

HANS FALIUS

Ammonium-amidothiophosphate, die Produkte der Umsetzung von Phosphorsulfidchlorid mit wässriger Ammoniaklösung

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Braunschweig
 (Eingegangen am 1. April 1965)

Durch Umsetzung von Phosphorsulfidchlorid mit wässr. Ammoniaklösung in der Kälte lassen sich Ammonium-diamidothiophosphat, $\text{NH}_4[\text{POS}(\text{NH}_2)_2]$, und Diammonium-amidothiophosphat, $(\text{NH}_4)_2[\text{PO}_2\text{S}(\text{NH}_2)]$, in einfacher Weise darstellen. Die Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen werden mitgeteilt.

Wie schon *Wurtz*¹⁾ fand, reagiert Phosphorsulfidchlorid, PSCl_3 , mit siedender Natronlauge unter Bildung von Natriumthiophosphat. Als Nebenprodukt entsteht durch weitergehende Hydrolyse Natriumphosphat. In gleicher Weise verläuft die Reaktion mit Kalilauge, doch ist das hierbei gebildete tert. Kaliumsalz nicht kristallierbar, so daß die Isolierung der Monothiophosphorsäure leicht nur in Form des prim. Kaliumsalzes erfolgen kann²⁾. Bei Raumtemperatur reagiert Phosphorsulfidchlorid recht träge mit Alkalilaugen, denn das Reaktionsgemisch ist zweiphasig. Die Benutzung eines Emulgators gestattet jedoch, kurze Umsetzungszeiten zu erzielen²⁾.

Ganz anders ist das Verhalten des Phosphorsulfidchlorids gegenüber wässr. Ammoniaklösungen. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind sehr viel größer, und bei Verwendung von hochkonzentrierten Ammoniaklösungen kann die Reaktion bei fehlender Kühlung äußerst heftig ablaufen. Schon dieser Unterschied deutet darauf hin, daß der Reaktionsverlauf ein anderer als bei den Alkalilaugen ist.

Man könnte vermuten, daß das Hauptreaktionsprodukt sei auch bei dieser Umsetzung ein Salz der Monothiophosphorsäure, nämlich das Ammonium-monothiophosphat. Das ist aber nicht der Fall.

Tridot und *Tudo*³⁾ glaubten zwar, auf diesem Wege Ammonium-monothiophosphat dargestellt zu haben, doch hätten sie durch papierchromatographische Überprüfung ihrer Verbindung unschwer feststellen können, daß ihr Ergebnis nicht richtig war. Die Übereinstimmung der von ihnen angegebenen Analysendaten mit der berechneten Zusammensetzung der Verbindung kann nur als zufällig angesehen werden. Deshalb müssen auch die von ihnen aus thermogravimetrischen Untersuchungen gezogenen Schlüsse — Bildung von Ammonium-thiopyrophosphat bei 140° und von Ammonium-metaphosphat bei 273° — in Frage gestellt werden.

DIE EINWIRKUNG VON WÄSSR. AMMONIAKLÖSUNGEN AUF PHOSPHORSULFIDCHLORID

Wird eine wässr. Ammoniaklösung zu Phosphorsulfidchlorid gegeben, dann tritt unter Auflösung des letzteren Umsetzung ein. Die Geschwindigkeit der stark exo-

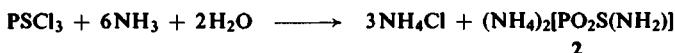
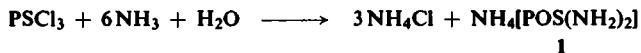
¹⁾ M. A. Wurtz, Ann. Chimie Physique [3] **20**, 473 (1847).

²⁾ F. Fehér und F. Vial, Z. anorg. allg. Chem. **335**, 113 (1965).

³⁾ G. Tridot und J. Tudo, Bull. Soc. chim. France **1960**, 1231.

thermen Reaktion ist der Konzentration des Ammoniaks und der Rührgeschwindigkeit proportional. Wenn für gute Kühlung gesorgt wird — Außenkühlung des Reaktionsgefäßes mit Eis genügt —, ist die Natur der Umsetzungsprodukte stets die gleiche, unabhängig davon, welche Konzentration das Ammoniak hat.

Verwendet wurden folgende NH₃-Konzentrationen: 25-proz., 10*n* und 2*n*. In allen Fällen entstanden außer Ammoniumchlorid zwei Amidothiophosphate nebeneinander, und zwar Ammonium-diamidothiophosphat (1) und Diammonium-amidothiophosphat (2), gebildet nach folgenden Gleichungen:



Diesen Reaktionsablauf haben schon *Gladstone* und *Holmes*⁴⁾ angegeben, doch gelang es ihnen nicht, die primär gebildeten Ammoniumsalze zu isolieren und zu identifizieren. Aus Mangel an geeigneten Analysenmethoden konnten sie nicht erkennen, daß die Lösungen stets eine Mischung beider Salze enthielten. Diese Tatsache tut sich ebenfalls an Hand der von ihnen angeführten Reaktionen der Lösungen mit Metallsalzen kund, wenn auch die mitgeteilten Analysendaten der erhaltenen Salze recht gut mit den für die angenommenen Verbindungen bereinstimmen.

Die Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf in Chloroform gelöstes Phosphorsulfidchlorid haben *Klement* und *Koch*⁵⁾ studiert. Das aus dem entstandenen Phosphorsulfidtriimid durch Hydrolyse mittels Natronlauge von ihnen erhaltene Natrium-diamidothiophosphat, NaPOS(NH₂)₂·4H₂O, war das erste auf rein anorganischem Wege dargestellte Salz der Diamidothiophosphorsäure. Ein entsprechendes Salz der Monamidothiophosphorsäure, das Dinatrium-amidothiophosphat, Na₂PO₂S(NH₂), konnten *Klement* und *Knollmüller*⁶⁾ nur durch Verseifung des Phenylesters der Säure gewinnen.

Es ist zweckmäßig, die ganze Menge des Phosphorsulfidchlorids auf einmal in die gekühlte Ammoniaklösung zu geben. Denn bei umgekehrter Verfahrensweise, besonders bei tropfenweiser Zugabe, läßt es sich trotz guter Kühlung kaum vermeiden, daß die ersten Anteile der konz. Ammoniaklösungen heftig mit der Phosphorverbindung reagieren. Dabei kann die dann warme Mischung für kurze Zeit sauer werden, und die Möglichkeit der Bildung anderer Reaktionsprodukte, wie Thiophosphat und Orthophosphat, ist gegeben. Bei normalem Verlauf der Umsetzung erhält man, wie schon angeführt, stets beide Amidothiophosphate nebeneinander. Ihr Mengenverhältnis hängt jedoch eindeutig von der Konzentration des verwendeten Ammoniaks ab. Je konzentrierter das Ammoniak ist, desto mehr wird von der Diamidoverbindung gebildet. Mit verd. Ammoniak entstand fast nur Monamidothiophosphat.

Die Abscheidung der Salze aus den Lösungen gelang in einfacher Weise durch Zugabe von Äthanol. Als das schwerer lösliche Salz kristallisierte zuerst das Diammonium-amidothiophosphat aus, das sich durch eine einmalige Äthanol-Umfällung von den geringen Mengen des mitausgefallenen zweiten Salzes befreien ließ.

⁴⁾ J. H. Gladstone und J. D. Holmes, J. chem. Soc. [London] 18, 1 (1865).

⁵⁾ R. Klement und O. Koch, Chem. Ber. 87, 333 (1954).

⁶⁾ R. Klement und K. O. Knollmüller, Naturwissenschaften 46, 227 (1959); Chem. Ber. 93, 1088 (1960).

Durch weiteren Zusatz von Äthanol konnte ein Teil des gebildeten Diamidothiophosphats gewonnen werden. Auf Grund seiner Leichtlöslichkeit blieb es jedoch in erheblichem Maße im Filtrat zurück, zusammen mit Ammoniumchlorid. Diese restlichen Mengen ließen sich nicht abscheiden, ohne daß Ammoniumchlorid mit ausfiel. Sämtliche Lösungen und Substanzen kontrollierte man papierchromatographisch.

Der Ersatz der Chloratome im Phosphorsulfidchlorid durch nucleophile Substitution muß als Konkurrenzreaktion der Hydroxid-Ionen und der Ammoniak-Moleküle angesehen werden. Im verd. Ammoniak, wo die Konzentration der letzteren in bezug auf die der Hydroxid-Ionen geringer ist als im konz. Ammoniak, ist dann auch die Bildung der Monamidooverbindung bevorzugt. Die unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit des Phosphorsulfidchlorids bei der Umsetzung mit Ammoniaklösungen und mit Alkalilaugen, in denen zwar die Alkali-Ionen als elektrophiler Partner in Konkurrenz zum Phosphorsulfidchlorid treten, doch die Hydroxidionenkonzentration vergleichsweise viel größer ist, ist ein Zeichen dafür, daß der erste Schritt — in konz. Ammoniak auch der zweite — eine Substitution des Chlors durch Ammoniak ist. Eine dabei intermediär auftretende ungeladene Molekel des Thiophosphorylamidchlorids ist für die negativ geladenen Hydroxid-Ionen ein stärker bevorzugter Partner, als es im anderen Fall ein negativ geladenes Säure-Ion wäre. Selbst in einer Lösung, die 1*n* an Natronlauge und 10*n* an Ammoniak war, wurden die gleichen Verbindungen wie ohne Verwendung von Natronlauge gebildet.

Nur kleine Mengen des Monothiophosphats waren nachzuweisen.

Es stellte sich nun die Frage nach dem Einfluß der Temperatur auf die Art der gebildeten Verbindungen. Da eine Umsetzung ohne Kühlung kein anderes Ergebnis brachte, wurde eine Lösung, die in der üblichen Weise nach Reaktion mit 10*n* NH₃ erhalten wurde, 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die anfangs farblose Lösung färbte sich dabei gelbgrün, es entwichen Schwefelwasserstoff und Ammoniak, und auf der ganzen Länge des Kühlerrohrs setzten sich Ammoniumsulfid und -chlorid ab. Wie die papierchromatographische Untersuchung der Lösung zeigte, lag darin die Hauptmenge des eingesetzten Phosphors in Form von Orthophosphat vor, neben Resten der beiden unveränderten Amidothiophosphate. Außerdem traten noch Spuren eines schwefelhaltigen Phosphats mit kleineren *R_F*-Werten auf, das sich indes nicht identifizieren ließ. Erkennbare Mengen an Monothiophosphat konnten nicht festgestellt werden. Offensichtlich ist durch Umsetzung von Phosphorsulfidchlorid mit währ. Ammoniak kein Ammonium-monothiophosphat erhältlich.

EIGENSCHAFTEN DES AMMONIUM-DIAMIDOTHIOPHOSPHATS

Unter den beschriebenen Darstellungsbedingungen trat das Ammonium-diamidothiophosphat meistens in glänzenden Schuppen auf. Die farblosen, doppelbrechenden Kristalle sind optisch negativ zweiachsig. Das Salz hat die Dichte *d*₂₀ = 1.559 g/ccm. In Wasser ist es sehr leichtlöslich, während es sich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln als unlöslich erwies. Beim Aufbewahren an der Luft entwickelt es unter Reaktion mit der Luftfeuchtigkeit langsam Schwefelwasserstoff.

Gegen Mineralsäuren ist die Verbindung außerordentlich empfindlich. Je nach Konzentration und Temperatur schreitet die Hydrolyse verschieden weit fort. Von dem für die Papierchromatographie verwendeten sauren Fließmittel wird die Substanz zu Monamidothiophosphat hydrolysiert, so daß im sauren Chromatogramm beide Verbindungen den gleichen *R_F*-Wert zeigen. Im Gegensatz dazu steht die bemerkens-

werte Beständigkeit des Anions Laugen gegenüber. Selbst siedende verd. Alkalilaugen rufen kaum eine merkliche Zersetzung hervor. Auf dieser Eigenschaft beruht die Darstellung des Natriumsalzes nach Klement⁵⁾.

Wie alle Thiophosphate wird auch das Diamidothiophosphat von währ. Brom- und Jodlösungen oxydiert. In 0.5*n* H₂SO₄, neutral und hydrogencarbonataalkalisch oxydierte Brom den Schwefel zu Sulfat, wobei 8 val Brom verbraucht wurden. In hydrogencarbonataalkalischer Lösung wurde auch der Stickstoff des Ammonium-Ions oxydiert. Dadurch ergab sich ein Mehrverbrauch an Brom von 3 val (Gesamtverbrauch 11 val). Von Jod verbrauchte die Verbindung in saurer und in anfangs neutraler Lösung erwartungsgemäß nur 2 val. Der oxydierte Schwefel schied sich in elementarer Form ab. In hydrogencarbonataalkalischer Lösung wurden schwankende Werte erhalten, weil die Oxydation zu Sulfat offensichtlich nicht quantitativ verlief. Der Verbrauch lag in der Nähe von 7 val.

Nur wenige Metallsalze geben mit dem Ammonium-diamidothiophosphat einen Niederschlag in währ. Lösung:

Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Mn, Fe ^{II} , Ni, Al, Th:	keine Fällung
Co:	nach Zugabe von NH ₃ grüner Niederschlag, der dann braun wird
Cu ^{II} :	blaßgelber Niederschlag
Pb ^{II} :	weißer Niederschlag
Hg ^{II} :	weißer Niederschlag, der gelb wird
Ag:	weißer Niederschlag, der braun, dann schwarz wird.

EIGENSCHAFTEN DES DIAMMONIUM-AMIDOTHIOPHOSPHATS

Das Diammonium-amidothiophosphat wurde stets in kleinen, nicht charakteristischen, farblosen Kristallen erhalten. Auch dieses Salz ist doppelbrechend, jedoch optisch positiv zweiachsig. Die Dichte ist mit $d_{20} = 1.485$ g/ccm etwas geringer als die des Diamidothiophosphats; in Chloroform bleibt die Substanz in der Schwebew. In Wasser ist die Verbindung leicht löslich, in organischen Lösungsmitteln (s. oben) unlöslich. Eine langsame Zersetzung durch Luftfeuchtigkeit (Entwicklung von Schwefelwasserstoff) konnte auch an diesem Salz beobachtet werden.

Die Beständigkeit des Monamidothiophosphats gegenüber Mineralsäuren ist sehr viel größer als die des Diamidothiophosphats, doch wird es von siedenden Säuren rasch zu Orthophosphat hydrolysiert. Eine verd. währ. Lösung der Monamidothiophosphorsäure, die sich in einfacher Weise aus dem in Wasser aufgeschlämmten Bleisalz durch Umsetzung mit Schwefelwasserstoff gewinnen läßt, ist etwa 2 Tage ohne nennenswerte Hydrolyse haltbar, wenn sie bei Temperaturen um 0° aufbewahrt wird. Im Verlaufe von mehreren Tagen erfolgt dann Hydrolyse zu Monothiophosphorsäure und Orthophosphorsäure. Das Verhalten gegenüber Alkalilaugen gleicht dem des Diamidothiophosphats.

In schon vorher beschriebener Weise wurden Oxydationsversuche mit Brom- und Jodlösungen ausgeführt. In saurer und in anfangs neutraler Lösung wurden die gleichen Ergebnisse erhalten. Dagegen betrug in hydrogencarbonataalkalischer Lösung

der Bromverbrauch, dem Gehalt an zwei Ammoniumgruppen entsprechend, 14 val; der Jodverbrauch schwankte auch hier (um 5 val).

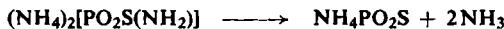
Das Diammonium-amidothiophosphat bewirkt, im Vergleich mit dem Diamidothiophosphat, mit einer größeren Anzahl von Metall-Kationen den Ausfall von schwerlöslichen Salzen aus wäsr. Lösung:

Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Ni, Th:	keine Fällung
Zn, Cd, Al, Pb ^{II} :	weißer Niederschlag
Fe ^{II} , Cu ^{II} :	braungrüner Niederschlag
Co:	blauer Niederschlag
Hg ^{II} :	orange gefarbener Niederschlag
Ag:	sofort schwarze Fällung von Ag ₂ S.

In ihrem Verhalten gegenüber Metall-Kationen gleichen demnach die Amidothiophosphate den Oxophosphaten. Wie bei diesen wird mit zunehmender Ladung des Anions (bez. auf 1 P) die Anzahl der Metalle, mit denen schwerlösliche neutrale Salze gebildet werden, größer. So leiten sich von der Orthophosphorsäure viele schwerlösliche Salze ab, von der phosphorigen Säure weniger und von der hypophosphorigen Säure bzw. der Trimetaphosphorsäure nur sehr wenige bzw. keine.

Beim Erhitzen wird aus dem Diammonium-amidothiophosphat Ammoniak und Schwefelwasserstoff abgespalten. Das dadurch gebildete nicht einheitliche Produkt besteht aus einem schwefelhaltigen Trimetaphosphat, dem noch größere Anteile an auf dem Chromatogramm nicht wandernden Polyphosphaten (z. T. schwefelhaltig) und geringe Anteile an Monothiophosphat beigemengt sind.

Das Diammonium-amidothiophosphat hatten schon *Behrens* und *Huber*⁷⁾ durch Ammonolyse von P₄O₆S₄ erhalten. Sie berichteten nur von wenigen Eigenschaften des Salzes, fanden aber auch die Zersetzung der Verbindung beim Erhitzen. Nach ihren Angaben trat im Vakuum bei 85° eine Abspaltung von Ammoniak nach



ein. Das Erhitzungsprodukt sprachen sie als ein Metaphosphat mit ringförmiger Struktur an, obgleich sie keine entsprechenden experimentellen Befunde angaben.

Kürzlich berichteten *LADWIG* und *THILO*⁸⁾ von der Bildung eines Ammonium-trithiometaphosphats bei der thermischen Zersetzung von [NH₄]PO₂S₂]_x. Auch ihnen gelang bisher die Isolierung und Identifizierung der Verbindung nicht.

Die ausgeführten Versuche lassen es als unwahrscheinlich erscheinen, daß bei einer Temperatur von 85° eine Zersetzung eintritt. Nach der Abspaltung von zwei Moll. Ammoniak müßte der Gewichtsverlust 23.14% betragen. Gefunden wurden nach 1 stdg. Erhitzen im Ölpumpenvakuum (die Werte zeigten eine geringe Streuung): 80° 1%; 100° 5%; 120° 13%; 140° 25%; 160° 29%.

Von dem bei 160° erhaltenen Produkt löste sich nur wenig in Wasser; die anderen waren klar löslich.

Daß neben Ammoniak auch Schwefelwasserstoff abgespalten wird, ließ sich nicht nur am Geruch des abgepumpten Gases erkennen, sondern auch durch Bestimmung des Schwefelgehalts des Erhitzungsprodukts. Das bei 140° erhitzte Salz, das wegen

⁷⁾ *H. Behrens* und *L. Huber*, Chem. Ber. 93, 1137 (1960).

⁸⁾ *G. Ladwig* und *E. Thilo*, Z. anorg. allg. Chem. 335, 126 (1965).

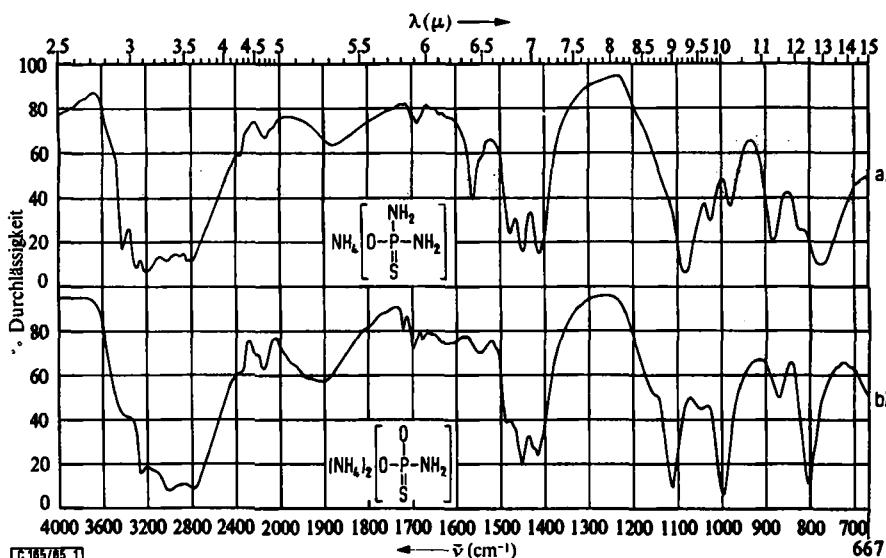
der guten Übereinstimmung mit der theoretisch geforderten Gewichtsabnahme gewählt wurde, hatte $\frac{1}{5}$ seines ursprünglichen Schwefelgehalts verloren.

Die als Thiometaphosphat angesprochene Verbindung hat vermutlich ringförmige Struktur und damit einen dem Trimetaphosphat analogen Bau. Die R_F -Werte im sauren und ammoniakalischen Chromatogramm sind nämlich mit denen des Trimetaphosphats und des Monothiotrimetaphosphats⁹⁾ identisch.

Über weitere Versuche, die das Verhalten der beiden Ammoniumsalze der Amidothiophosphorsäuren beim Erhitzen betreffen, wird an anderer Stelle berichtet werden.

IR-SPEKTREN

IR-Spektren von anorganischen Amidothiophosphaten sind bisher nicht veröffentlicht worden. Die in den abgebildeten Spektren zu erkennende starke Verbreiterung der Absorptionsbanden unterhalb von $1200/\text{cm}$, die den Gerüstschwankungen der Anionen zuzuordnen sind, ist der in den Anionen auftretenden Mesomerie zuzuschreiben. Diese starke Verbreiterung tritt in den Spektren aller bisher vermessenen Phosphate auf. Wegen fehlenden spektroskopischen Materials kann vorerst eine Zuordnung im einzelnen nicht getroffen werden.



IR-Spektren von a) $\text{NH}_4[\text{POS}(\text{NH}_2)_2]$ und b) $(\text{NH}_4)_2[\text{PO}_2\text{S}(\text{NH}_2)]$ (KBr-Preßlinge, Leitz)

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die Gewährung einer Sachbeihilfe zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Hartmann danke ich herzlich für die freundliche Bereitstellung von Institutsmitteln.

⁹⁾ H. Falius, Naturwissenschaften 51, 287 (1964).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Darstellung der Amidothiophosphate

a) Mit 25-proz. Ammoniak: 76.3 g (0.45 Mol) frisch dest., gekühltes $PSCl_3$ wurden in einem Gusse in 400 ccm gekühltes (Eis) 25-proz. Ammoniak gegeben. Kräftiges Rühren sorgte für eine gute Durchmischung der beiden Flüssigkeitsphasen. Die Rührgeschwindigkeit wurde so gewählt, daß die Temperatur der Mischung nur wenig anstieg. Nach kurzer Zeit hatte sich alles $PSCl_3$ gelöst und die Umsetzung war beendet. Das aus der klaren, farblosen Lösung durch Zugabe von 1200 ccm Äthanol (eisgekühlt) abgeschiedene Monamidothiophosphat wurde abfiltriert und mit Äthanol gewaschen. Häufig fiel das Salz schon aus, bevor alles $PSCl_3$ in Lösung gegangen war. In solchem Fall wurde das Salz abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und dem mit Äthanol ausgefällten Anteil der Verbindung zugefügt. — Ausb. des mit Diamidothiophosphat verunreinigten Salzes 14.5 g. Die Abtrennung vom leichter löslichen Diamidothiophosphat konnte durch Wiederauflösen des Salzes in 150 ccm Wasser und Fällen mit 450 ccm Äthanol in der Kälte erreicht werden. Reinausb. 11.0 g (17%) ($NH_4)_2[PO_2S(NH_2)]$.

Aus der vom Monamidothiophosphat befreiten Lösung wurde das $NH_4[POS(NH_2)_2]$ durch weitere Zugabe von 1600 ccm Äthanol gewonnen. Zur vollständigeren Abscheidung blieb das Gemisch über Nacht im Kühlschrank stehen. Dann wurden die Kristalle abfiltriert und mit Äthanol gewaschen. Ausb. 25.0 g (43%).

Der sich noch im Filtrat befindende Teil von $NH_4[POS(NH_2)_2]$ läßt sich auch durch Zusatz größerer Mengen Äthanol nicht gewinnen. Die Mengenverhältnisse der beiden Verbindungen hängen in geringem Maße von den Reaktionsbedingungen ab. Es empfiehlt sich, sämtliche Produkte papierchromatographisch auf Reinheit zu prüfen.

b) Mit 10n NH₃: 76.3 g (0.45 Mol) $PSCl_3$, 300 ccm 25-proz. Ammoniak, 100 ccm Wasser. Umsetzung und Weiterverarbeitung wie unter a) mit gleichen Mengen Äthanol. Ausb. 24.0 g ($NH_4)_2[PO_2S(NH_2)]$ und 11.0 g $NH_4[POS(NH_2)_2]$.

c) Mit 2n NH₃: 4.0 g $PSCl_3$ wurden mit 15 ccm 25-proz. Ammoniak und 85 ccm Wasser in der angegebenen Weise umgesetzt. Das mit 300 ccm Äthanol ausgefällte ($NH_4)_2[PO_2S(NH_2)]$ war rein und brauchte nicht umgefällt zu werden. Weiterer Zusatz von Äthanol zum Filtrat rief keine nennenswerte Fällung mehr hervor, obwohl das Filtrat noch Diamidothiophosphat enthielt. Ausb. 3.1 g.

$NH_4[POS(NH_2)_2]$ (129.1)	Ber. N (NH ₄) 10.85 N (gesamt) 32.54 P 23.99 S 24.83 Gef. N (NH ₄) 10.8 N (gesamt) 32.2 P 24.0 S 24.4 Mol.-Gew. 131 (kryoskop. in Wasser, 0.05n, Annahme vollständiger Dissoziation)
$(NH_4)_2[PO_2S(NH_2)]$ (147.1)	Ber. N (NH ₄) 19.04 N (gesamt) 28.56 P 21.05 S 21.79 Gef. N (NH ₄) 19.0 N (gesamt) 28.9 P 20.7 S 21.7 Mol.-Gew. 158 (kryoskop. in Wasser, 0.05n, Annahme vollständiger Dissoziation)

2. Analysenmethoden

- a) *Stickstoff (gesamt)*: Die Übereinstimmung der Ergebnisse nach drei Methoden war gut.
- a) Destillation und Titration nach vorheriger Totalhydrolyse.
- b) Gravimetrische Bestimmung mit $NaB(C_6H_5)_4$ nach *Kohler*¹⁰⁾ im Anschluß an eine Totalhydrolyse mit der zur Fällung nötigen Menge HCl.

¹⁰⁾ M. Kohler, Z. analyt. Chem. 138, 9 (1953).

γ) Saure Totalhydrolyse, genaue Neutralisation und Titration mit alkohol. Natronlauge gegen Thymolphthalein nach *Leithe*¹¹⁾.

b) *Ammonium-Ion*: Bei der Bestimmung des Ammoniumgehalts mußte besonders darauf geachtet werden, daß während der Analysen keine Hydrolyse auftrat. Die Titrationen nach *Leithe* und die gravimet. Bestimmungen mit $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, die sofort nach dem Lösen der Substanzen in gekühlter, neutraler Lösung ausgeführt wurden, ergaben übereinstimmende Werte. Dagegen waren die durch Destillation mit anschließender Titration erhaltenen Ammoniummengen erwartungsgemäß zu groß. Die gefundenen Werte lagen jedoch nur 1–2% über den berechneten, was die Beständigkeit der Verbindungen gegenüber Alkalilaugen beweist.

c) *Phosphor*: Fällung als $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nach saurer Totalhydrolyse und Bestimmung als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

d) *Schwefel*: Oxydation mit 25-proz. Ammoniak und 30-proz. Wasserstoffperoxid p. a. zu Sulfat, Bestimmung als BaSO_4 . Parallel dazu Oxydation mit 0.1*n* Br_2 in schwefelsaurer Lösung und Rücktitration nach Zugabe von KJ mit 0.1*n* $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

3. Papierchromatographie

Man benutzte die Angaben von *Grunze* und *Thilo*¹²⁾ als Richtlinien und verwendete Schleicher & Schüll-Papier Nr. 2040a, mit Salzsäure gewaschen; Fließmittel nach *Thilo* und *Heinz*¹³⁾. Als Sprühreagenz wurden zwei Lösungen benutzt: 1) 2 g Ammoniummolybdat, 14 ccm 60-proz. Perchlorsäure, 20 ccm 2*n* HCl sowie 180 ccm Wasser und 2) 3-proz. Silber-perchloratlösung, angesäuert mit etwas HClO_4 . Die mit Molybdatlösung besprühten Chromatogramme wurden mit UV-Licht entwickelt.

Der R_F -Wert des Monamidothiophosphats im Chromatogramm mit saurem Fließmittel ist nur wenig größer als der von Pyrophosphat; praktisch sind sie gleich. Diamidothiophosphat wird von dem sauren Fließmittel zu Monamidothiophosphat hydrolysiert. Im Chromatogramm mit ammoniakalischem Fließmittel ist der R_F -Wert des Monamidothiophosphats nur unwesentlich größer als der von Monothioorthophosphat; auch sie sind praktisch gleich. Der R_F -Wert des Diamidothiophosphats ist von gleicher Größe wie der von Phosphit.

Das papierchromatographische Verhalten von $\text{NH}_4[\text{POS}(\text{NH}_2)_2]$ wurde mit dem von $\text{Na}[\text{POS}(\text{NH}_2)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ¹⁵⁾ verglichen. Sowohl mit den oben angegebenen Fließmitteln als auch mit dem System von *Biberacher*¹⁴⁾, das bei der absteigenden Methode bessere Trennungen gewährleistet, wurde Identität festgestellt. Die mit der letzteren Lösung erhaltenen R_F -Werte waren für $\text{NH}_4[\text{POS}(\text{NH}_2)_2]$ 0.64 und für $(\text{NH}_4)_2[\text{PO}_2\text{S}(\text{NH}_2)]$ 0.51 (vgl. I. c.⁶⁾).

4. Debye-Scherrer-Aufnahmen

Auf Grund der niedrigen Symmetrie im Kristallbau der Verbindungen erbrachte die röntgenographische Untersuchung sehr linienreiche Aufnahmen. Verwendet wurde Cu-K α -Strahlung, Ni-gefiltert. In der Tabelle sind die Linienabstände gleicher Interferenzen in mm (= 2 ϑ in Grad) und die geschätzten relativen Intensitäten mit sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, d = diffus angegeben:

11) *W. Leithe*, Z. analyt. Chem. 184, 342 (1961).

12) *H. Grunze* und *E. Thilo*, Papierchromatographie der kondensierten Phosphate, S.-B. dtsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Math. allg. Naturwiss. 5, (1953).

13) *E. Thilo* und *D. Heinz*, Z. anorg. allg. Chem. 281, 303 (1955).

14) *G. Biberacher*, Z. anorg. allg. Chem. 285, 86 (1956).

$NH_4[POS(NH_2)_2]$

17.7 sst	33.6 m	48.0 m	59.8 s
19.5 ss	36.0 st	50.0 m	60.9 ss
21.7 sst	37.8 s	52.0 m	62.1 s
22.7 st	40.1 m	53.2 ss	63.8 s
25.9 s, d	41.8 s	54.3 s	67.5 s
28.7 st	43.2 ss	55.2 s	68.8 s
30.2 st	44.4 m	57.0 s	70.2 s
32.6 ss	46.4 m	58.3 s	71.5 m

 $(NH_4)_2[PO_2S(NH_2)_2]$

12.6 ss	29.8 m	43.5 m	58.7 ss
14.2 ss	30.7 m	45.5 s, d	60.5 s
15.8 st	32.1 s	49.3 m	62.3 s
17.2 st	33.8 m	51.1 s	65.1 s
19.0 st	35.0 m	52.4 s	67.9 s
21.2 st	37.4 st	53.6 ss	69.2 s
25.6 st	39.3 ss	54.7 m	70.4 s
27.3 sst	40.5 ss	56.1 s	72.2 s
28.4 s	41.9 s	57.7 s	73.5 s
			76.4 s

[165/65]