

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

³¹P-KERNRESONANZUNTERSUCHUNGEN VON P₄S₉ UND P₄S₁₀

R. Thamm^a; G. Heckmann^a; E. Fluck^a

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Stuttgart 80

To cite this Article Thamm, R. , Heckmann, G. and Fluck, E.(1982) ³¹P-KERNRESONANZUNTERSUCHUNGEN VON P₄S₉ UND P₄S₁₀, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 12: 3, 319 — 324

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648208078965

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648208078965>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

³¹P-KERNRESONANZUNTERSUCHUNGEN VON P₄S₉ UND P₄S₁₀

R. THAMM, G. HECKMANN und E. FLUCK

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55,
D-7000 Stuttgart 80*

(Received October 30, 1981)

The preparation of P₄S₉ from P₄S₃ and sulfur in decalin is described. The ³¹P nmr spectra of P₄S₉ and P₄S₁₀ are presented and discussed.

Die Darstellung von P₄S₉ aus P₄S₃ und Schwefel in Dekalin wird beschrieben. Die ³¹P-NMR-Spektren von P₄S₉ und P₄S₁₀ sind angegeben und interpretiert.

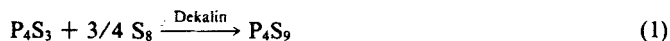
In Fortführung unserer Versuche, die ³¹P-NMR-Spektren der bekannten Phosphorsulfide mittels der FT-Technik aufzunehmen, untersuchten wir nach den von uns kürzlich beschriebenen ³¹P-Kernresonanzspektren des P₄S₇¹ erneut die ³¹P-Kernresonanz von P₄S₉ und P₄S₁₀².

E. R. Andrew und V. T. Wynn² berichteten 1966 über die ³¹P-Festkörper-Kernresonanz des P₄S₁₀, 1967 über die des P₄S₉.³

M. Meisel und H. Grunze⁴ erhielten 1969 ein neues Phosphorsulfid der ungefähren Zusammensetzung P₄S₉ durch Umsetzung von PSCl₃ mit Wasser im Bombenrohr. Die gleichen Autoren beschrieben wenig später weitere Darstellungsmethoden einer P₄S₉-Phase.⁵

A SYNTHESE UND MASSENSPEKTRUM VON P₄S₉

In Analogie zu der von uns gewählten Methode zur Darstellung von P₄S₇¹ erhält man bei der Umsetzung von P₄S₃ und Schwefel in siedendem Dekalin nach Gl. (1) ein hellgelbes, kristallines Produkt der Zusammensetzung P₄S₉.



Massenspektroskopische Untersuchungen (vgl. auch 1,6,7) der erhaltenen Substanz zeigten, daß neben P₄S₉ auch P₄S₁₀ vorliegt. Das 20 eV-Massenspektrum registriert als Basispeak den Molpeak von P₄S₉ bei m/e 412 (P₄S₉⁺, 100%), das Signal des Molekülions von P₄S₁₀ bei m/e 444 (P₄S₁₀⁺, 6.1%, bezogen auf den Basispeak), ein bemerkenswert intensives Signal für P₄S₇⁺ bei m/e 348 (64%) und einen weiteren intensiven Peak für P₃S₄⁺ bei m/e 221 (89%)—Einzeldata s. experimenteller Teil, Tabelle II. Im ³¹P-NMR-Spektrum des in CS₂ gelösten P₄S₉-Produkts lassen sich deutlich die beiden P₄S₇-Resonanzen,¹ das P₄S₁₀-Resonanzsignal sowie das erwartete A₃B-Spektrum des P₄S₉ erkennen. Aus den Signalintensitäten ergab sich bei der vermessenen Probe, daß neben P₄S₉ (62 Mol-%) ein Gehalt von 26 Mol-% P₄S₇ und von 12 Mol-% P₄S₁₀ vorlag.

Die unterschiedlichen Löslichkeitseigenschaften von P_4S_7 , P_4S_9 und P_4S_{10} in CS_2 ^{5,8} gestatten natürlich einerseits keine Aussage über die prozentuale Zusammensetzung des kristallinen P_4S_9 -Produkts hinsichtlich der eben genannten Beimengungen von P_4S_7 und P_4S_{10} , andererseits erlauben sie entsprechend der jeweiligen Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff, das Produkt in eine leichter lösliche und eine schwerer lösliche Fraktion aufzutrennen. In dem Produkt, das aus der in CS_2 leichter löslichen Fraktion gewonnen wird, sind ausweislich des ^{31}P -NMR-Spektrums P_4S_9 und P_4S_{10} angereichert. Intensitätsvergleiche einer Probe ergaben mit 68 Mol-% P_4S_9 und 24 Mol-% P_4S_{10} eine deutliche Zunahme, und mit 8 Mol-% P_4S_7 eine beträchtliche Abnahme im Vergleich zu der oben beschriebenen Probe. Die veränderte prozentuale Zusammensetzung führt auch zu Intensitätsänderungen der charakteristischen Peaks im 20 eV-Massenspektrum: m/e 444 ($P_4S_{10}^+$, 12%), 412 ($P_4S_9^+$, 90), 348 ($P_4S_7^+$, 38), 221 ($P_3S_4^+$, 100, Basispeak); zusätzliches intensives Signal bei m/e 222 ($P_4S_7^+$, 76).

Das Produkt aus der in CS_2 schwerer löslichen Fraktion enthält gemäß den Signalintensitäten im ^{31}P -NMR-Spektrum 56 Mol-% P_4S_9 , 11 Mol-% P_4S_{10} und 33 Mol-% P_4S_7 (20 eV-Massenspektrum: m/e 444 ($P_4S_{10}^+$, 5.4%), 412 ($P_4S_9^+$, 100, Basispeak), 348 ($P_4S_7^+$, 79), 222 ($P_2S_5^+$, 40), 221 ($P_3S_4^+$, 98).

Der Versuch P_4S_9 aus P_4S_7 ¹ und Schwefel in siedendem Dekalin herzustellen scheiterte, P_4S_7 wird nahezu unverändert zurückgewonnen. Das durch Reaktion (Entschwefelung) von P_4S_{10} mit Triphenylphosphan in CS_2 ⁵ isolierbare Produkt enthält neben P_4S_9 erhebliche Mengen P_4S_7 . Weitere Versuche zur Reindarstellung von P_4S_9 wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

B ISOLIERUNG UND MASSENSPEKTRUM VON P_4S_{10}

Die ^{31}P -Kernresonanzspektren aus CS_2 umkristallisierter, verschiedener Handelsprodukte von P_4S_{10} führten zu einem überraschenden Ergebnis. In allen Fällen enthielten die in CS_2 vermessenen Proben entsprechend den Signalintensitäten nahezu konstant 70 Mol-% P_4S_9 und 30 Mol-% P_4S_{10} . Im 20 eV-Massenspektrum tritt als Basispeak der Molpeak von P_4S_9 (m/e 412, $P_4S_9^+$, 100%) auf, weitere intensive Signale sind bei m/e 444 ($P_4S_{10}^+$, 26), 348 ($P_4S_7^+$, 30), 222 ($P_2S_5^+$, 90) sowie bei m/e 221 ($P_3S_4^+$, 83) zu beobachten—Einzeldaten s. experimenteller Teil, Tabelle II.

Annähernd identische Resultate werden bei der Auswertung der ^{31}P -NMR-Spektren (65–72 Mol-% P_4S_9 , 28–35 Mol-% P_4S_{10}) und aus MS-Spektren von P_4S_{10} -Proben verschiedener Hersteller erzielt, die nicht aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert waren. Massenspektrometrische Untersuchungen erbrachten den Nachweis, daß die technischen P_4S_{10} -Produkte Schwefel enthalten.

Im Vergleich zu den P-Sulfiden ist molekularer Schwefel erheblich leichter flüchtig, so daß bei niederen Temperaturen primär das S_8 -Molekülion im Massenspektrum bei m/e 256 (S_8^+ , 100%, Basispeak) einschließlich dessen Fragmentierung registriert wird. Die erhaltenen Meßdaten belegen, daß die handelsüblichen Tetraphosphordekasulfid-Produkte ein Gemenge aus P_4S_{10} , P_4S_9 und S_8 darstellen.

Wird zuvor durch Umkristallisieren aus CS_2 gereinigtes, handelsübliches P_4S_{10} wiederholt mit Schwefelkohlenstoff im Soxhlet-Extraktor behandelt, erhält man eine leichter und eine schwerer lösliche Fraktion, wenn die Extraktion unterbrochen wird, sobald die Farbe der CS_2 -Lösung von gelb in nahezu farblos übergeht. Die schwerer lösliche Fraktion bzw. der Rückstand der Extraktion enthält entsprechend der ^{31}P -Kernresonanz wiederum 70 Mol-% P_4S_9 und 30 Mol-% P_4S_{10} . Das angefertigte Massenspektrum ist mit dem des oben beschriebenen, aus CS_2 umkristallisierten P_4S_{10} -Produkts vergleichbar.

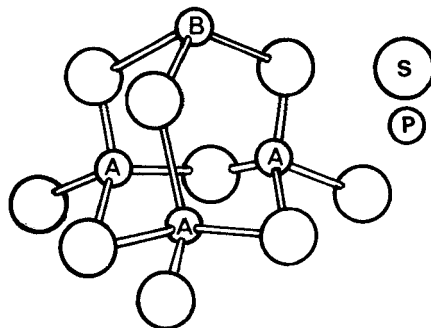


ABBILDUNG 1 Das P₄S₉-Molekül mit den chemischen Verschiebungen $\delta_A = 63.6$ ppm, $\delta_B = 57.9$ ppm und der Kopplungskonstante $J_{AB} = 96.6$ Hz der vier ³¹P-Kerne (NMR-Spektrentyp A₃B).

Das aus dem Eluat isolierte Produkt zeigt im 70 eV-Massenspektrum bei niedriger Verdampfungstemperatur den S₈-Molekülpeak bei m/e 256 (S₈⁺, 100%). Aus diesem Produkt gewinnt man reines P₄S₁₀ durch Auswaschen der Schwefel-Anteile mittels CS₂. Das ³¹P-NMR-Spektrum der erhaltenen gelben, kristallinen Substanz besteht aus einer Resonanzlinie, die von P₄S₁₀ herrührt. Im 20 eV-Massenspektrum sind signifikante Intensitätsänderungen der charakteristischen Peaks zu beobachten: m/e 444 (P₄S₁₀⁺, 100%, Basispeak), 412 (P₄S₉⁺, 44), 348 (P₄S₇⁺, 9.0), 222 (P₂S₅⁺, 98), 221 (P₃S₄⁺, 59).

Die Ergebnisse sind Hinweise dafür, daß die Löslichkeit von P₄S₁₀ in CS₂ größer ist als die des P₄S₉ (vgl. 5).

C ³¹P-NMR-SPEKTREN VON P₄S₉ UND P₄S₁₀

Das ³¹P-NMR-Spektrum einer Mischung aus 70 Mol-% Tetraphosphornonasulfid (siehe Abbildung 1) und 30 Mol-% Tetraphosphordecasulfid (aus Abbildung 1 ergibt sich durch Anbringen eines Schwefelatoms an das mit "B" bezeichnete Phosphoratom das P₄S₁₀-Molekül, vgl. Ref. 3) besteht aus 15 Linien unterschiedlicher Intensität. Die intensivste Resonanz dieses Spektrums bei 56.8 ppm kann—wie auch der Vergleich mit dem Einlinienspektrum der unter Abschnitt B erwähnten P₄S₁₀-Lösung zeigt—dem P₄S₁₀-Molekül zugeordnet werden, das auf Grund seiner Struktur lediglich ein Singulett im NMR-Spektrum erwarten läßt. Die verbleibenden 14 Linien entsprechen dem Habitus eines A₃B-Spektrums (Bezeichnung siehe Abbildung 1), wobei die 2 Kombinationslinien der 16 Resonanzen des A₃B-Spektrentyps aus Intensitätsgründen nicht nachgewiesen werden konnten. Damit ist das NMR-Spektrum des P₄S₉-Moleküls in Einklang mit der von Meisel und Grunze^{4,5} vorgeschlagenen Struktur, die durch Röntgenstrukturanalyse von Hilmer⁹ bestätigt wurde.

Zur Auswertung des in Tabelle I angegebenen gemessenen NMR-Spektrums des P₄S₉-Moleküls wurden zunächst die zwei zusammenfallenden ab-Subspektren des A₃B-Systems identifiziert (in Tabelle I Linien Nr. 3 und Nr. 5 sowie Nr. 8 und Nr. 13) und ausgewertet.¹⁰ Mit den so erhaltenen Spektrenparametern und den gemessenen Linienlagen lieferten Simulationsprogramme die in Tabelle I aufgeführten berechneten Linienlagen $\Delta\nu$, die um $\leq \pm 0.3$ Hz von den experimentell ermittelten $\Delta\nu$ -Werten abweichen. Die berechneten Intensitäten (siehe Tabelle I) unterscheiden sich maximal um 10% von den gemessenen. Die so ermittelten chemischen Ver-

TABELLE I

Gemessene und berechnete Linienlagen $\Delta\nu$ im ^{31}P -NMR-Spektrum von Tetraphosphornonasulfid bei tieferem Feld relativ zur 85%-igen wäßrigen H_3PO_4 . Meßfrequenz 36.436 MHz.

Linie Nr.	$\Delta\nu/\text{Hz}$ berechnet	$\Delta\nu/\text{Hz}$ gemessen	Intensität berechnet
1	1942.9	1943.2	54
2	2001.7	2001.4	66
3	2050.3	2050.3	216
4	2075.0	2074.8	93
5	2146.9	2146.9	530
6	2209.5	2209.6	538
7	2276.5	2276.2	908
8	2280.3	2280.2	530
9	2286.1	2286.1	1000
10	2291.1	2290.9	693
11	2349.9	2349.8	427
12	2359.5	2359.3	489
13	2376.9	2376.9	216
14	2410.9	2411.0	209

schiebungen δ_A und δ_B sowie die Kopplungskonstante J_{AB} des P_4S_9 -Moleküls sind in Abbildung 1 zusammengestellt. Für das Verhältnis von J_{AB} zu der Differenz der chemischen Verschiebungen in Hertz $\nu_A = 2318.0$ Hz und $\nu_B = 2109.2$ Hz ergibt sich ein Wert von 0.463.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die ^{31}P -NMR-Spektren der P_4S_9 - und P_4S_{10} -Lösungen wurden mit einem HFX-90 NMR-Spektrometer der Firma Bruker Physik AG, Karlsruhe, bei 25 °C mit einer Meßfrequenz von 36.436 MHz im PFT-Mode aufgenommen. Die Zahl der akkumulierten scans betrug jeweils ca. 100 000. Für die Fourier-NMR-Messungen wurde den gesättigten Lösungen stets 20% Hexadeuterobenzol zugegeben. Externer Standard war 85%-ige wäßrige Orthophosphorsäure, wobei chemische Verschiebungen nach tieferem Feld mit positivem Vorzeichen versehen sind. Für die Spektrensimulation wurden die Programme NMRCAL und ITRCAL der Firma Nicolet eingesetzt.

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit dem Massenspektrometer 711 der Fa. Varian-MAT, Bremen, bei variabler Ionisierungsenergie (20 eV und 70 eV) und Auflösung 1000, Direkteinlaß-Temperatur 155–175 °C, Quellen-Temperatur 190–195 °C.

Alle Umsetzungen und Arbeitsgänge wurden in Inertgas-Atmosphäre (N_2) und unter Verwendung absoluter Lösungsmittel durchgeführt.

P_4S_3 : Zur Darstellung von Tetraphosphornonasulfid, P_4S_9 , wurde Phosphoresquisulfid (pract.) der Fa. Fluka AG, Buchs/Schweiz, welches zuvor zur Reinigung aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert wurde, eingesetzt (vgl. Ref. 1).

P_4S_9 : In einem 250 ml-Zweihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler werden 2.75 g (12.5 mmol) P_4S_3 und 2.40 g (9.36 mmol) S_8 in 100 ml Dekalin gelöst. Die resultierende hellgelbe Lösung wird unter Rühren zum Sieden erhitzt. Die sich nach Siedebeginn ausscheidenden gelben Kristalle lösen sich bei weiterem Erhitzen unter Rückfluß innerhalb 0.5 h fast vollständig auf. Nach 3stündigem Sieden unter Rückfluß wird zur Abtrennung eines an der Kolbenwandung haftenden, rotbraunen Festkörpers die gelbe Lösung heiß dekantiert. Beim Abkühlen der Lösung bildet sich ein hellgelber Niederschlag, der durch Filtration über eine G-4-Glasfritte abgetrennt wird. Die Festsubstanz wird mit Petrolether gewaschen, im Vakuum getrocknet und aus CS_2 umkristallisiert, wobei nach Einengen der Lösung teils stäbchenförmige, zu Büscheln vereinigte, gelbe Kristalle erhalten werden. Zur restlosen Entfernung des Schwefelkohlenstoffs werden die Kristalle fein zerrieben und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 4.1 g (79.6% d. Th.) hellgelbes, feinkristallines P_4S_9 , das Verunreinigungen von P_4S_7 und P_4S_{10} enthält (vgl. Abschnitt A). Analyse. P_4S_9 (412.47). Ber. P, 30.04, S, 69.96. Gef. P, 30.46, S, 69.90. MS: s. Tabelle II. ^{31}P -NMR: vgl. Abschnitt C.

TABELLE II
Massenspektren der P₄S₉- und P₄S₁₀-Produkte

m/e	Fragment	P ₄ S ₉		Extraktionsgut				P ₄ S ₁₀		Extraktionsgut			
		umkrist./CS ₂		I		II		umkrist./CS ₂		I		II	
		70 eV	20 eV	70 eV	20 eV	70 eV	20 eV	70 eV	20 eV	70 eV	20 eV	70 eV	20 eV
444	P ₄ S ₁₀ ⁺	1.8	6.1	12	2.1	5.4	12	26	41	100	20	45	45
412	P ₄ S ₉ ⁺	32	100	36	90	100	57	100	18	44	47	100	100
380	P ₄ S ₈ ⁺	5.5	15	16	16	5.9	18	6.6	13	33	7.1	19	19
348	P ₄ S ₇ ⁺	23	64	19	38	26	79	15	4.0	9.0	11	25	25
318	P ₄ S ₆ ⁺	—	—	—	—	—	—	—	3.0	8.3	—	—	—
317	P ₃ S ₇ ⁺	1.6	2.5	2.1	4.7	1.5	2.5	3.0	6.1	4.2	3.4	7.1	7.1
316	P ₄ S ₆ ⁺	2.4	3.4	2.6	3.7	3.5	8.9	1.0	1.6	—	—	1.2	1.2
286	P ₂ S ₇ ⁺	—	1.8	—	2.7	—	1.4	—	1.3	2.3	4.8	1.5	1.5
285	P ₃ S ₆ ⁺	11	17	15	26	11	17	16	30	8.8	14	31	31
284	P ₄ S ₅ ⁺	1.7	1.9	—	—	1.8	2.8	—	—	—	—	—	—
254	P ₃ S ₆ ⁺	—	1.2	1.1	1.6	—	1.9	1.7	3.8	12	28	1.7	3.0
253	P ₃ S ₅ ⁺	10	11	9.4	13	11	14	8.3	11	7.1	7.0	8.2	10
222	P ₂ S ₇ ⁺	29	37	43	76	26	40	46	90	52	33	58	58
221	P ₃ S ₄ ⁺	68	89	63	100	76	98	45	83	35	59	40	67
190	P ₂ S ₄ ⁺	11	14	13	22	9.4	9.1	13	24	16	20	11	14
189	P ₃ S ₃ ⁺	10	1.9	9.3	5.7	11	—	6.8	6.1	5.2	1.2	6.4	1.4
158	P ₂ S ₃ ⁺	15	11	23	20	15	7.4	22	29	25	16	9.1	9.1
157	P ₃ S ₂ ⁺	4.7	—	4.1	1.1	5.3	—	3.0	—	2.1	—	2.5	—
127	PS ₇ ⁺	6.9	1.7	10	3.9	7.3	1.2	11	5.8	15	6.5	11	2.5
126	P ₂ S ₂ ⁺	11	2.4	11	4.9	11	3.2	11	4.5	11	1.9	11	1.5
95	PS ₅ ⁺	10	—	10	1.2	9.3	—	10	1.1	14	1.2	11	—
94	P ₂ S ₁ ⁺	2.0	—	—	—	2.1	—	1.6	—	1.4	—	1.8	—
63	PS ⁺	100	2.5	100	20	100	1.7	100	16	100	12	100	7.0

Extraktion:

4.0 g des vorerwähnten aus CS₂ umkristallisierten P₄S₉ werden im Soxhlet mit 130 ml CS₂ extrahiert. Die Extraktionsflüssigkeit ist anfangs eine intensiv gelbe Lösung. Die Extraktion wird unterbrochen, sobald die Farbe der CS₂-Lösung nach hellgelb wechselt. Nach Einengen der Lösung und oben beschriebener Aufarbeitung gewinnt man 1.78 g eines gelbes Feststoffs (Extraktionsgut I, in CS₂ leichter lösliche Fraktion). Der Rückstand in der Soxhlet-Hülse wird ebenfalls mit 130 ml CS₂ extrahiert. Aus dem hellgelben Eluat wird nach üblicher Aufarbeitung 1.61 g einer hellgelben Festschubstanz erhalten (Extraktionsgut II, in CS₂ schwerer lösliche Fraktion).

Extraktionsgut I: MS, s. Tabelle II. ³¹P-NMR, vgl. Abschnitt C. Verunreinigungen, P₄S₇ (Abnahme) und P₄S₁₀ (Zunahme), vgl. Abschnitt A.

Extraktionsgut II: MS, s. Tabelle II. ³¹P-NMR, vgl. Abschnitt C. Verunreinigungen, P₄S₇ (Zunahme) und P₄S₁₀ (Abnahme), vgl. Abschnitt A.

P₄S₁₀: Für unsere Untersuchungen wurden P₄S₁₀-Handelsprodukte verschiedener Hersteller eingesetzt, die zuvor zur Reinigung aus CS₂ umkristallisiert wurden. Analyse. P₄S₁₀ (444.54). Ber. P, 27.87, S, 72.13. Gef. P, 27.86, S, 71.77. MS: s. Tabelle II. 70 eV, Direkteinlaß-Temperatur 95 °C, Quellen-Temperatur 160 °C—m/e 256 (S₈⁺, 100%, Molpeak), 224 (S₇⁺, 5.2), 192 (S₆⁺, 36), 160 (S₅⁺, 68), 128 (S₄⁺, 65), 96 (S₃⁺, 18), 64 (S₂⁺, 82), 34 (H₂S⁺, 58), 32 (S⁺, 23). ³¹P-NMR: vgl. Abschnitt C. Verunreinigungen: P₄S₉, S₈, vgl. Abschnitt B.

Extraktion:

Im Soxhlet-Extraktor werden 8.7 g aus CS₂ umkristallisiertes handelsübliches P₄S₁₀ mit 200 ml CS₂ behandelt. Wechselt die Farbe der Extraktionsflüssigkeit von gelb nach hellgelb bis nahezu farblos, wird die Extraktion unterbrochen. Nach Einengen der CS₂-Lösung werden die gewonnenen gelben Kristalle pulverisiert, getrocknet und mit Schwefelkohlenstoff zur Entfernung des Schwefels gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum bleiben 4.1 g reines P₄S₁₀ zurück (Extraktionsgut I, in CS₂ leichter lösliche Fraktion). Der verbleibende Extraktionsrückstand wird mit 200 ml CS₂ extrahiert bis das Produkt praktisch vollständig in Lösung gegangen ist. Die Lösung wird eingengt. Die abgeschiedenen hellgelben Kristalle werden fein verrieben und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 3.0 g hellgelbe Festschubstanz (Extraktionsgut II, in CS₂ schwerer lösliche Fraktion). Extraktionsgut I: MS, s. Tabelle II. ³¹P-NMR, vgl. Abschnitt C. Verunreinigungen wurden nicht gefunden, vgl. Abschnitt B. Extraktionsgut II: MS, s. Tabelle II. ³¹P-NMR, vgl. Abschnitt C. Verunreinigungen, P₄S₉, vgl. Abschnitt B.

DANK

Herrn Dr. W. Rozdzinski danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

LITERATUR

1. R. Thamm, G. Heckmann und E. Fluck, *Phosphorus and Sulfur*, im Druck.
2. E. R. Andrew, W. Vennart, G. Bonnard, R. M. Croiset, M. Demarcq und E. Mathieu, *Chemical Physics Letters*, **43**, 317 (1976).
3. E. R. Andrew und V. T. Wynn, *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A* **291**, 257 (1966).
4. M. Meisel und H. Grunze, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **366**, 152 (1969).
5. M. Meisel und H. Grunze, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **373**, 265 (1970).
6. G. J. Penney und G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. (A)*, **1971**, 243.
7. D. W. Muenow und J. L. Margrave, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 89 (1972).
8. Vgl. 3, S. 227, 234, 238.
9. W. Hilmer, *Acta Cryst.*, **B25**, 1229 (1969).
10. R. J. Abraham, *The Analysis of High Resolution NMR Spectra*, Elsevier Publishing Company, New York, S. 237 (1971).