

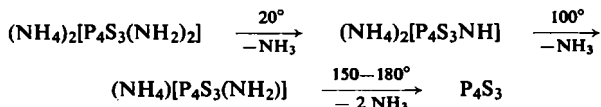
HELMUT BEHRENS und LUDWIG HUBER

Zur Kenntnis des Verhaltens von Nichtmetallchalkogeniden gegenüber flüssigem Ammoniak, V¹⁾

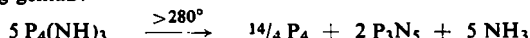
Das Verhalten von Tetraphosphor-trisulfid gegenüber flüssigem Ammoniak²⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 22. Dezember 1959)

Während P_4S_5 bei der Umsetzung mit flüssigem Ammoniak bei -33° pro Molekel insgesamt *sechs* Molekeln NH_3 unter Bildung der Ammoniumverbindung $(NH_4)_3[P_4S_5(NH_2)_3]$ aufnimmt, werden bei der Reaktion von P_4S_3 entsprechend der Abnahme der Zahl der P—S—P-Bindungen unter den gleichen Bedingungen nur noch *vier* Molekeln Ammoniak gemäß der Bildung von $(NH_4)_2[P_4S_3(NH_2)_2]$ umgesetzt. Bei $150-180^\circ$ gehen etwa 60% dieser Verbindung über definierte ammoniakärmere Zwischenstufen wieder in P_4S_3 über:



In den übrigen 40% läßt sich durch abwechselndes Aufkondensieren von Ammoniak und Erwärmen auf 275° der Schwefel sukzessive durch NH-Gruppen ersetzen, wobei schließlich eine in flüssigem Ammoniak schwerlösliche Verbindung anfällt, die der Zusammensetzung $P_4(NH)_3$ nahekkommt. Diese unterliegt oberhalb von 280° , besonders schnell oberhalb von 400° , der Disproportionierung gemäß:



Frühere Untersuchungen hatten das Verhalten der niederen Sulfide des Phosphors, besonders des Tetraphosphor-heptasulfids³⁾, P_4S_7 , und des Tetraphosphor-pentasulfids¹⁾, P_4S_5 , gegenüber flüssigem Ammoniak zum Gegenstand. Während nach Untersuchungen von A. STOCK und B. HOFFMANN⁴⁾ bei der Umsetzung von Tetraphosphor-decasulfid, P_4S_{10} , mit flüssigem Ammoniak die einfach gebauten Thiophosphate $(NH_4)_3[PS_3NH]$ und $(NH_4)_2[PS_2N]$ entstehen, unterliegt P_4S_7 in diesem Medium der Disproportionierung, wobei die Thiophosphate $(NH_4)_3[PS_4]$ und $(NH_4)_2[PS_3NH_2]$ sowie zwei Verbindungen mit niedrigeren Oxydationszahlen im Phosphor gebildet werden. Im Gegensatz hierzu bleibt bei der Lösung von P_4S_5 in flüssigem Ammoniak die ursprüngliche Oxydationszahl des Phosphors in der entstehenden Ammoniumverbindung $(NH_4)_3[P_4S_5(NH_2)_3]$ erhalten. Eine Disproportionierung tritt erst dann ein,

¹⁾ IV. Mitteil.: H. BEHRENS und L. HUBER, Chem. Ber. **92**, 2252 [1959].

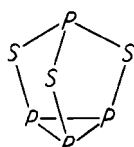
²⁾ Über Teilergebnisse dieser Arbeit wurde anlässlich der Südwestdeutschen Chemie-dozentenagung in Tübingen, April 1959, vorgetragen: H. BEHRENS, K. KINZEL und L. HUBER, Angew. Chem. **71**, 375 [1959].

³⁾ H. BEHRENS und K. KINZEL, Z. anorg. allg. Chem. **299**, 241 [1959].

⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 1967 [1906].

wenn man diese auf $140-180^\circ$ i. Hochvak. erwärmt, wobei im wesentlichen P_4S_3 und $P_4S_3(NH)_7$ neben geringen Anteilen P_4S_{10} , P_4S_7 und $P_4S_7(NH)_3$ gebildet werden. Das Verhalten von P_4S_{10} , P_4S_7 und P_4S_5 gegenüber flüssigem Ammoniak läßt sich in einleuchtender Weise aus den röntgenographisch ermittelten Strukturen dieser Verbindungen erklären, wobei die grundsätzlich unterschiedlichen Reaktionsweisen von P_4S_7 und P_4S_5 damit begründet werden können, daß die Zahl der P—S—P-Bindungen im P_4S_7 größer ist als im P_4S_5 . Es lag daher nahe, diesen Gesichtspunkt auch am Beispiel des *Tetraphosphor-trisulfids*, P_4S_3 , zu erhärten und das Verhalten dieser Verbindung gegenüber flüssigem Ammoniak näher zu untersuchen.

Nach Elektronenbeugungsversuchen von O. HASSEL und A. PETTERSEN⁵⁾ und röntgenographischen Untersuchungen von Y. C. WASER, S. VAN HOUTEN, A. VOS,



G. A. WIEGERS und E. H. WIEBENGA⁶⁾ besitzt die P_4S_3 -Molekel, wie nebenstehende Abbildung zeigt, die Struktur eines verzerrten Tetraeders mit drei P-Atomen in der Grundfläche wie beim weißen Phosphor. In die von diesen drei Basisatomen zum vierten P-Atom führenden Bindungen sind die drei S-Atome mit einem Valenzwinkel

von 100° eingebaut. Somit liegen im P_4S_3 insgesamt drei P—P-Bindungen und drei P—S—P-Bindungen vor (Abbild.).

Auf Grund der Versuchsergebnisse beim P_4S_5 muß erwartet werden, daß auch bei der Reaktion von P_4S_3 mit flüssigem Ammoniak zunächst die ursprüngliche Oxydationszahl des Phosphors erhalten bleibt, d.h., daß keine Disproportionierung wie beim P_4S_7 erfolgt. Wie nun die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen zeigen, ist dies auch tatsächlich der Fall.

Kondensiert man Ammoniak auf P_4S_3 , so erhält man je nach Konzentration eine orangerot bis weinrot gefärbte Lösung, aus der sich auch beim Kühlen auf -75° keine schwerlösliche Verbindung abscheidet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels liegt bei -33° eine braunorangefarbene Verbindung der Bruttozusammensetzung $P_4S_3 \cdot 4 NH_3$ vor. In Analogie zu den in flüssigem Ammoniak mit P_4S_5 entstehenden Verbindungen wird das vorliegende Reaktionsprodukt als Ammoniumsalz der Zusammensetzung $(NH_4)_2[P_4S_3(NH_2)_2]$ aufgefaßt, in welchem sich zwei der drei P—S—P-Bindungen des P_4S_3 gelöst haben, während die dritte erhalten bleibt. An die entstehenden Elektronenlücken bei zwei Phosphoratomen erfolgt die Anlagerung je eines NH_2^- -Ions, wodurch das negativ zweiwertige $[P_4S_3(NH_2)_2]^{2-}$ -Ion gebildet wird. Es ist charakteristisch, daß im Falle des P_4S_5 von den insgesamt vier P—S—P-Bindungen drei aufgehen, was die Anlagerung von drei NH_2^- -Ionen bzw. sechs NH_3 -Molekeln zur Folge hat, während beim P_4S_3 von den drei P—S—P-Bindungen zwei gelöst werden, was der Anlagerung von zwei NH_2^- -Ionen bzw. vier NH_3 -Molekeln gleichkommt. Weiterhin ist es bezeichnend, daß die Zahl der NH_3 -Molekeln, die bei der Reaktion mit je einer Molekel P_4S_{10} , P_4S_7 , P_4S_5 und P_4S_3 jeweils bei -33° aufgenommen werden, von 12 über 8.5 und 6 auf 4 Molekeln abnimmt, d.h. in dem gleichen Maße, wie die Zahl der P—S—P-Bindungen in den genannten Phosphorsulfiden von sechs über fünf und vier auf drei zurückgeht.

⁵⁾ Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi 1, 57 [1941].

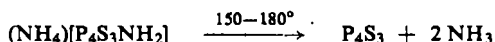
⁶⁾ Acta crystallogr. [Copenhagen] 10, 574 [1957].

Die Zweiwertigkeit des $[\text{P}_4\text{S}_3(\text{NH}_2)_2]^{2-}$ -Ions läßt sich in der gleichen Weise wie die Dreiwertigkeit des $[\text{P}_4\text{S}_5(\text{NH}_2)_3]^{3-}$ -Ions durch Fällung mit komplexen Metallkationen, z. B. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ nachweisen.

Beim Erwärmen auf Raumtemperatur im Hochvakuum gibt $(\text{NH}_4)_2[\text{P}_4\text{S}_3(\text{NH}_2)_2]$ Ammoniak ab, wobei sich die Substanz rötlich färbt. Die Analyse zeigt, daß pro Molekel P_4S_3 jetzt nur noch *drei* Molekeln Ammoniak angelagert sind. Den obigen Anschauungen entsprechend, wird die Verbindung $\text{P}_4\text{S}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$ als Ammoniumsalz der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_2[\text{P}_4\text{S}_3\text{NH}]$ betrachtet, in dem durch intramolekulare Ammoniakabspaltung zwei Amidogruppen durch eine Imidogruppe ersetzt sind. Bei weiterem Erwärmen i. Vak. auf 100° wird erneut Ammoniak entbunden; die Farbe erfährt hierbei eine weitere Vertiefung. Bei dieser Temperatur enthält die Verbindung noch *zwei* Molekeln Ammoniak, entspr. $\text{P}_4\text{S}_3 \cdot 2 \text{NH}_3 = \text{NH}_4[\text{P}_4\text{S}_3\text{NH}_2]$. In dieser Amidoverbindung dürfte eine der ursprünglichen P—S—P-Bindungen des P_4S_3 wieder hergestellt worden sein.

Die Verbindungen $(\text{NH}_4)_2[\text{P}_4\text{S}_3(\text{NH}_2)_2]$ und $(\text{NH}_4)_2[\text{P}_4\text{S}_3\text{NH}]$ sind in flüssigem Ammoniak sehr gut löslich, während die Auflösung von $\text{NH}_4[\text{P}_4\text{S}_3\text{NH}_2]$ etwas längere Zeit erfordert. Wie diesbezügliche Stickstoffanalysen gezeigt haben, wird dabei aus den beiden stickstoffärmeren Verbindungen das ursprüngliche $\text{P}_4\text{S}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$ zurückgewonnen. Sämtliche drei Verbindungen lösen sich in Wasser oder Laugen; allerdings tritt infolge Hydrolyse bald Zersetzung ein. In nichtoxydierenden Säuren sind die Substanzen dagegen vollkommen unlöslich. Mit abnehmendem Ammoniakgehalt werden die Verbindungen weniger hygroskopisch, so daß die Amidoverbindung $\text{NH}_4[\text{P}_4\text{S}_3\text{NH}_2]$ an der Luft weitgehend beständig ist.

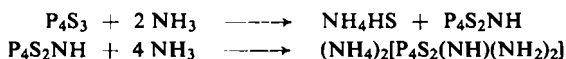
Erwärmt man $\text{NH}_4[\text{P}_4\text{S}_3\text{NH}_2]$ im Hochvakuum auf $150\text{--}180^\circ$, so gehen unter Abspaltung von Ammoniak etwa 60% wieder in das ursprüngliche P_4S_3 über, das infolge seiner Flüchtigkeit absublimiert:



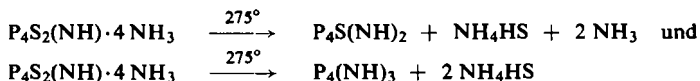
Diese Reaktion zeigt also, daß bei dem überwiegenden Teil der Verbindung in dem angegebenen Temperaturbereich auch die letzte der bei der Umsetzung mit flüssigem Ammoniak gelösten P—S—P-Bindung des P_4S_3 wieder hergestellt wird. Dieser experimentelle Befund beweist außerdem eindeutig, daß in dem bei der Umsetzung von P_4S_3 mit flüssigem Ammoniak erhaltenen Reaktionsprodukt die gleiche Oxydationszahl im Phosphor vorliegen muß wie im P_4S_3 selbst, d. h., daß sich also im Gegensatz zum P_4S_7 hierbei keine Disproportionierung abspielt. Die restlichen 40% des $\text{NH}_4[\text{P}_4\text{S}_3\text{NH}_2]$ zersetzen sich unter gleichzeitiger Abspaltung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff, wobei ein Gemisch von verschiedenen zusammengesetzten Abbauprodukten entsteht. Extrahiert man dieses mit flüssigem Ammoniak, so geht ein Teil mit braunroter Farbe in Lösung, während der dunkelbraune Rückstand sehr schwer löslich ist. Es war bisher nicht möglich, aus dem löslichen Anteil definierte Verbindungen zu isolieren. Der schwerlösliche Rückstand hingegen erweist sich nach nochmaligem Erhitzen auf 180° und anschließendem Extrahieren mit flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur als $\text{P}_4\text{S}_2(\text{NH}) \cdot 4 \text{NH}_3$. Es handelt sich hierbei um den gleichen Verbindungstyp, den man beim Lösen von P_4S_3 in flüssigem Ammoniak

bei -33° erhält, nur mit dem Unterschied, daß nun ein Schwefelatom durch eine NH-Gruppe ersetzt ist, entspr. $(\text{NH}_4)_2[\text{P}_4\text{S}_2(\text{NH})(\text{NH}_2)_2]$. Während in der Diamidoverbindung $(\text{NH}_4)_2[\text{P}_4\text{S}_3(\text{NH}_2)_2]$ eine der ursprünglichen P—S—P-Bindungen des P_4S_3 noch erhalten geblieben ist, ist anzunehmen, daß diese in der Diamidoverbindung $(\text{NH}_4)_2[\text{P}_4\text{S}_2(\text{NH})(\text{NH}_2)_2]$ durch eine P—NH—P-Bindung ersetzt ist. Diesen Austausch von S gegen NH-Gruppen findet man immer wieder bei den Reaktionen der Nichtmetallchalkogenide mit flüssigem Ammoniak, wie z.B. beim $\text{P}_4\text{S}_3(\text{NH})_7$ und $\text{P}_4\text{S}_7(\text{NH})_3$ ¹⁾, in dem sieben bzw. drei S-Atome des P_4S_{10} durch NH-Gruppen ersetzt sind. Auch bei der Umsetzung von As_4S_6 mit flüssigem Ammoniak erfolgt dieser Austausch unter Bildung des tieforangefarbenen Tetraarsen-imido-pentasulfids $\text{As}_4\text{S}_5\text{NH}$ ⁷⁾. Schließlich läßt sich auch im Falle des SiS_2 , das bei Raumtemperatur der vollständigen Ammonolyse zu $\text{Si}(\text{NH})_2$ ⁸⁾ unterliegt, bei -33° die Zwischenstufe $\text{SiS}(\text{NH})$ fassen⁹⁾.

Bei der Bildung von $(\text{NH}_4)_2[\text{P}_4\text{S}_2(\text{NH})(\text{NH}_2)_2]$ handelt es sich also ebenfalls um eine Ammonolyse, wobei intermediär wohl das nicht faßbare Tetraphosphor-imido-disulfid $\text{P}_4\text{S}_2\text{NH}$ auftritt, das dann in flüssigem Ammoniak in die genannte schwerlösliche Ammoniumverbindung übergeht:



Diese ist an der Luft weitgehend beständig und im Gegensatz zur entsprechend zusammengesetzten Trithioverbindung $(\text{NH}_4)_2[\text{P}_4\text{S}_3(\text{NH}_2)_2]$ nicht hygroskopisch. Sie löst sich in Wasser und Laugen unter Hydrolyse, nicht dagegen in nichtoxydierenden Säuren. Im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Trithioverbindungen ist sie in flüssigem Ammoniak unlöslich. Beim Erwärmen im Hochvakuum gibt sie Ammoniak ab, wobei die Analyse der schön orangefarbenen Substanz zeigt, daß bis 180° etwa ein bis zwei NH_3 -Molekeln entbunden werden. Es ist daher wahrscheinlich, daß hierbei Gemische der Verbindungen $\text{P}_4\text{S}_2\text{NH} \cdot 3 \text{NH}_3$, entspr. $(\text{NH}_4)_2[\text{P}_4\text{S}_2(\text{NH})_2]$, und $\text{P}_4\text{S}_2\text{NH} \cdot 2 \text{NH}_3$, entspr. $(\text{NH}_4)[\text{P}_4\text{S}_2(\text{NH})(\text{NH}_2)]$, auftreten. Erhöht man die Temperatur auf 275° , so erfolgt im Hochvakuum unter reichlicher Schwefelwasserstoffentwicklung schließlich ein weitgehender Abbau. Extrahiert man das hierbei auftretende Reaktionsprodukt anschließend mit flüssigem Ammoniak, erhitzt dann wieder im Hochvakuum auf 275° und wiederholt diese Operationen mehrere Male, so gelingt es, den Schwefel im ursprünglichen P_4S_3 sukzessive durch NH-Gruppen zu ersetzen:



Allerdings enthält das unter diesen Bedingungen gewonnene Produkt, wie die analytische Untersuchung ergibt, neben $\text{P}_4(\text{NH})_3$ noch Anteile von $\text{P}_4\text{S}(\text{NH})_2$, die wohl nur bei Anwendung höherer Temperaturen vollständig in $\text{P}_4(\text{NH})_3$ umgewandelt

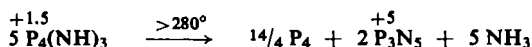
⁷⁾ H. BEHRENS und L. GLASSER, Z. anorg. allg. Chem. **278**, 174 [1955].

⁸⁾ M. BLIX und W. WIRBELAUER, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 4224 [1903].

⁹⁾ Nach unveröffentlichten Versuchen von H. BEHRENS und J. OSTERMEIER, über die in Kürze berichtet werden wird.

werden könnten. Dies ist jedoch deswegen nicht möglich, weil oberhalb von 280°, wie anschließend noch dargelegt wird, bereits ein Zerfall in P_3N_5 einsetzt.

Das intensiv orangefarbene Tetraphosphor-triimid $P_4(NH)_3$ ist im Gegensatz zum P_4S_3 in Schwefelkohlenstoff völlig unlöslich. Beim Kochen mit Laugen erfolgt Zersetzung unter Phosphinentwicklung. Oberhalb von 280°, besonders schnell oberhalb von 400°, wird das Produkt im Hochvakuum vollkommen farblos und geht dabei unter Abgabe von Phosphordampf in Triphosphor-pentanitrid über. Durch diese Reaktion, die nach der Gleichung:



verläuft, war es möglich nachzuweisen, daß auch in der Verbindung $P_4(NH)_3$ der Phosphor die gleiche Oxydationsstufe einnimmt wie beim P_4S_3 , nämlich +1.5. Hiernach müssen 30% des im $P_4(NH)_3$ enthaltenen Phosphors als P_3N_5 auftreten, was auch mit den experimentellen Ergebnissen recht gut übereinstimmt.

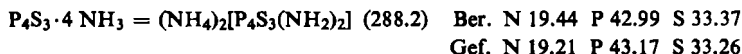
Die Umsetzung von P_4S_3 mit flüssigem Ammoniak oberhalb von -33° verläuft grundsätzlich andersartig. Wie diesbezügliche Versuche ergeben haben, kommt es hierbei zur Lösung sämtlicher P—S—P-Bindungen, was naturgemäß das Entstehen von elementarem Phosphor zur Folge hat. Hierüber, wie auch über die Reaktionen der anderen Nichtmetallsulfide und -selenide mit flüssigem Ammoniak bei 100—120° wird in anderem Zusammenhang berichtet werden.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, FONDS DER CHEMIE, sind wir für die wertvolle Unterstützung unserer Arbeiten zu besonderem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Die Umsetzung von P_4S_3 mit flüssigem Ammoniak

Auf gründlich getrocknetes P_4S_3 , das nach der Vorschrift von A. STOCK¹⁰⁾ durch Zusammenschmelzen der dem Molverhältnis entsprechenden Mengen an Schwefel und rotem Phosphor dargestellt wird, kondensiert man über Natrium destilliertes Ammoniak. Dabei löst sich die Substanz bis auf geringe Anteile, die von Verunreinigungen des Ausgangsproduktes herkommen, je nach Konzentration mit orangeroter bis weinroter Farbe auf. Nach Filtration wird das Ammoniak abgedampft, wobei sich ein braunorangefarbenes Produkt abscheidet, das zur Entfernung noch anhaftenden Lösungsmittels etwa 15 Stdn. bei -35° am Hochvak. behandelt wird. Die Analyse zeigt, daß sich pro Molekel P_4S_3 vier Molekeln Ammoniak angelagert haben.



Die Analyse des Produktes erfolgt in der schon früher¹⁾ beschriebenen Weise.

Bei Raumtemperatur spaltet die Verbindung bereits deutlich Ammoniak ab. Durch Feuchtigkeit tritt unter Schwefelwasserstoffentwicklung sehr bald Zersetzung ein. In Wasser und Laugen löst sich das Produkt unter Hydrolyse, nicht dagegen in nichtoxydierenden Säuren.

Zum Nachweis der Zweiwertigkeit des $[P_4S_3(NH_2)_2]^{2-}$ -Anions wird die Lösung von P_4S_3 in flüssigem Ammoniak mit einer Lösung von $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$ im gleichen Lösungsmittel

¹⁰⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 150 [1910].

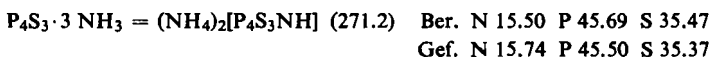
umgesetzt. Da der dabei ausfallende hellbraune Niederschlag NH_3 abgibt und daher etwas schwierig zu analysieren ist, wird eine Verhältnisanalyse zur Bestimmung des Verhältnisses Metall:Phosphor:Schwefel durchgeführt. Dabei ergeben sich folgende Werte:

5.18 ccm $n/10$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	entspr. 0.0089 g Cr
1.8913 g $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24 \text{ MoO}_3$	entspr. 0.0325 g P
0.1766 g BaSO_4	entspr. 0.0243 g S

Cr:P:S = 1.00:6.08:4.38 (theoret. 1.00:6.00:4.50), entspr. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{P}_4\text{S}_3(\text{NH}_2)_2]_3$

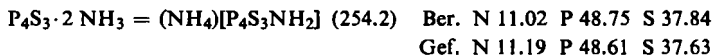
2. Thermische Behandlung von $\text{P}_4\text{S}_3 \cdot 4 \text{NH}_3 = (\text{NH}_4)_2[\text{P}_4\text{S}_3(\text{NH}_2)_2]$

Erwärmt man das bei -35° aus P_4S_3 in flüssigem Ammoniak erhaltene Reaktionsprodukt i. Hochvak. bei Raumtemperatur, so färbt sich die Substanz rötlich, während gleichzeitig Ammoniak abgespalten wird. Nach einigen Stunden kommt dieser Vorgang weitgehend zum Abschluß, und es liegt eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{P}_4\text{S}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$ vor.



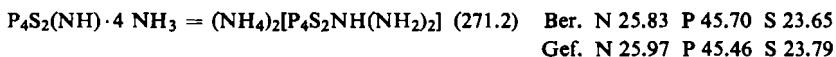
Die braunorangefarbene Verbindung entspricht in ihrem Verhalten der ammoniakreicheren Amidoverbindung, in die sie beim Lösen in flüssigem Ammoniak auch wieder übergeht.

Beim Erhitzen i. Hochvak. auf 100° gibt die Substanz reichlich Ammoniak ab, wobei sie orangefarben wird. Nach etwa 15 Stdn. kommt dieser Vorgang zu einem gewissen Stillstand. Wie die Analyse zeigt, sind nunmehr nur noch zwei Molekeln Ammoniak in der Verbindung enthalten.



Die orangefarbene Verbindung ist an der Luft einigermaßen beständig. In flüssigem Ammoniak löst sie sich, besonders in konzentrierterer Lösung, mit rotbrauner Farbe.

Setzt man $\text{P}_4\text{S}_3 \cdot 2 \text{NH}_3$ Temperaturen oberhalb von 150° — zweckmäßig 180° — aus, so werden unter ausschließlicher Ammoniakabspaltung etwa 60% in das ursprüngliche P_4S_3 zurückgebildet, das bei den angegebenen Bedingungen aus dem Reaktionsgut heraussublimiert. Schmelzpunkt (173°) und chemische Eigenschaften (besonders auch die außerordentlich große Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff) identifizieren es eindeutig als P_4S_3 . Das restliche Produkt zersetzt sich unter gleichzeitiger Abgabe von Ammoniak und Schwefelwasserstoff, wobei eine Reihe verschiedener Abbauprodukte entsteht. Mit Hilfe von flüssigem Ammoniak läßt sich daraus ein Gemisch verschiedener Abbauprodukte extrahieren, das sich jedoch nicht ohne weiteres trennen läßt. Gleichzeitig bleibt ein dunkelbrauner Rückstand ungelöst, der i. Hochvak. wieder auf 180° erhitzt wird. Nach erneutem Extrahieren mit flüssigem Ammoniak — allenfalls sind die Operationen des Erwärmens und Extrahierens nochmals zu wiederholen — entspricht diesem Produkt bei Raumtemperatur auf Grund der Analyse folgende Zusammensetzung:



Erhitzt man $\text{P}_4\text{S}_2(\text{NH}) \cdot 4 \text{NH}_3$ oder auch das durch Umsetzung von P_4S_3 mit flüssigem Ammoniak erhaltene Reaktionsprodukt i. Hochvak. auf 275° , so wird in beiden Fällen reichlich Schwefelwasserstoff entbunden. Man extrahiert anschließend wieder mit flüssigem Ammoniak, wobei es zweckmäßig ist, die Substanz zuvor im Einschlußrohr bei 50 — 60° einen Tag mit dem gleichen Lösungsmittel zu behandeln. Dann wird erneut i. Hochvak. auf 275° erhitzt und die Operationen des Extrahierens und Erwärmens mehrere Male wiederholt. Man erhält so

ein Produkt, dessen Schwefel- und Stickstoffanalysen zeigen, daß bei der Ammonolyse die Stufe des $P_4S(NH)_2$ bereits überschritten ist und dessen Zusammensetzung der Verbindung $P_4(NH)_3$ immer näher kommt. Im günstigsten Falle wurde bisher ein Produkt gewonnen, in dem die beiden Verbindungen $P_4S(NH)_2$ und $P_4(NH)_3$ den gefundenen Analysenwerten zufolge etwa im Verhältnis 1:2 vorliegen.

Gef. P 72.25 S 6.09 N 20.28 entspr. P : N : S = 1.00 : 0.62 : 0.08
 entspr. P : (N + S) = 1.00 : 0.70
 theoret. P : (N + S) = 1.00 : 0.75

Zum Vergleich:

$P_4(NH)_3$ (168.9) P 73.34 S 0.00 N 24.88
 $P_4S(NH)_2$ (186.0) P 66.61 S 17.24 N 15.06

Es ist nicht möglich, die letzten Anteile an Schwefel durch Erhöhung der Temperatur zu beseitigen, da bereits oberhalb von 280° die Bildung von P_3N_5 einsetzt. Immerhin zeigt sich aber, daß die Summe von (N + S) dem theoretischen Wert weitestgehend entspricht.

Beim Erhitzen i. Hochvak. wird das intensiv rotorangefarbene $P_4(NH)_3$ farblos, während gleichzeitig außerhalb der geheizten Zone ein farbloses Produkt kondensiert, das als elementarer weißer Phosphor identifiziert werden kann. Der farblose Rückstand erweist sich auf Grund der Analyse als P_3N_5 .

P_3N_5 (162.9) Ber. N 42.95 P 57.05 Gef. N 42.52 P 56.66

Zur *quantitativen* Untersuchung dieser Disproportionierungsreaktion werden 0.1204 g $P_4(NH)_3$ (entspr. 0.0870 g P) im Quarzrohr etwa 3 Stdn. bei 600° i. Hochvak. behandelt. Die Bestimmung der Phosphormenge im gebildeten P_3N_5 ergibt 0.0245 g P, was 28.16% der als $P_4(NH)_3$ eingesetzten Phosphormenge entspricht (ber. 30.00%).