf. Es bildete sich sofort die tiefblaue Lösung des sog. Natriumammoniums, die dann beim Hinunterfliessen mit dem Ammoniumsalz in Reaction trat. Es erfolgte dabei augenblicklich Entfärbung; anfangs fiel ein gelber Körper aus, schliesslich entstand eine gelbe Lösung. Dass die Reaction nicht in der erwarteten Richtung gegangen war, liess sich bereits am Ausbleiben der Wasserstoffentwicklung bemerken. Der nascirende Wasserstoff hatte vielmehr reducirend gewirkt. Beim Oeffnen des Rohres entwichen grosse Mengen Phosphorwasserstoff und der nach dem Verdampfen des Ammoniaks bleibende Rückstand erwies sich bei der Analyse als fast reines Natriumsulfid.

#### 6. Triammonium-trithio-orthophosphat, $\text{O:P(S.NH}_4)_3$ .

Das Salz entsteht aus dem entsprechenden Imido phosphat durch gemässigte Einwirkung von Wasser.

In 100 ccm absolutem Aether löst man 1 ccm Wasser auf, trägt 1 g feingepulvertes Triammonium-imido-trithio-phosphat ein und schüttelt eine Stunde lang. Der flockige, weisse Körper, der dann entstanden ist und durch Decantiren mit absolutem Aether rein erhalten wird, enthält statt der Imidgruppe des Ausgangsmaterials ein Sauerstoffatom:



Nach 48-stündigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure ist das Salz gewichtsconstant.

I. 0.0952 g Sbst.: 0.0536 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . — 0.0952 g Sbst.: 0.3332 g  $\text{BaSO}_4$ . —  $\text{NH}_3$  aus 0.1209 g Sbst. neutral. 18.2 ccm  $\frac{n}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ .

II. 0.1623 g Sbst.: 0.0883 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . — 0.3283 g Sbst.: 1.1460 g  $\text{BaSO}_4$ . —  $\text{NH}_3$  aus 0.1020 g Sbst. neutral. 25.5 ccm  $\frac{n}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ . — 0.2339 g Sbst.: 0.1219 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{PS}_3\text{N}_3\text{H}_{12}\text{O}$ . Ber. P 15.71, S 48.72, N 21.35, H 6.07.  
Gef. » 15.67, 15.50, » 47.93, 47.80, » 21.13, 21.35, » 5.81.

Kalium-, Natrium-, Lithium-, Magnesium-, Aluminium-Chlorid gaben mit der wässrigen Trithiophosphatlösung keine Niederschläge. Zinksulfat, Cadmiumsulfat und Manganchlorid riefen voluminöse, weisse Fällungen hervor. Mercurichlorid, Bleinitrat und Wismuthnitrat bildeten gelbe oder röthliche Thiophosphate, die beim Kochen in Sulfid übergingen. Chromisulfat und Kupfersulfat veranlassten grünliche, schleimige Fällungen; aus eiskalter, ammoniakalischer Silberlösung fiel ein rostbrauner Niederschlag aus, der sich bald schwärzte.

Von den genannten Thiophosphaten haben wir Blei- und Cadmium-Salz rein darstellen können; sie werden später beschrieben (8 und 9).

Die Formel  $\text{OP}(\text{SNH}_4)_3$  hat das Ammoniumsalz erst nach längerem Verweilen im Vacuumexsiccator. Zunächst bildet sich ein Hydrat  $\text{OP}(\text{SNH}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , welches vielleicht als  $(\text{OH})_2\text{P}(\text{SNH}_4)_3$  aufzufassen ist. Man erhält es rein in krystallisirtem Zustande, wenn man das Schütteln des Imidsalzes mit dem wasserhaltigen Aether 12 Std. lang fortsetzt und den Körper nachher nur kurze Zeit zur Entfernung des Aethers im Vacuum belässt.

I. 0.4670 g Subst.: 0.0863 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . — 0.1036 g Subst.: 0.3280 g Ag<sup>1)</sup>.  
—  $\text{NH}_3$  aus 0.1180 g Subst. neutral. 16.4 ccm  $\frac{7}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ . — 0.1800 g Subst.: 0.1080 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0.0906 g Subst.: 0.0487 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . — 0.0826 g Subst.: 0.2759 g  $\text{BaSO}_4$ .  
—  $\text{NH}_3$  aus 0.1139 g Subst. neutral. 15.7 ccm  $\frac{7}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ .

$\text{PS}_3\text{N}_3\text{H}_{14}\text{O}_2$ . Ber. P 14.41, S 44.63, N 19.54, H 6.56.  
Gef. » 14.39, 14.96, » 44.46, 44.76, » 19.41, 19.31, » 6.67.

Das Molekül Wasser wird im Vacuum über Schwefelsäure langsam wieder abgegeben. 2.860 g des Hydrates lieferten nach 48-stündigem Stehen im Vacuumexsiccator 2.616 g wasserfreies Salz; berechnet sind 2.600 g. Wie aus dem Vergleich der obigen Analysenzahlen für Hydrat und wasserfreies Thiophosphat hervorgeht, wird bei der Entwässerung ein kleiner Bruchtheil des vorhandenen Schwefels durch Hydroxylsauerstoff ersetzt.

Das hydratisirte Ammoniumthiophosphat wird auch erhalten, wenn man das Imido-thiophosphat in Wasser löst und sofort mit Alkohol fällt. Zur Darstellung eignet sich das Verfahren nicht, weil die Ausbeute wegen der Löslichkeit des Thiophosphates in Alkohol gering ist; es ist aber interessant, weil es zeigt, dass Trithiophosphate in wässriger Lösung einige Zeit beständig sind. Kubierschky<sup>2)</sup> nahm, wie früher erwähnt worden ist, an, dass Trithiophosphate aus wässrigen Lösungen überhaupt nicht isolirt werden könnten.

## 7. Dinatrium-trithio-orthophosphat, $\text{O:P(SNa)}_2\text{SH}$ .

Das Salz wird entsprechend dem Natrium-imido-thiophosphat dargestellt. Feingepulvertes Ammonium-trithiophosphat wird mit einer Lösung von überschüssigem Natriumäthylat in einem Gemisch gleicher Theile Alkohol und Aether eine Stunde lang geschüttelt. Nach Decantiren mit Alkohol-Aether und Trocknen im Vacuumexsiccator ist der Körper rein.

$\text{PS}_3\text{OHNa}_2$ . Ber. P 16.32, S 50.53, Na 24.21.  
Gef. » 16.73, » 51.55, » 25.12.

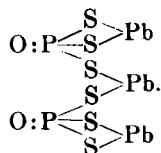
<sup>1)</sup> Hier war der Schwefel als Silbersulfid in ammoniakalischer Lösung gefällt worden; das Silbersulfid wurde im Wasserstoffstrom zu Metall reducirt.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. 1885, 93.

Auch in diesem Falle liess sich nur das Di-, nicht aber das Tri-Natriumsalz erhalten. Und auch hier lieferte die Wasserstoffbestimmung durch Verbrennen mit Bleichromat zu hohe Werthe (1.5 statt 0.5 pCt. Wasserstoff).

In Wasser und Methylalkohol ist das Salz leicht löslich. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff.

8. Triplumbo-trithio-orthophosphat,



Das Bleitrithiophosphat entsteht durch doppelte Umsetzung von Ammonium-trithiophosphat oder Ammonium-imido thiophosphat in wässriger Lösung mit Bleiacetat. Es ist keineswegs so unbeständig, wie Kubierschky annahm.

Eine frisch bereitete, wässrige Lösung von Triammonium-imido-trithiophosphat wird mit essigsaurer Bleilösung im Ueberschuss versetzt und kurze Zeit auf 50–60° erwärmt. Der zuerst entstehende, hellgelbe, schleimige Niederschlag verwandelt sich dabei in intensiv gelb gefärbte, schnell zu Boden sinkende Flocken. Erwärmt man wesentlich über 60°, so färbt er sich in Folge Bildung von Bleisulfid dunkel. Durch Decantiren mit warmem Wasser wird der gelbe Körper ausgewaschen. Er zeigt dabei grosse Neigung, sich colloidal zu lösen. Es ist daher empfehlenswerth, dem Waschwasser eine geringe Menge Essigsäure zuzusetzen. Die Anwendung einer kräftigen Centrifuge ist bei der Isolirung des Bleisalzes von grossem Vortheil.

I. 1.0088 g Sbst.: 0.2542 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . — 0.2520 g Sbst.: 0.3982 g  $\text{BaSO}_4$ .  
— 1.3161 g Sbst.: 1.2139 g  $\text{PbCl}_2$ .

II. 0.5264 g Sbst.: 0.7770 g  $\text{BaSO}_4$ . — 1.2600 g Sbst.: 1.3102 g  $\text{PbSO}_4$ .

$\text{P}_2\text{S}_5\text{O}_2\text{Pb}_3$ . Ber. P 6.84, S 21.21, Pb 68.42.

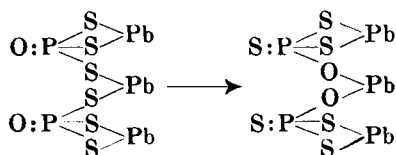
Gef. » 7.02, » 21.69, 20.26, » 68.70, 68.76.

Bei I war das Salz im Vacuum über Schwefelsäure, bei II durch Erhitzen auf 100° getrocknet worden. Im letzteren Falle entstand etwas Bleisulfid, schon äusserlich an einer geringen Dunkelfärbung der Substanz bemerkbar.

Zur Schwefel- und Blei-Bestimmung wurde das Salz im Chlorstrom erhitzt, wobei unter Erglühen vollständige Zersetzung erfolgte. Das gebildete Schwefelchlorid wurde in Chlorwasser aufgefangen, zu Schwefelsäure oxydirt, und der Schwefel als Baryumsulfat gewogen. Der Phosphor konnte im Inhalt der Vorlage nicht bestimmt werden, weil ein Theil in Folge des Sauerstoffgehalts des analysirten Salzes sich als Oxyd verflüchtigt und bei der hohen Temperatur mit dem Glase des Aufschlussrohres reagirt hatte. Wir erwärmten daher eine andere Portion des Bleisalzes mit Salzsäure. Der Schwefel wurde dabei als Schwefelwasserstoff frei. Durch Einleiten von Schwefel-

wasserstoff in die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wurde das Blei gefällt, abfiltrirt und im Filtrat die Phosphorsäure bestimmt.

Wie oben bemerkt, entstand aus Ammonium-thiophosphat und Bleilösung zunächst ein hellgefärbter Niederschlag, welcher erst beim Erwärmen oder längerem Stehen bei Zimmertemperatur in das beschriebene gelbe Salz übergang. Liessen wir die Einwirkung der beiden Salze auf einander bei 0° vor sich gehen, so war die Fällung rein weiss. Leider ist es uns trotz vieler Versuche nicht gelungen, die Verbindung weiss zu isoliren; trotz möglichst beschleunigten Arbeitens trat die Gelbfärbung immer schon ein. Es muss also unentschieden bleiben, wodurch der Farbenwechsel bedingt ist. Vielleicht bildet sich zuerst ein Hydrat, ähnlich wie es beim Ammoniumsalz entsteht, welches dann in wasserfreies Salz übergeht. Oder aber — und das erscheint wahrscheinlicher — es findet eine Umlagerung etwa im Sinne des Schemas



statt; bei einem solchen Körper wäre die Färbung ja nicht überraschend.

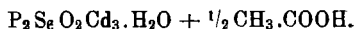
Erhitzt man das Blei-trithiophosphat, so färbt es sich bei 300—400° dunkel und schmilzt bei Rothgluth, ohne sich zu zersetzen.

Durch Salz- und Salpeter-Säure wird es, zumal bei leichtem Erwärmen, gelöst. Die Lösung lässt bald Bleisulfid fallen, weil die freie Thiophosphorsäure Schwefelwasserstoff abspaltet.

### 9. Tricadmium-trithio-orthophosphat.

Die Auflösung von 1.5 g Triammonium-imido-trithiophosphat in 20 ccm eiskaltem Wasser wurde in eine gleichfalls gekühlte Lösung von 6 g Cadmiumsulfat, 20 ccm Essigsäure und 5 g Natriumacetat in 200 ccm Wasser gegeben. Die schleimige, weisse Fällung wurde abcentrifugirt, mit schwach essigsaurem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Das Cadmiumsalz enthielt ausser einem Molekül Wasser immer noch etwas Essigsäure; ihre Menge entsprach etwa  $\frac{1}{2}$  Mol. Ihre Bindungsweise untersuchten wir nicht näher, da es uns nur darauf ankam, das Salz als Tri-thiophosphat zu identificiren.



Ber. P 9.25, S 28.66, Cd 50.51, H 0.58, C 1.79.

Gef. » 9.49, 9.10, » 29.05, 28.91, » 50.52, 51.00, » 1.01, 0.87, » 1.55, 1.48.

Das Salz war ein weisses, lockeres Pulver; beim Erhitzen gab es Wasser und Essigsäure, später etwas Schwefel ab. Erwärmte man es mit Wasser, so färbte es sich nach einiger Zeit durch Bildung von Sulfid gelb.

10. Triammonium-dithio-orthophosphat,  

$$\text{O:P(S.NH}_4)_2(\text{O.NH}_4).2\text{H}_2\text{O.}$$

Das Salz ist früher schon von Kubierschky<sup>1)</sup> durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Phosphorpentasulfid dargestellt worden. Wir erhielten es durch Zersetzung von Ammonium-Trithiophosphat oder -Imidothiophosphat mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur.

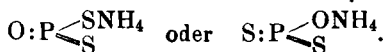
Die wässrige Lösung von Ammonium-imido-trithiophosphat wird mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt, durch Zusatz einiger Tropfen Wasser wieder geklärt und vorsichtig mit Alkohol überschiebt. Am nächsten Tage hat sich das Dithiophosphat in schönen, mehrere Millimeter langen, farblosen Krystallen abgeschieden.

$\text{PS}_2\text{O}_2\text{N}_3\text{H}_{12}.2\text{H}_2\text{O.}$  Ber. P 14.24, S 29.49, N 19.28.  
 Gef. » 13.57, » 27.65, » 19.30.

Das Salz enthielt etwas mehr als zwei Moleküle Wasser. Es entsprach im übrigen völlig der von Kubierschky gegebenen Beschreibung, lieferte z. B. mit Baryumchlorid den sehr charakteristischen, seidenglänzenden Niederschlag des Baryum-dithiophosphats. Dieses selbe Salz gewannen wir auch unmittelbar aus der wässrigen Lösung des Ammonium-imido-thiophosphats und Baryumchlorid. Von den 8 Mol. Wasser, welche es an der Luft enthält, verliert es über Schwefelsäure zwei<sup>2)</sup>).

$\text{P}_2\text{S}_4\text{O}_4\text{Ba}_3.6\text{H}_2\text{O.}$  Ber. P 8.02, S 16.58, Ba 53.15, H 1.57.  
 Gef. » 7.96, 8.09, » 16.40, 16.28, » 53.66, » 1.53.

11. Monoammonium-dithio-metaphosphat,



Triammonium-trithio-orthophosphat wird unter Ueberleiten gut getrockneten Schwefelwasserstoffes auf 175° erhitzt, bis zwei auf einander folgende Wägungen nur geringe Differenz geben. Bei 130° etwa beginnt die Abspaltung von Ammoniak, und das Salz färbt sich gelb.

2.482 g Trithiophosphat wogen, 5 Tage lang erhitzt, noch 1.825 g (berechnet 1.839 g).

$\text{PS}_2\text{ONH}_4.$  Ber. P 21.2, S 54.8, N 9.6.  
 Gef. » 20.8, » 55.2, » 10.4.

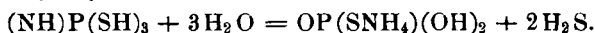
<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 1885, 93.

<sup>2)</sup> Vergl. 18.

Das Salz ist in der Kälte hell-, in der Wärme dunkel-gelb gefärbt. Durch Wasser wird es unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung heftig zersetzt.

12. Mono- und Tri-Ammonium-monothio-orthophosphat,  
 $\text{O:P(SNH}_4\text{)(OH)}_2$  und  $\text{O:P(SNH}_4\text{)(ONH}_4\text{)}_2$ .

Das Salz entsteht aus der weiter unten zu besprechenden (13) Imidotrithiophosphorsäure und Wasser:



5 g der freien Säure werden in 50 ccm Wasser geschüttet. Unter schwacher Erwärmung lösen sie sich bis auf eine kleine Trübung von Schwefel auf. Die Flüssigkeit wird klar filtrirt und das entstandene Monothiophosphat mit Alkohol gefällt. Durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol wird das farblose Salz rein erhalten; schliesslich wird im Vacuum-exsiccator getrocknet.

0.0764 g Sbst.: 0.0655 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . — 0.0764 g Sbst.: 0.1383 g  $\text{BaSO}_4$ .  
 —  $\text{NH}_3$  aus 0.1249 g Sbst. neutral. 9.4 ccm  $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ . — 0.1174 g Sbst.: 0.0526 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{PSO}_3\text{NH}_6$ . Ber. P 23.63, S 24.43, N 10.70, H 4.62.

Gef. » 23.85, » 24.80, » 10.55, » 4.98.

Beim Erwärmen des Salzes entweicht Schwefelwasserstoff, und es bleibt Ammonium-metaphosphat zurück.

Ob das Ammonium eine Sulfhydrylgruppe, wie in der obigen Formel angenommen ist, oder eine Hydroxylgruppe neutralisirt, muss dahingestellt bleiben. Die freie Monothiosäure ist vielleicht ein Isomeres der Säure, deren Natriumsalz Wurtz<sup>1)</sup> aus Phosphorsulfochlorid und Natronlauge dargestellt hat, sofern nämlich dieser die Formel  $\text{SP(OH)}_3$  zukäme.

Bemerkenswerth ist die schützende Wirkung, welche das Ammoniak auf die Sulfhydrylgruppe ausübt. Während aus der freien Thiosäure durch Wasser aller Schwefel sofort abgespalten wird, bleibt bei der Zersetzung der Imidosäure in Folge der Gegenwart des einen Moleküles Ammoniak eine SH-Gruppe unversehrt. Das Triammoniumsalz liefert mit Wasser ein Dithiosalz.

Das Triammonium-monothio-orthophosphat,  $\text{OP(SNH}_4\text{)(ONH}_4\text{)}_2$ , entsteht aus dem Monoammoniumsalz und wasserfreien Ammoniak.

In einem kleinen Einschlussrohr wird Ammoniak über dem gut getrockneten primären Salz verflüssigt und das Rohr zugeschmolzen. Sobald das Ammoniak Zimmertemperatur angenommen hat, zerfällt das Salz in ein lockeres, weisses Krystallpulver, welches beim Verdampfen des überschüssigen Ammoniaks zurückbleibt.

<sup>1)</sup> Ann. de Chim. et Phys. [3] 20, 472 [1864].



$\text{NH}_3$  aus 0.1118 g Sbst. neutral. 20.6 ccm  $n'_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ .

$\text{PSO}_3\text{N}_3\text{H}_{12}$ . Ber. N 25.48. Gef. N 25.85.

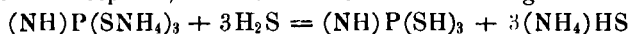
Im Vacuum über Schwefelsäure, sowie bei schwachem Erhitzen werden die aufgenommenen Ammoniakmoleküle wieder abgegeben.

0.754 g Triammoniumsalz gaben 0.597 g  $\text{NH}_3$ ; für das Monoammoniumsalz sind 0.598 g berechnet.

Das Salz liefert mit Metallsalzlösungen dieselben Niederschläge, welche Kubierschky mit dem Natrium-monothio-phosphat erhalten hat.

### 13. Imido-trithio-orthophosphorsäure<sup>1)</sup>, $\text{NH:P(SH)}_3$ .

Erhitzt man Ammonium-imido-trithio-phosphat in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre, so entsteht nach der Gleichung



die freie, gelbe Imido-trithio-phosphorsäure.

Die grob zerstoßenen Krystalle von Triammonium-imido-trithiophosphat werden in einem U-Rohre unter Ueberleiten trocknen Schwefelwasserstoffes im Schwefelsäurebade erwärmt. Bei  $90^\circ$  etwa beginnt die Abspaltung von Ammoniak, bei  $140\text{--}145^\circ$  wird sie ziemlich lebhaft. Diese Temperatur hält man ungefähr 12 Stunden constant und erhitzt dann mehrere Tage auf  $175\text{--}180^\circ$ . Der Verlauf des Versuches kann am Entweichen des Ammoniaks und durch Wägung des U-Rohres beurtheilt werden; er ist beendet, wenn zwei durch einen Zeitraum von mehreren Stunden getrennte Wägungen nur geringe Differenz zeigen. Ueber  $180^\circ$  darf nicht erwärmt werden, weil die Säure sonst Schwefelwasserstoff verlieren würde.

Wegen der Empfindlichkeit der Säure gegen Feuchtigkeit ist es nothwendig, den bei der Darstellung benutzten Schwefelwasserstoff sorgfältig zu trocknen. Wir leiteten ihn, nachdem die aus dem Entwickelungsapparat mitgerissene Salzsäure durch Waschen mit Wasser entfernt war, über lange Schichten Chlorcalcium und Phosphorpentoxydglaswolle. Dass das Gas trotzdem noch nicht ganz wasserfrei war, zeigte die Bildung eines weissen Ringes veränderter Substanz an der Stelle, wo der Schwefelwasserstoff zuerst mit dem Ammonium-imido-phosphat in Berührung kam. Dort wurde aber der letzte Rest Wasser zurückgehalten, sodass die in den folgenden Theilen des U-Rohres gebildete Imido thio-phosphorsäure nicht zersetzt wurde. Nach Beendigung des Versuches entfernten wir die weissen Theile.

I. 0.1020 g Sbst.: 0.0804 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . — 0.1020 g Sbst.: 0.4866 g  $\text{BaSO}_4$ . —  $\text{NH}_3$  aus 0.1424 g Sbst. neutral. 10.5 ccm  $n'_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ . — 0.1480 g Sbst.: 0.0393 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>1)</sup> Die Säure könnte in Anlehnung an die Stokes'schen Metaphosphimsäuren als Thiophosphimsäure bezeichnet werden. Wir behalten den rationellen Namen bei, um Verwechslungen vorzubeugen.

II. 0.0654 g Sbst.: 0.0499 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . — 0.0654 g Sbst.: 0.3054 g  $\text{BaSO}_4$ .  
—  $\text{NH}_3$  aus 0.0892 g Sbst. neutral. 6.3 ccm  $n_{10}^{\text{H}_2\text{SO}_4}$ . — 0.1440 g Sbst.:  
0.0382 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

III. 0.0895 g Sbst.: 0.0678 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . — 0.0934 g Sbst.: 0.4488 g  $\text{BaSO}_4$ .  
— 0.1770 g Sbst.: 14.8 ccm N.

$\text{PS}_3\text{NH}_4$ .

Ber. P 21.35, S 66.21, N 9.66,  
Gef. » 22.01, 21.28, 21.21, » 65.53, 64.05, 65.88, » 10.34, 9.91, 10.29,  
Ber. H 2.78.  
Gef. » 2.91, 2.92.

Die Säure ist ein in der Kälte lichtgelber Körper; beim Erwärmen wird die Farbe dunkler, beim Abkühlen blasst sie wieder ab. Die Dichte beträgt bei  $16.5^\circ$  1.78.

Ein Lösungsmittel, das nicht chemisch auf sie einwirkt, scheint es nicht zu geben. Schwefelkohlenstoff löst auch bei  $200^\circ$  nicht. In Wasser löst sie sich unter schwacher Erwärmung, indem sie sich zersetzt. Es entsteht dabei das oben besprochene Monoammonium-monothio-phosphat.

Wir stellten auch Versuche an, die Säure statt durch Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom durch Einwirkung flüssigen Schwefelwasserstoffes zu gewinnen. Dass eine Reaction erfolgte, liess sich an der Gelbfärbung der Substanz und an der Bildung von Ammonium-hydrosulfid erkennen. Es gelang aber — wir arbeiteten mit einem Rückflussfiltrrohr<sup>1)</sup> — nicht, das Ammoniumsulfid mit flüssigem Schwefelwasserstoff herauszuwaschen; es war vielmehr so leicht flüchtig, dass es mit den Schwefelwasserstoffdämpfen immer wieder zurücksublimirte.

Mit flüssigem Ammoniak bildet die Imido-thiosäure das Triammoniumsalz zurück.

In einem kleinen Schiessrohr wurde über 0.498 g Säure Ammoniak verflüssigt und das Rohr zugeschmolzen. Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur ging die gelbe Säure in einen weissen Körper über, welcher nach einigem Stehen in der Flüssigkeit deutlich krystallinisch wurde. Seine Menge wurde durch Wägung nach dem Verdampfen des Ammoniaks ermittelt. Wir erhielten 0.670 g; für das Triammoniumsalz waren 0.673 g berechnet. Die Stickstoffbestimmung ergab 28.8 pCt. N (Theorie: 28.7 pCt. N).

In Folge der Anwesenheit der Imidgruppe ist die Imido-thiophosphorsäure befähigt, ein Chlorhydrat,  $\text{HCl}(\text{NH})\text{P}(\text{SH})_3$ , zu bilden. Die Verbindung entsteht, sobald die Säure kurze Zeit mit wasserfreier, flüssiger Salzsäure zusammengebracht wird, als weisser Körper. Bei längerer Einwirkung vollziehen sich andere complicirtere Reac-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 895 [1903].

onen. Gasförmiger Chlorwasserstoff reagirt bei gewöhnlicher Temperatur nicht.

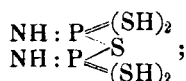
1.215 g  $(\text{NH})\text{P}(\text{SH})_3$  gaben nach dem Verdampfen der überschüssigen Salzsäure, deren letzte Spuren durch längeres Stehen über Aetzkali entfernt wurden, 1.521 g Chlorhydrat, d. i. genau die theoretische Menge.

0.3710 g Sbst.: 0.2978 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{PS}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ . Ber.  $\text{Cl}$  19.52. Gef.  $\text{Cl}$  19.83.

Beim Erhitzen auf  $125^\circ$  wird der aufgenommene Chlorwasserstoff wieder abgegeben. Mit Wasser reagirt die Verbindung sehr lebhaft unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Beim Aufbewahren färbt sie sich nach einiger Zeit gelblich.

Bei höherer Temperatur verliert die Imido-thiophosphorsäure Schwefelwasserstoff. Wahrscheinlich existirt eine Pyrosäure,



in reinem Zustande haben wir sie trotz zahlreicher Versuche nicht bekommen. Eine derartige Säure beansprucht ein besonderes Interesse; denn es ist ihr Tetraammoniumsalz, welches zuerst bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorpentasulfid entsteht und sich dann in Imid- und Nitril-Verbindung spaltet.

Erhitzt man die Imido-thiophosphorsäure längere Zeit auf  $210^\circ$ , so besteht das hinterbleibende Product wohl grösstentheils aus Pyrosäure; Schwefel- und Stickstoff-Gehalt stimmten einigermaassen auf die berechneten Zahlen; der Gehalt an Phosphor blieb um etwa 2 pCt. gegenüber der Theorie zurück.

Der folgende Versuch sprach sehr zu Gunsten der Annahme, dass in der That Pyrosäure gebildet war. In flüssiges Ammoniak gebracht, löste sich der Körper zunächst zum grössten Theil mit gelber Farbe auf. Nach kurzem Stehen entfärbte sich die Lösung unter gleichzeitiger Abscheidung einer farblosen Substanz. Der Vorgang glich also völlig dem Verhalten des oben besprochenen Tetraammoniumdiimido-thiopyrophosphates.

#### 14. Thiophosphorsäurenitril, NPS, und Phosphorstickstoff.

Beim Erhitzen erleidet das Ammonium-imido-thiophosphat eine fortschreitende Zersetzung, die schliesslich zum Phosphorstickstoff,  $\text{P}_3\text{N}_5$ , führt. Bei gewöhnlichem Druck entweichen Ammoniak, Ammoniumsulfid, Schwefelwasserstoff und Schwefel, ohne dass der Zerfall bei bestimmten Temperaturen Halt machte. Das Letztere geschah aber, als wir die Erwärmung im Vacuum der Quecksilberluftpumpe

vornahmen. Dadurch wurde zugleich ein sehr lästiges, sonst unvermeidliches Aufquellen der Substanz verhütet.

Zum Heizen bedienten wir uns des in Fig. 2 wiedergegebenen Petroleum-Dampfbades. Rohpetroleum, wie es auch in den Volhard-

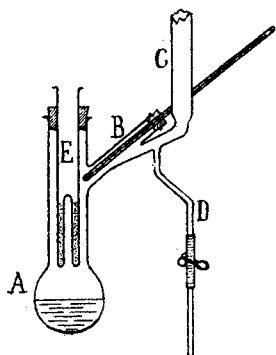


Fig. 2.

Sieden erhitzt. Seine Dämpfe umspülten das zur Aufnahme der Substanz dienende Gefäß E und das Thermometer B; in dem Luftkühler C wurden sie condensirt. Das Abflussröhrchen D mit Schlauch und Quetschhahn gestattete, die Petroleum-fractionen so lange abzulassen, bis der gewünschte Siedepunkt erreicht war. Wurde dann der Quetschhahn geschlossen, so wirkte C von nun an als Rückfluss-kühler, und die Temperatur blieb innerhalb weniger Grade constant. Zur Erniedrigung der Siedetemperatur gaben wir von dem abgelassenen Destillat durch C wieder zu. Wir konnten in dieser Weise den Apparat auf beliebige Temperaturen zwischen  $60^{\circ}$  und  $325^{\circ}$  einstellen.

Das Röhrchen E hatte die aus der Figur ersichtliche Form, damit die ringförmig geschichtete Substanz innen und aussen von Heizdampf umgeben und so gleichmässig erwärmt wurde, was z. B. in einem gewöhnlichen Reagensglase wegen der schlechten Wärmeleitung im Vacuum nicht der Fall war. Das offene Ende von E verbanden wir unter Zwischenschaltung einiger mit flüssiger Luft gekühlter U-Röhren mit der Quecksilberluftpumpe.

Triammonium-imido-thiophosphat gab in diesem Apparate bei  $50^{\circ}$  das Diammonium-, bei  $100^{\circ}$  das Monoammonium-Salz. Die freie Imido-trithio-orthophosphorsäure, die sich im Schwefelwasserstoffstrom leicht erhalten liess, entstand hier nicht, sondern es bildeten sich bei Temperaturen von  $100^{\circ}$  bis  $180^{\circ}$  Gemenge von ihr und der Metasäure  $(\text{NH})\text{PS}(\text{SH})$ . Diese gelbgefärbten Mischungen lösten sich noch in Wasser. Bei  $180^{\circ}$  begann weisser, in Wasser nicht mehr löslicher Thiophosphorstickstoff, NPS, zu entstehen. Um ein reines Product zu bekommen, mussten wir aber beträchtlich höher erwärmen. Wir erhitzten mehrere Stunden auf  $325^{\circ}$ . Gingen wir direct von  $(\text{NH})\text{P}(\text{SNH}_4)_3$  aus, wovon wir in unserem Apparate 4 g anwenden konnten, so dauerte die Darstellung etwa 9 Stunden. Man durfte die Temperatur nur langsam steigern, um Verluste durch Zerstäuben zu vermeiden.

I. 0.0712 g Sbst.: 0.0992 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . — 0.0712 g Sbst.: 0.2188 g  $\text{BaSO}_4$ .  
— 0.2013 g Sbst.: 29.8 ccm N (15°, 758 mm).

II. 0.0966 g Sbst.: 0.1374 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . — 0.0966 g Sbst.: 0.2935 g  $\text{BaSO}_4$ .  
— 0.1161 g Sbst.: 18.5 ccm N (19°, 769 mm).

NPS. Ber. P 40.20, S 41.58, N 18.22.

Gef. » 38.79, 39.60, » 42.13, 41.65, » 17.59, 18.85.

Der Thiophosphorstickstoff oder das Thiophosphorsäurenitril ist ein beständiger weisser Körper. Von kochendem Wasser wird er sehr langsam angegriffen, leichter von siedender verdünnter Salzsäure. Beim Erhitzen mit Wasser auf 140° im Einschlussrohr verläuft die Zersetzung nach der Gleichung:

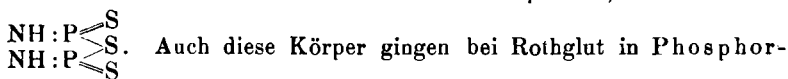


von deren Richtigkeit wir uns durch qualitative Proben überzeugten. Rothe, rauchende Salpetersäure greift ihn erst beim Erwärmen an. Selbst bei längerem Erhitzen auf 100° bleibt verflüssigtes Ammoniak ohne Einwirkung.

Bei höheren Temperaturen entsteht aus dem Thiophosphorstickstoff, NPS, durch Abgabe von Pentasulfid<sup>1)</sup> der Phosphorstickstoff,  $\text{P}_3\text{N}_5$ .

Das neue Thiophosphorsäurenitril, welches möglicher Weise Glatzel<sup>2)</sup> unter den Händen gehabt hat, ist die dem längst bekannten Phosphorsäurenitril, NPO, entsprechende Schwefelverbindung.

Auch aus der freien Imido-thiophosphorsäure entstand im Vacuum bei 250–280° Thiophosphorstickstoff, allerdings in weniger reinem Zustande. Bei 200° bildete sich ein Zwischenproduct, wahrscheinlich



stickstoff über. Um den Letzteren möglichst rein zu erhalten, erhitzt man am zweckmässigsten unmittelbar das Ammonium-imido-thiophosphat selbst im Ammoniakstrom allmählich auf 850° und hält diese Temperatur einige Stunden constant. Ein so dargestelltes Product lieferte folgende Analyse:

$\text{P}_3\text{N}_5$ . Ber. P 57.05, N 42.95.

Gef. » 56.40, » 42.08, S 0.13.

## 15. Versuche zur Darstellung von Thiophosphorsäuren.

Besonders interessant erschien uns die Lösung der Frage, ob es nicht möglich sei, mit Hilfe der oben beschriebenen Thiophosphate die freien Thiophosphorsäuren selbst darzustellen. Freie Thiosäuren sind bisher weder beim Phosphor, noch beim Arsen oder Antimon bekannt.

<sup>1)</sup> Bei der hohen Temperatur zerfällt Pentasulfidampf weiter.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 4, 186 [1893].

Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom, wodurch aus dem Ammonium-imido-thiophosphat so leicht die Imido-thiophosphorsäure erhalten wird, führte nicht mehr zur freien Säure, sobald die Imidgruppe durch Sauerstoff ersetzt war. Die Ammoniumsalze zerfielen vielmehr in anderer Weise.

Auch flüssiger Schwefelwasserstoff war selbst beim Erwärmen ohne Einwirkung auf das Ammonium- und Blei-Thiophosphat. Dagegen zeigten uns Vorversuche, dass flüssige trockne Salzsäure<sup>1)</sup> mit beiden Salzen reagirte. Und zwar lieferte das Ammoniumsalz bessere Resultate.

Wir benutzten ein Rückflussschliessrohr<sup>2)</sup>. Auf die als Filtrirmittel dienende Glaswolle eines solchen Rohres wurde gepulvertes Ammoniumtrithiophosphat geschüttet, im unteren Rohrtheil Salzsäure verflüssigt und das Rohr zugeschmolzen. Alsdann wurde die Salzsäure zum Sieden gebracht und das Rohr auf diese Weise extrahirt. Es schied sich dabei nach längerer Zeit unten aus der Salzsäure ein gelbes Oel ab, während oben auf der Glaswolle Chlorammonium zurückblieb, welches in Salzsäure unlöslich ist. Die Salzsäure wurde dadurch im Sieden erhalten, dass der obere Theil des Rohres mit einer Kältemischung abgekühlt wurde. Dieselbe befand sich in einem Eimer, in welchen das obere Ende des Filtrirrohres durch ein Loch im Boden hineinragte. Der untere Theil des Rohres stand in fließendem Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Eine Fällung des Eimers mit Kochsalz-Eis-Gemisch reichte hin, um die Salzsäure 12 Stunden im kräftigen Sieden zu erhalten. Diese Anordnung zogen wir dem gewöhnlich benutzten Erwärmen des unteren Rohrtheiles vor, um einerseits das abgeschiedene Oel nicht durch die Temperaturerhöhung zu zersetzen, andererseits die Explosionsgefahr, welche bei der hohen Tension des Chlorwasserstoffes ohnehin gross ist, nicht noch zu steigern.

Nach mehrtägigem Extrahiren vermehrte sich die Menge des abgeschiedenen Oeles augenscheinlich nicht weiter; dass ein Theil des Oeles in der Salzsäure gelöst war, erkannte man an ihrer gelblichen Färbung.

Nach Abkühlen in flüssiger Luft wurde das Rohr geöffnet, in der Mitte aus einander geschnitten und die Salzsäure verdampft.

Der weisse Rückstand auf der Glaswolle enthielt nur sehr geringe Mengen Phosphor und Schwefel. Er bestand nach der qualitativen Untersuchung grösstentheils aus Chlorammonium. Sein Chlorgehalt betrug 64 pCt.; für Chlorammonium sind 66 pCt. Chlor berechnet.

Nach dem Fortsieden des Chlorwasserstoffes, mit welchem zugleich Schwefelwasserstoff entwich, hinterblieb ein bei  $-50^{\circ}$  bis  $-60^{\circ}$  schmelzendes, gelbliches Oel, welches beim Erwärmen auf gewöhnliche Temperatur grosse Mengen Schwefelwasserstoff entwickelte und sein

<sup>1)</sup> Salzsäure darf zum Trocknen nicht über Phosphorpentoxyd geleitet werden, weil sie damit Phosphoroxychlorid und Phosphorsäure bildet.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 899 [1903].

Volumen durch Bildung zahlreicher Blasen stark vergrösserte. Um es zur Analyse zu bekommen, wiederholten wir den Versuch in etwas abgeänderter Weise.

Es wurde zunächst das Ammoniumsalz wieder mehrere Tage hindurch in der beschriebenen Art mit Salzsäure extrahirt, bis sich eine grössere Menge des Oeles abgeschieden hatte. Der untere Rohrtheil wurde nun auf  $-80^{\circ}$  abgekühlt; bei dieser Temperatur war das Oel fest, während die Salzsäure flüssig blieb. Durch Umdrehen des Rohres wurde das Oel von der Salzsäure getrennt. Das Oel befand sich nunmehr also im oberen Theile des Rohres; dieses wurde mittels eines geeigneten Alkoholbades auch weiter auf  $-80^{\circ}$  gehalten. Die Salzsäure, welche sich im unteren Rohrende wieder erwärmt hatte, destillirte jetzt nach dem kalten Rohrende hinauf und wusch auf diese Weise die abgeschiedene Substanz aus. Nachdem das einige Zeit geschehen war, wurde die Salzsäure und der bei der Reaction frei gewordene Schwefelwasserstoff mit flüssiger Luft zum Erstarren gebracht und das Rohr geöffnet.

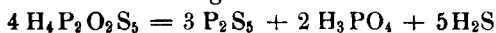
Bei ungefähr  $-55^{\circ}$  schmolz der Körper und begann beim Erwärmen auf Zimmertemperatur, wieder Schwefelwasserstoff zu entwickeln. Jedoch erfolgte die Zersetzung diesmal weniger lebhaft, wahrscheinlich weil das Oel in Folge der sorgfältigeren Isolirung reiner war. Es wurde schnell in gewogene Kugeln eingesaugt und im Schiessrohr mit rauchender Salpetersäure oxydirt. Es enthielt eine geringe Menge Chlor.

0.0967 g Sbst.: 0.0818 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . — 0.0967 g Sbst.: 0.4078 g  $\text{BaSO}_4$ .  
Gef. S 57.9, P 23.6.

Für die Pyrosäure  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5\text{S}_3$  sind 62.1 pCt. S und 24.0 pCt. P berechnet. Diese Verbindung lag wahrscheinlich in dem gelben Oele vor. Möglicherweise bestand es aber auch aus Gemischen verschiedener Thiophosphorsäuren. Es reagirte heftig mit Wasser und schied dabei Schwefel ab. In Schwefelkohlenstoff war es löslich. Condensierte man über ihm Ammoniak, so erhielt man ein Salz, welches sich in Wasser klar auflöste und Thiophosphat-Reactionen zeigte.

Wenn man Ammonium-trithiophosphat längere Zeit mit Schwefelkohlenstoff, den man zuvor in der Kälte mit Chlorwasserstoff gesättigt hat, auf  $80-100^{\circ}$  erwärmt, so findet ebenfalls Reaction statt; sie bleibt jedoch unvollständig. Verdampft man den Schwefelkohlenstoff durch Erhitzen oder kocht man die Lösung einige Zeit am Rückflusskühler, so krystallisiren beim Erkalten schön ausgebildete, lange, hellgelbe Nadeln aus. Dieselben erwiesen sich durch Schmelzpunkt und Analyse als Phosphorpentasulfid. Die Schwefelkohlenstoffmutterlauge hinterliess beim Eindampfen einen schmierigen Rückstand. Phosphorpentasulfid entstand ebenfalls, wenn man bei der Darstellung der Säure aus Ammoniumsalz und Chlorwasserstoff in Schwefelkohlenstofflösung zu lange erwärmte, und auch bei der Selbst-

zersetzung der Pyrosäure. Die Spaltung der Thiopyrophosphorsäure muss also nach einer Gleichung wie



vor sich gehen.

Auch aus dem Bleithiophosphat schied flüssige Salzsäure ein Oel ab. Die Reaction verlief hier aber viel weniger glatt als beim Ammoniumsalz. Auf der einen Seite war das Oel stark chlorhaltig; es bildete sich also viel Säurechlorid, andererseits war das entsprechende Bleichlorid nicht annähernd schwefel- und phosphor-frei zu bekommen.

Aus Ammonium-thiometaphosphat erhielten wir mit Salzsäure ebenfalls leicht zersetzliche Oele.

Um zu prüfen, ob vielleicht die Tetrathiophosphorsäure,  $\text{SP}(\text{SH})_3$ , den sauerstoffhaltigen Säuren an Beständigkeit überlegen ist, liessen wir flüssige Salzsäure auf Silbertetrathiophosphat einwirken. Das Salz ist von Glatzel durch Zusammenschmelzen von Silberchlorid mit Phosphorpentasulfid und Abdestilliren des überschüssigen Sulfids und des gebildeten Sulfochlorides dargestellt worden. Wir fanden, dass man es in schönerer Form, als ein gelbes, krystallinisches Pulver, erhält, wenn man fein gepulvertes Chlorsilber mit Schwefelkohlenstoff und etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentasulfid auf  $200^\circ$  erhitzt. Leider konnten wir nur feststellen, dass das Silbertetrathiophosphat durch flüssige Salzsäure nicht angegriffen wird. Selbst beim Erwärmen über die kritische Temperatur des Chlorwasserstoffes trat noch keine Reaction ein.

Leichter noch als Chlorwasserstoff wirkte wasserfreier Bromwasserstoff auf Ammonium-thiophosphat ein. Nach 24—48-stündigem Extrahiren im Rückflussschliessrohr schied sich ebenfalls ein gelbbraunes Oel aus dem Bromwasserstoff aus. Seine Untersuchung zeigte aber, dass die Reaction hier ganz anders verlief als bei der Salzsäure. Die Bruttoanalyse des Oeles, welches beim Abkühlen auf  $0^\circ$  theilweise erstarrte, um beim Erwärmen wieder vollständig zu zerfliessen, gab die Werthe: 12.04 pCt. P; 16.61 pCt. S; 0.14 pCt. H; 70.88 pCt. Br = zusammen 99.67 pCt. Es enthielt also sehr viel Brom, aber gar keinen Sauerstoff mehr. Nach der Analyse musste es ein Gemenge von Phosphorsulfobromid,  $\text{SPBr}_3$ , und einem Thiosäurebromid, etwa  $\text{SPBr}_2(\text{SH})$ , sein. Wirklich konnten wir nachweisen, dass sein Hauptbestandtheil  $\text{SPBr}_3$  war. Wir brachten dazu das Oel mit kaltem Wasser in Berührung; die Säure ging unter Zersetzung in Lösung, das Sulfobromid verwandelte sich in sein krystallisirtes Hydrat  $\text{SPBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}^1$ , das in Schwefelkohlenstoff gelöst und

<sup>1)</sup> Vergl. Baudrimont, Compt. rend. 53, 517 [1861]; Michaelis, Ann. d. Chem. 164, 36 [1872].



mit Chlorcalcium entwässert wurde. Beim Eindampfen hinterblieb fast reines Sulfobromid, das wir durch Schmelzpunkt (38°) und Analyse charakterisirten:

PSBr<sub>3</sub>. Ber. P 10.24, S 10.58, Br 79.17.

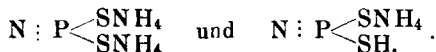
Gef. » 10.36, » 9.67, » 78.43.

Wir konnten aus dem gelben Oel etwa die Hälfte Phosphorsulfobromid isoliren. Seine ursprüngliche Menge war sicher erheblich grösser.

Dass bei Gegenwart des grossen Ueberschusses an wasserfreiem Bromwasserstoff statt der Thiosäure das Bromid entstand, war nicht wunderbar; dagegen blieb noch die Frage zu beantworten, wohin der Sauerstoff des Ammoniumthiophosphates gekommen war; man hätte ja zunächst Bildung von Phosphoroxybromid erwarten sollen. Die Antwort ergab sich, als wir Phosphoroxybromid mit flüssigem Schwefelwasserstoff behandelten. Es löste sich darin auf. Beim Eindampfen erhielten wir ein Product, das zu etwa 40 pCt. aus Sulfobromid bestand; es war also Sauerstoff durch Schwefel ersetzt worden. Offenbar bildete sich ein Gleichgewicht  $\text{POBr}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{PSBr}_3 + \text{H}_2\text{O}$  aus. Durch wasserentziehende Mittel musste es gelingen, das Gleichgewicht in der durch die rechte Seite der Gleichung gegebenen Richtung zu verschieben. Als wir die Lösung von Phosphoroxybromid in Schwefelwasserstoff längere Zeit mit Phosphorpentoxyd in Berührung liessen, fand sich nach dem Eindampfen der Lösung ein erheblicher Theil des Phosphors sogar als Phosphorpentasulfid vor. (Schmp 276°; 28.17 pCt. P, 71.75 pCt. S; berechnet für P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>: 27.93 pCt. P, 72.07 pCt. S.)

Somit war bewiesen, dass der Sauerstoff im Phosphoroxybromid bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff und einem wasserentziehenden Mittel durch Schwefel ersetzt wird. Diese Bedingungen waren aber bei unseren oben beschriebenen Versuchen mit Ammoniumthiophosphat und Bromwasserstoff gegeben. Schwefelwasserstoff war zugegen, weil er aus der zunächst entstehenden Thiosäure durch den Bromwasserstoff gebildet wurde, und als wasserentziehendes Mittel wirkte die Thiosäure selbst. Sie band das bei der Reaction frei werdende Wasser und ging in Phosphorsäure über. In der That enthielt das bromwasserstoffunlösliche Product, welches bei der Extraction auf der Glaswolle geblieben war, neben Ammoniumbromid viel Phosphorsäure (aber nur Spuren Schwefel).

#### 16. Di- und Mono-Ammonium-nitrilo-dithiophosphat,



Analysen des neben Ammonium-imido-thiophosphat aus Phosphorpentasulfid und Ammoniak entstehenden Diammonium-nitrilo dithio-

phosphates gaben wir bereits oben (3). Es hinterbleibt beim Verdampfen des Ammoniaks als weisse, harzige Masse, welche — einmal abgeschieden — von verflüssigtem Ammoniak nur langsam wieder aufgenommen wird. In Wasser ist der Körper sehr leicht löslich. Beim Erhitzen im Glührohr zersetzt er sich unter bedeutender Volumenvergrösserung (ähnlich dem Quecksilberrhodanid) und hinterlässt schliesslich ein sehr leichtes graues Pulver.

Bei längerem Erhitzen im tiefen Vacuum auf  $100^{\circ}$  entweicht 1 Mol. Ammoniak, die ursprünglich plastische Masse wird fest und krystallinisch, und es hinterbleibt das Monoammoniumsalz der Nitrilodithiophosphorsäure,  $\text{NP}(\text{SNH}_4)(\text{SH})$

0.1261 g Sbst.: 0.1082 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . — 0.1261 g Sbst.: 0.4504 g  $\text{BaSO}_4$ . —  $\text{NH}_3$  aus 0.1647 g Sbst. neutral. 24.4 ccm  $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ . — 0.2007 g Sbst.: 0.0870 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{PS}_2\text{N}_2\text{H}_5$ . Ber. P 24.21, S 50.02, N 21.87, H 3.90.

Gef. » 23.89, » 48.97, » 20.80, » 4.86.

Die Analysenzahlen stimmen weniger gut mit der Theorie überein als bei dem krystallisirten Imidsalz. Nach der Darstellungsweise der Nitrilverbindung ist das zu verstehen, denn es sammeln sich alle Verunreinigungen der Ausgangsmaterialien darin an. Auf die Reinheit des Pentasulfides und des Ammoniaks ist daher hier der grösste Werth zu legen (vergl. 1 und 2).

Will man möglichst reines Ammonium-nitrilo-thiophosphat darstellen, so arbeitet man zweckmässig mit recht concentrirten Ammoniaklösungen und verzichtet darauf, gleichzeitig das Imidsalz zu isoliren.

Wir verflüssigten im unteren Theile eines Filtrirrohres 40 ccm Ammoniak, führten die Filtrirwatte ein, brachten 20 g Sulfid darauf und liessen nach dem Zuschmelzen und Umdrehen des Rohres das Ammoniak zum Sulfid treten. In dieser Stellung blieb das Rohr mehrere Tage, bis nämlich völlige Entfärbung eingetreten und die Krystallisation des Imidsalzes augenscheinlich beendet war. Dann wurde das Rohr wieder umgedreht und die leere Rohrhälfte durch flüssige Luft gekühlt, wodurch die Lösung aus dem oberen Theile herabfiltrirte und unten erstarrte.

Weil das nach dem Wagsieden des Ammoniaks bleibende Diammoniumsalz wegen seiner schmierigen Beschaffenheit sich aus dem Rohre nicht entfernen liess und überhaupt für weitere Verarbeitung nicht taugte, erhitzen wir es gleich im Rohr auf  $125^{\circ}$  im Vacuum der Wasserluftpumpe. Es wurde dabei krystallinisch, indem sich Mono-ammoniumsalz bildete, das nur noch wenig Diammoniumsalz enthielt.

Nach dem Durchschneiden des Filtrirrohres an der Verengung wurde an seinem offenen Ende ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr angesiegelt, dessen freies Ende in Quecksilber tauchte. Das Ammoniak konnte so fortkochen, ohne dass der Rohrinhalt mit der Luft in Berührung kam. Danach ersetzten wir das Glasrohr durch ein anderes, welches mit einer Wasserluftpumpe und einem unter Quecksilber endenden Manometerrohr von Barometerlänge in Verbindung stand. Zwischen dem Rohr mit der Substanz

und der Wasserluftpumpe befand sich ein kleines, wenig Quecksilber enthaltendes Waschfläschchen, durch welches das Eindringen von Wasserdampf in das Verdampfungsrohr verhindert wurde. Nach ungefähr 5-stündigem Erhitzen auf  $125^{\circ}$  ging kein Ammoniak mehr fort, und das Rohr wurde nach dem Abkühlen geöffnet. Die zurückgebliebene, weisse Masse liess sich leicht als feines Pulver von der Glaswand abstossen und wurde sofort in luftdicht verschlossene Gläser gefüllt. Wegen ihrer ausserordentlichen Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit durfte die Substanz nur so wenig als möglich der freien Luft ausgesetzt werden.

Wir gewannen aus einem Rohre bis zu 5.5 g Substanz. Die Ausbente, die in jedem Falle weit hinter der theoretischen zurückblieb, schwankte bedeutend, weil die Lösung des  $\text{NP}(\text{SNH})_2$  von den immer verschieden gestalteten Massen des Imidsalzes in wechselnder Menge zurückgehalten wurde, ein Auswaschen mit Ammoniak aber wegen des Letzteren Löslichkeit unterbleiben musste. Die Substanz roch an der Luft nach Schwefelwasserstoff, war vollkommen farblos und krystallinisch und ein unvergleichlich besser zu verarbeitendes Material als das Diammoniumsalz.

Wir führten eine grosse Zahl Analysen von Substanzen verschiedener Darstellung aus. Entsprechend dem oben Gesagten waren die für Stickstoff und Wasserstoff gefundenen Werthe etwas zu hoch; es wurde eben auf die geschilderte Weise nur ein noch etwas neutrales Salz enthaltendes Mono-ammoniumsalz gewonnen. Für unsere weiteren Zwecke war das aber belanglos. Wir überzeugten uns übrigens, dass sich beim Ueberleiten von gasförmigem Ammoniak quantitativ wieder Diammoniumsalz zurückbildete.

Mono-ammoniumsalz.

Ber. P 24.21, S 50.02, N 21.87, H 3.90  
 Gef. » 23.63—24.89, » 47.36—48.93, » 22.58—23.71, » 4.15—4.95.

Die Stickstoffbestimmungen waren durch Verbrennung ausgeführt. Während so aller Stickstoff in elementarer Form gefunden wurde, liess sich durch Kochen der wässrigen Lösung des Nitrilsalzes mit Natronlauge nur ein Theil (12.64—15.50 pCt.) als Ammoniak abscheiden. Dies musste natürlich der Stickstoff der Ammoniumgruppe sein, d. h. der als Nitril gebundene Stickstoff war beim Kochen der alkalischen Lösung beständig. Die Entdeckung kam uns um so überraschender, als der Imidstickstoff der Imidothiophosphate gegen Wasser auch bei Gegenwart von Alkali äusserst empfindlich war und momentan als Ammoniak abgespalten wurde. Weit unbeständiger als die Salze der Nitrilo thiophosphorsäure aber war die Säure selbst. Setzten wir sie durch Zugabe einer stärkeren Säure in Freiheit, so zerfiel sie alsbald unter Bildung von Phosphorsäure, Ammoniak und

Schwefelwasserstoff, und nunmehr liess sich aller Stickstoff als Ammoniak durch Destillation mit Natronlauge bestimmen:

$\text{NH}_3$  aus 0.1741 g Subst. neutral. 29.40 ccm  $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ , entspr. 23.64 pCt. N.

Dasselbe charakteristische Verhalten wie das Ammoniumsalz zeigten auch die anderen von uns untersuchten Salze der Nitrilo-thio-säure: Beim Kochen mit Alkali erfolgte keine Reaction, beim Ansäuern spaltete sich Schwefelwasserstoff ab, und erneute Zugabe von Alkali im Ueberschusse rief nun Ammoniak-Entwicklung hervor.

Die Beständigkeit der Gruppe N:P: in alkalischer Lösung liess uns hoffen, vom Ammonium-nitrilo-thiophosphat durch Entfernung des Schwefels zu schwefelfreien Nitrilo-phosphaten gelangen zu können. Diese Erwartung erfüllte sich jedoch nicht. Vielmehr fand sofort auch Abspaltung des Nitrilstickstoffes statt, sobald der Schwefel aus dem Molekül entfernt wurde. Die von uns zu diesem Zwecke eingeschlagenen Wege waren Kochen der wässrigen Lösung des Ammonium-nitrilo-thiophosphates für sich oder unter Durchleiten von Ammoniak, wobei langsam Schwefelwasserstoff entwich, oder Fällen des Letzteren in der Kälte mit der eben hinreichenden Menge einer ammoniakalischen Lösung von Silberoxyd<sup>1)</sup>. Es entstand immer Ammoniumphosphat.

In dem Augenblick also, da aus dem Nitrilo-thiophosphat der Schwefel entfernt wird, verschwindet auch der Nitrilstickstoff und wird durch die Gruppe  $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  ersetzt.

### 17. Plumbo-nitrilo-dithiophosphat.

Beim Zusammengiessen von Lösungen des Ammoniumsalzes und Bleisalzen entstanden hellgelbe Fällungen, die sich durch qualitative Reaction leicht als Blei-nitrilo-thiophosphat charakterisiren liessen. Bei längerem Aufbewahren oder beim Erwärmen auf 100° wurde ihre Färbung intensiv gelb.

Zur quantitativen Untersuchung stellten wir das Salz aus der Ammoniumsalzlösung und alkalischer Bleilösung (Bleinitrat mit einem kleinen Ueberschuss Natronlauge) dar. Der Niederschlag wurde durch Decantiren mit Wasser gereinigt, mit Alkohol und Aether gewaschen und über Phosphor-pentoxyd getrocknet. Wir wiederholten die Darstellung mehrere Male, con-

---

<sup>1)</sup> Zu neutraler Silbernitratlösung wurde tropfenweise stark verdünnte Natronlauge zugesetzt, bis alles Silberoxyd ausgefallen war. Dieses wurde gründlichst mit kochendem Wasser ausgewaschen und in starkem Ammoniak gelöst. In schwachem Ammoniak ist das Silberoxyd nur langsam löslich; der Versuch, die Lösung durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu beschleunigen, hatte heftige Explosionen zur Folge.

statirten aber stets, dass die Zusammensetzung des Productes der Formel  $\text{NPS}_2\text{Pb}$  nicht entsprach. Die Körper enthielten erhebliche Mengen Wasser und nur  $\frac{3}{5}$ — $\frac{3}{4}$  des von der Formel verlangten Bleies. Trotzdem liessen auch die quantitativen Analysen erkennen, dass wirklich Nitrilo-thiophosphat vorlag. Aus einer grösseren Anzahl von Analysen wollen wir hier nur eine einzige anführen:

$\text{NPS}_2\text{Pb}$ . Ber. P 9.8, S 20.3, N 4.4, Pb 65.5.  
Gef. » 10.5, » 20.8, » 4.9, » 39.9.

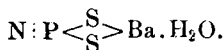
Der geringe Bleigehalt erschien uns zunächst auffallend. Später stellten wir fest, dass auch das Natriumsalz der Nitrilo-thiosäure, von welchem wir noch zu sprechen haben werden, weniger Metall enthielt, als dem neutralen Salze zukommt. Die Nitrilo thiosäure scheint also überhaupt zur Bildung saurer Salze zu neigen; auch das Diammoniumsalz ist ja unbeständig. Es erweckt den Eindruck, als ob bereits innerhalb des Moleküles eine gewisse Absättigung zwischen den SH-Gruppen und dem Nitrilstickstoff stattfinde. Aehnliche Schlüsse lassen sich ja auch aus manchen bei den Imidverbindungen gemachten Erfahrungen ziehen.

Kurz erwähnt sei noch eine andere Versuchsweise, nach welcher wir das Blei-nitrilo-thiophosphat unter Ausschluss von Wasser aus Lösungen von Bleijodid und dem Ammoniumsalz in wasserfreiem Ammoniak darstellen wollten.

Wir änderten das gewöhnliche Filtrirrohr in der Weise ab, dass wir auf  $\frac{1}{3}$  und  $\frac{2}{3}$  der Rohrlänge je eine Filtrirvorrichtung anbrachten. Im untersten Theil (III) dieses dreitheiligen Rohres liessen wir das Ammoniak auf das Phosphorpentasulfid wirken, filtrirten, als das  $(\text{NH})\text{P}(\text{SNH}_4)_3$  auskrystallisirt war, die Lösung des  $\text{NP}(\text{SNH}_4)_3$  mittels der zwischen dem unteren (III) und dem mittleren Theil (II) befindlichen Watte bei umgekehrtem Rohr nach I, öffneten nun das Rohr durch Absprengen von III, führten in die Verengung zwischen I und II Filtrirwatte ein, auf die wir trocknes Bleijodid brachten, und schmolzen II wieder zu. Wir hatten jetzt ein einfaches Filtrirrohr, in welchem sich unten eine Lösung von Ammonium-nitrilo-thiophosphat, oben festes Bleijodid befand. Durch Erwärmen des unteren und Abkühlen des oberen Theiles mittels einer Kühlschlange aus Bleirohr destillirten wir Ammoniak in den oberen Theil. Bleijodid löste sich auf, und die entstandene Lösung liess sich leicht durch die Watte in die Ammoniumsalzlösung filtriren. Im ersten Augenblicke, als die beiden Lösungen zusammenkamen, bildete sich eine weisslich-gelbe Fällung, die sich in überschüssigem Ammoniak wieder auflöste. Als bald aber schied sich ein dicker, schwarzer Niederschlag von Schwefelblei ab.

Blei-nitrilo-thiophosphat scheint also in flüssigem Ammoniak löslich, die entstehende Lösung aber höchst unbeständig zu sein. Sie zersetzt sich schnell unter Abscheidung von Bleisulfid.

## 18. Baryum-nitrilo-dithio-phosphat,



Das Salz scheidet sich beim Versetzen der Ammoniumsalzlösung mit Barythydrat als voluminöser, weisser Niederschlag aus. Die Fällung muss in der Kälte vorgenommen werden; anderenfalls entstehen schwefelärmere Körper.

2 g des Ammoniumsalzes<sup>1)</sup> wurden in kohlensäurefreiem, eiskaltem Wasser gelöst und in 125 cem ebenfalls kalter Barytlösung (enthaltend 2.1 g Baryum) unter kräftigem Schütteln eingegossen. Der abcentrifugirte Niederschlag wurde aufgerührt, mit kaltem Wasser (Eisstückchen in der Flüssigkeit) stark durchgeschüttelt und wieder centrifugirt. Dies wiederholten wir drei Mal. Danach wurde die Substanz zunächst auf Thon bei gewöhnlicher Temperatur und später bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet. Der höheren Temperatur darf sie erst ausgesetzt werden sobald sie bereits völlig luft-trocken ist.

I. 0.1485 g Sbst.: 0.0636 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  und 0.1287 g  $\text{BaSO}_4$ . —  $\text{NH}_3$  aus 0.1419 g Sbst. neutral. 5.37 cem  $\frac{n}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ . — 0.2057 g Sbst.: 0.0140 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0.1437 g Sbst.: 0.0627 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  und 0.1254 g  $\text{BaSO}_4$ .

III. 0.2115 g Sbst.: 0.3828 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{PS}_2\text{NBa}.\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. P 11.72, S 24.23, N 5.31, Ba 51.93, H 6.81.

Gef. » 11.93, 12.15, » 21.85, » 5.31, » 51.36, 51.02, » 6.81.

Die Ausbeute betrug nur etwa 65 pCt. der Theorie, weil das Baryumsalz in Wasser etwas löslich ist. Durch Füllen mit Alkohol liess sich eine weitere Menge, allerdings weniger reinen Productes erhalten (P 12.9, S 24.7, N 6.7, Ba 48.5).

Die frisch hergestellte wässrige Lösung gab die charakteristischen Nitrilo-thiophosphat-Reactionen: mit Natronlauge erwärmt, veränderte sie sich nicht; sie entwickelte, mit Salzsäure angesäuert, Schwefelwasserstoff und nun nach Zugabe von Alkali Ammoniak.

Beim Erhitzen auf 160° spaltete das Hydrat Wasser ab; fast gleichzeitig zersetzte es sich unter Gelbfärbung und Entwicklung von Schwefelammonium.

Erwärmte man es mit viel Wasser, so löste sich mit steigender Temperatur mehr und mehr auf, bis dicht vor dem Beginn des Siedens die bis dahin klare Lösung mit einem Mal sehr stark Schwefel und Baryumphosphat abschied, während zugleich Geruch nach Schwefelwasserstoff auftrat.

Auch in der Kälte zerfiel die wässrige Lösung bei längerer Aufbewahrung. Dass sie kurze Zeit unverändert blieb, ging aus dem be-

<sup>1)</sup> Gemenge von Mono- mit wenig Di-Ammoniumsalz, dessen Darstellung oben beschrieben wurde.

schriebenen Fällungsversuche mit Alkohol hervor. Nach mehrtägigem Stehen schieden sich aus der Lösung eine reichliche Menge glänzender Schuppen ab, die wir ihrem charakteristischen Aussehen nach sofort für Baryum-dithiophosphat hielten, dem wir ja auch schon früher begegnet waren (10). Die überstehende Lösung roch nach Schwefelwasserstoff, reagirte sauer und gab Ammoniak- und Phosphorsäure-Reaction.

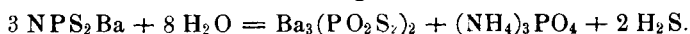
Die Analyse der lufttrocknen Krystalle bestätigte, dass sie Baryumdithiophosphat waren:

$\text{P}_2\text{S}_4\text{O}_6\text{Ba}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (vergl. 10): Ber. P 7.66, S 15.82, Ba 50.85.

Gef. » 7.23, » 16.16, » 51.62.

Entgegen dem, was Kubierschky über dieses Salz sagte, behielten die Krystalle auch in lufttrocknem Zustand ihren Seidenglanz.

Während also das Baryum-nitrilo-phosphat von heissem Wasser in Baryumphosphat verwandelt wird, macht die Zersetzung in der Kälte schon bei einem noch schwefelhaltigen Producte Halt:



#### 19. Natrium-nitrilo-dithiophosphat.

Die Darstellung eines Alkalisalzes aus dem Ammonium-nitrilo-thiophosphat bereitete viele Schwierigkeiten. Als wir das Ammoniumsalz mit wässriger Kali- und Natron-Lauge behandelten und die Lösung mit Alkohol fällten, fielen schmierige Oele aus, welche auch in Kältemischungen nicht zur Krystallisation zu bringen waren. Aehnliche Producte erhielten wir beim Behandeln der Ammoniumsalzlösung mit alkoholischen Lösungen der Alkalien.

Wir hatten früher Natriumsalze der Thio- und Imidothio-Phosphorsäuren durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Alkaliäthylat auf die Ammoniumsalze gewonnen (5 und 7). Als wir das Monoammonium-nitrilo-thiophosphat mit Natriumäthylat behandelten, fand keine Substitution des Ammoniums durch Natrium statt; das Salz war nur durch Aufnahme von Natrium weniger sauer geworden, ohne dass jedoch die Formel eines neutralen Salzes erreicht worden wäre. Diese Beobachtung stand im Einklang mit den früher beim Bleisalz gemachten.

Wir versuchten noch zwei andere Methoden, zum Natrium-nitrilo-thiophosphat zu gelangen. Einmal lösten wir eine gewogene Menge Ammoniumsalz in der berechneten Menge reiner Natronlauge (aus Metall und Wasser dargestellt) und trockneten die Lösung im Vacuum-exsiccator oder an freier Luft ein. Meist hinterblieb eine zähe Schmiere, welche bei 0° oder nach tagelangem Stehen über Phosphor-

pentoxyd sehr langsam zu einer glasartigen Masse erstarrte. Bei Zimmertemperatur schmolz die Substanz an der Luft schon nach einigen Secunden wieder. Nur wenige Male, bei einer langen Reihe von Versuchen, bildeten sich beim Stehen im Eisschrank charakteristische, strahlige Krystallnadeln, die bei gewöhnlicher Temperatur zerflossen, auf  $0^0$  abgekühlt wieder erstarrten. Für quantitative Bestimmungen reichte ihre Menge nicht aus; die qualitative Untersuchung bewies jedoch mit voller Sicherheit, dass sie aus krystallwasserhaltigem Natrium-nitrilo-thiophosphat bestanden. Das Salz schmilzt also schon bei Zimmertemperatur in seinem Krystallwasser. Seine Fähigkeit zu krystallisiren wird augenscheinlich bereits durch kleine Mengen von Verunreinigungen gänzlich aufgehoben.

Wir hofften deshalb, bessere Resultate zu erzielen, wenn wir das Natriumsalz statt aus dem Ammoniumsalz aus dem reineren Baryumsalz darstellten, und setzten das Baryum-nitrilo-thiophosphat mit einer wässrigen Lösung von Natriumsulfat um.

Verwendeten wir genau die berechneten Mengen der beiden Körper, so ging die Reaction nicht zu Ende, es blieb vielmehr noch Natriumsulfat in Lösung. Wir arbeiteten daher mit einem Ueberschuss von 10–20 pCt. an Baryumsalz. Das Salz wurde fein verrieben und mit der Natriumsulfatlösung etwa eine Stunde lang in der Kälte kräftig geschüttelt. Vom Baryumsulfat wurde durch Centrifugiren getrennt und die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure eingedampft. Leider liess sich bei dieser Darstellungsweise nicht vermeiden, dass das entstandene Natriumsalz durch etwas Baryumsalz verunreinigt blieb, welches auch beim Aufnehmen mit wenig Wasser immer wieder mit in Lösung ging.

Die Substanzen, die wir so erhielten, glichen an Aussehen und Krystallisations-Fähigkeit bezw. Unfähigkeit den mit Natronlauge dargestellten. Sie gaben die Nitrilo-thiophosphat-Reactionen mit aller Deutlichkeit. Die wässrige Lösung reagirte stark alkalisch und zersetzte sich erst beim Kochen. Brachte man sie mit Baryumchloridlösung zusammen, so entstand bei grösserer Concentration der Niederschlag des Baryum-nitrilo-thiophosphates, das leicht durch seinen allmählichen Uebergang in das seidenglänzende Baryum-dithiophosphat identificirt werden konnte.

Eine Analyse eines aus Baryumsalz und Natriumsulfat gewonnenen Natrium-nitrilo-thiophosphates sei angeführt:

$\text{PS}_2\text{NNa}_2$ . Ber. P 20.0, S 41.3, N 9.0, Na 29.7.

Gef. » 19.8, » 38.8, » 8.9, » 23.4, Ba 2.3.

Die Substanz enthielt trotz langen Verweilens im Phosphorpentoxyd-Exsiccator noch Wasser. Ihr Natriumgehalt zeigte, dass auch hier wieder kein ganz neutrales Salz vorlag. Der Schwefelgehalt war



geringer, als der theoretische, weil beim Eindampfen der Lösung, das ja bei gewöhnlicher Temperatur stattfinden musste und daher lange dauerte, etwas Schwefelwasserstoff fortging. Es muss nach unseren Untersuchungen sehr zweifelhaft erscheinen, ob sich ganz reines Natrium-nitrilo-thiophosphat isoliren lässt. Dass es entsteht und bei niedriger Temperatur auch krystallisirt, ist sicher.

## 20. Verhalten des Ammonium-nitrilo-thiophosphates beim Erhitzen.

Erwärmt man Ammonium-nitrilo-thiophosphat im Vacuum oder einem indifferenten Gasstrom auf  $180-200^{\circ}$ , so entweichen Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Die Darstellung der freien Nitrilo-thiosäure<sup>1)</sup> hat uns trotz sehr zahlreicher Versuche nicht gelingen wollen.

Bei  $300^{\circ}$  erhielten wir Substanzen, deren Zusammensetzung ungefähr der Formel NPS entsprach. Es scheint also, dass auch das Nitrilsalz in Thiophosphorstickstoff verwandelt werden kann. Die Reaction vollzieht sich aber weniger glatt als beim Imido-thiophosphat. Genau wie bei diesem bekamen wir bei höherer Temperatur, wir erhitzen wieder im Ammoniakstrom auf  $850^{\circ}$ , Phosphorstickstoff,  $P_3N_5$ .

$P_3N_5$ . Ber. P 57.05, N 42.95.

Gef. » 56.36, » 42.22.

Da Phosphorstickstoff somit aus beiden Producten der Reaction zwischen Ammoniak und Phosphorpentasulfid entsteht, ist es begreiflich, dass man ihn unmittelbar aus Sulfid und Ammoniak darstellen kann.

## 21. Ammoniak und andere Phosphorsulfide.

Die Vereinigung von gelbem Phosphor und Schwefel zu Penta-sulfid, welche in Schwefelkohlenstofflösung erst bei  $210^{\circ}$  erfolgt, tritt in verflüssigtem Ammoniak bereits bei  $100^{\circ}$  ein. Nur erhält man dabei nicht das Phosphorsulfid selbst, sondern seine Reactionsproducte mit flüssigem Ammoniak.

Als wir gelben Phosphor mit einer Lösung von Schwefel in verflüssigtem Ammoniak<sup>2)</sup> im Verhältniss 2P:5S einige Stunden auf  $100^{\circ}$  erhitzen, ging der Phosphor in Lösung. Es war eine braune Flüssigkeit entstanden, aus der sich ein weisser Körper abschied, den wir durch Analyse und Reactionen als Ammoniumsalz der Imido-trithio-phosphorsäure identificiren konnten.

<sup>1)</sup> Das Chlorid der Säure wäre  $PNCl_2$ ; Polymere dieser Formel sind die bekannten Chlorphosphorstickstoffe.

<sup>2)</sup> Vergl. Ruff und Geisel, diese Berichte 38, 2659 [1905].

Die Bildung von Thiophosphat erfolgte auch bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf  $P_3S_6$  und  $P_4S_3$ .

$P_3S_6$  löste sich in flüssigem Ammoniak zunächst mit brauner Farbe auf. Die Lösung schied nach einiger Zeit Krystalle des Triammonium-imido-trithiophosphates aus.

$PS_3N_4H_{13}$ . Ber. P 15.78, S 48.95, N 28.59, H 6.68.  
Gef. » 16.62, » 49.00, » 28.61, » 6.31.

Nach dem Verdampfen des Ammoniaks, mit welchem grössere Mengen nicht selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffes entwichen, blieb ein weicher, brauner Rückstand von complicirter Zusammensetzung zurück.

Das Sulfid  $P_4S_3$  gab mit flüssigem Ammoniak eine methylorange-farbene Lösung, die langsam dunkelroth wurde und schliesslich zu einer braunen Gallerte gestand. Nach Oeffnen des Rohres entwich wieder Phosphorwasserstoff mit dem überschüssigen Ammoniak, und es hinterblieb eine elastische, gummiartige Masse, welche nicht einheitlich war, aber Thiophosphat enthielt.

### 308. A. Windaus: Ueber Cholesterin.

(VI. Mittheilung.)

[Aus der medic. Abtheilung des Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 22. Mai 1906.)

Das Cholesterin, das einen einfach ungesättigten, secundären Alkohol von der Formel  $C_{27}H_{44}O$  oder  $C_{27}H_{46}O$  darstellt, lässt sich leicht über einen Nitrokörper in einen gesättigten Ketoalkohol,  $C_{27}H_{44}O_2$ , das Cholestanonol, und weiter in ein Diketon,  $C_{27}H_{42}O_2$ , das Cholestandion, überführen<sup>1)</sup>. Die beiden Carbonylgruppen des Letzteren stehen, wie eine ausführliche chemische Untersuchung zeigte, in zwei verschiedenen hydrirten Ringen<sup>2)</sup>. Ueber die gegenseitige Lage der beiden Ketoreste liess sich nur ermitteln, dass die 1.2-, die 1.3- sowie eine entferntere als die 1.7-Stellung ausgeschlossen sei, dass es sich demgemäss nur um ein 1.4-, ein 1.5-, ein 1.6- oder 1.7-Diketon handeln könne<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 3752 [1903].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 3399 [1904] und G. Stein: Ueber Cholesterin, Inaugural-Dissertation, Freiburg i. B., 1905.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 37, 4753 [1904].