

Gemisch wurde daraufhin in eine Porzellanschale ausgegossen. Nach dem Abkühlen stellte dieses eine dunkle feste, asphaltähnliche Masse dar. Es zeigte sich, daß sich diese Masse weder in Benzol, noch in Toluol, noch in Tetrachlorkohlenstoff löst, daß sie aber in Methylalkohol, Aceton und Chloroform löslich ist. Es gelang aber nicht, aus der Lösung einen einheitlichen kristallisierten Stoff zu gewinnen.

#### 6) Adamsit-Diphenylamin.

Das Diagramm (Abbild. 3) besteht aus einem Ast, der die Schmelzpunkte der Komponenten verbindet. Die Krystallisation des Diphenylamins ist in allen untersuchten Gemischen zu beobachten. Aus dem Diagramm ersieht man, daß die kristallisierten Komponenten nur mechanische Gebilde bilden.

#### 7) Adamsit-Chloracetophenon.

Die geschmolzenen Gemische sind in frischem Zustand von gelblicher Farbe und scheiden gelbliche Krystalle (Adamsit) aus. Bei wiederholtem Erwärmen färben sich die Gemische allmählich dunkelgrün. Das Zustandsdiagramm (Abbild. 3) besteht aus zwei Ästen, die sich im eutektischen Punkte bei 10 Mol.-% Adamsit und 50° schneiden. Die eutektische Krystallisation wurde im Intervall von 0—60 Mol.-% Adamsit beobachtet. Aus dem Zustandsdiagramm ersieht man, daß Adamsit mit Chloracetophenon keine chemische Verbindung eingeht.

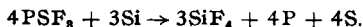
### 131. Willy Lange und Konstantin Askitopoulos: Zur Kenntnis des Phosphorsulfotrifluorids $\text{PSF}_3$ und über ein Salz der Thiodifluor-phosphorsäure $\text{H}[\text{PSF}_2\text{O}]$ .

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 8. März 1938.)

Das Phosphorsulfotrifluorid wurde zuerst von T. E. Thorpe und J. W. Rodger<sup>1)</sup> dargestellt und eingehend untersucht. Die Untersuchungsergebnisse dieser Autoren lassen sich kurz in folgendem zusammenfassen.

Das Fluorid ist ein farbloses Gas von sehr unangenehmem Geruch. Es entzündet sich an der Luft von selbst, wobei es in Phosphor-pentafluorid, Phosphor-pentoxyd und Schwefeldioxyd übergeht. Wird das Gas mit einer größeren Menge Luft gemischt, so findet diese Oxydation explosionsartig statt, begleitet von einer hellen Lichterscheinung. Die Verbindung läßt sich durch Druck verflüssigen. Beim Erhitzen in Glasgefäßen überziehen sich die Wände mit einem gelben Beschlag, der aus den Elementen Phosphor und Schwefel besteht und der nach Thorpe aus der Reaktion zwischen Gas und Glas hervorgegangen ist nach



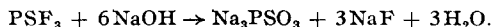
Das Sulfofluorid vereinigt sich mit gasförmigem Ammoniak unter Wärmeentwicklung zu Verbindungen, in denen Fluoratome durch  $\text{NH}_2$ -Gruppen

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. London 53, 766 [1888]; 55, 306 [1889].

ersetzt sind, beispielsweise zu  $P(NH_2)_2SF$ . Beim Schütteln des Gases mit Wasser wird es langsam aufgenommen, wobei es nach den Angaben Thorpes gemäß der Gleichung



eine vollständige Hydrolyse erleidet. Etwas schneller wird das Sulfofluorid von Alkalilaugen absorbiert, wobei die Hydrolyse dann unter Bildung von Thiophosphat nach folgendem Schema verlaufen soll:



Bei gewöhnlicher Temperatur zeigt das Sulfofluorid keine merkliche Einwirkung auf Quecksilber, wie es auch Glas bei Zimmertemperatur nicht angreift.

Einige Jahre nach Thorpe und Rodger wurde das  $PSF_3$  von Poulenc<sup>2)</sup> gelegentlich des Studiums des Phosphorfluorchlorids  $PF_3Cl_2$  und der lockeren Bindung der beiden Chloratome in dieser Substanz hergestellt, jedoch nicht eingehender untersucht.

Es schien nun von Interesse zu sein, das durch merkwürdige Eigenschaften ausgezeichnete Phosphorsulfofluorid und besonders seine Hydrolyse erneut zu untersuchen.

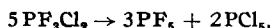
Zur Darstellung der Verbindung wurde das von Thorpe und Rodger angegebene Verfahren der Umsetzung von  $P_2S_5$  und  $PbF_2$  bei etwa  $200^{\circ}$  in  $N_2$ -Atmosphäre benutzt. Das bei dieser Reaktion entweichende Gas wurde durch starke Abkühlung mittels fester Kohlensäure und Toluol verflüssigt und darauf durch fraktionierte Destillation gereinigt. Das reine Produkt wurde in eine hochevakuierte Glasapparatur destilliert, in welcher seine physikalischen Konstanten bestimmt wurden, und die die Entnahme bestimmter  $PSF_3$ -Mengen für chemische Umsetzungen erlaubte.

Der Siedepunkt wurde zu  $-52.6^{\circ}/760$  mm gefunden, die molekulare Verdampfungswärme zu 4.73 Cal bestimmt. Der Quotient aus der molekularen Verdampfungswärme und der absoluten Siedetemperatur beträgt 21.4; er folgt damit der Troutonschen Regel. Die Dichte des Gases bei  $0^{\circ}/760$  mm wurde zu 5.358 gefunden. Daraus findet man ein Mol-Gew. von 120.09 (für  $PSF_3$  ber. 120.08). Das Phosphorsulfofluorid tritt demnach nur in einfachen Molekülen auf.

Am Anfang wurde schon die merkwürdige Tatsache der Selbstentzündlichkeit hervorgehoben, die sicher auf einer verhältnismäßig lockeren Bindung des Schwefels an den stabilen  $PF_3$ -Rumpf beruht. Der Schwefel wird ja auch beim stärkeren Erhitzen des Gases in elementarer Form irreversibel abgespalten. Auf eine ähnliche lockere Bindung zweier Chloratome an das  $PF_3$ -Molekül machte bereits Poulenc (l. c.) aufmerksam, der fand, daß die von ihm untersuchte Verbindung  $PF_3Cl_2$  schon beim Erwärmen auf  $180^{\circ}$  mit den Metallen Magnesium, Aluminium, Eisen, Nickel, Blei und Zinn unter Bildung von Phosphortrifluorid und den entsprechenden Metallchloriden reagiert. Dieselbe Substanz zeigt ferner ein ausgesprochenes Bestreben, in ein stabiles System überzugehen, denn beim Erhitzen auf  $200$ — $250^{\circ}$  reagieren

<sup>2)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **113**, 75 [1891].

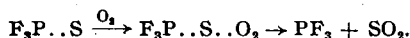
eine ganze Reihe von Molekülen in sehr komplizierter, bisher noch unbekannter Reaktionsfolge nach dem Schema



wobei die äußerst stabilen Moleküle des Phosphorpentafluorids und die des weniger beständigen Pentachlorids gebildet werden. Noch ausgeprägter spielt sich eine gleiche Reaktion beim analogen  $PF_3Br_2$  ab, das schon bei  $15^\circ$  diese Umsetzung erleidet.

Dieses interessante Verhalten der Phosphorfluorhalogenide ist vielleicht auf die überrnormale Beanspruchung der Valenzen des fünfwertigen Phosphors durch die drei extrem elektronegativen Fluorliganden zurückzuführen, denn im Gegensatz zu dem  $PSF_3$  stellt das analog zusammengesetzte  $PSCl_3$  eine recht stabile Verbindung dar, die in keiner Weise sauerstoffempfindlich ist. Beim Phosphorsulfodifluorid dürfte auch das größere Atomvolumen des zweifach negativ geladenen Schwefels (Radius des  $S^{--} = 1.74 \text{ \AA}^3$ ) eine gewisse Rolle hinsichtlich der Zersetzlichkeit und der Entflammbarkeit spielen, insofern, als das ihm verwandte  $POF_3$  mit dem kleineren, sehr stark zweifach negativ geladenen Sauerstoff (Radius des  $O^{--} = 1.32 \text{ \AA}^3$ ) bis zu hohen Temperaturen stabil ist und keine Neigung erkennen läßt, diesen Sauerstoff abzuspalten.

Diese Betrachtung sei kurz dahin zusammengefaßt, daß, wenn das stabile, valenzmäßig weitgehend abgesättigte  $PF_3$ -Molekül durch die Aufnahme von elektronegativen Atomen von kleinem Volumen vollkommen gesättigt wird, Verbindungen entstehen, die — wie  $PF_5$  und  $POF_3$  — eine beträchtliche Stabilität zeigen. Wenn aber in dasselbe  $PF_3$ -Molekül Atome mit größerem Radius und abgeschwächter elektronegativer Natur aufgenommen werden, dann entstehen instabile Verbindungen, welche die zusätzlich gebundenen Liganden leicht abspalten, wobei dann, wie beim  $PF_3Cl_2$ , durch Folgereaktionen neue Molekülarten entstehen können ( $PF_5$ ,  $PCl_5$ ). Ist aber der abzugebende Ligand oxydabel, so erfolgt beim Zutritt von Luft Entflammung, weil die Affinität des Sauerstoffs zu diesem quasiatomar vorhandenen Schwefelatom größer ist als die des nur verhältnismäßig locker gebundenen  $PF_3$ -Restes. Dieser Reaktionsverlauf sei rein schematisch durch folgendes Bild angedeutet:



Die Verbrennungswärme des fast atomar vorhandenen Schwefels leitet dann die Reaktion des Phosphortrifluorids mit überschüssig vorhandenem Sauerstoff ein.

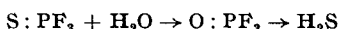
Es wäre sicher interessant, das Verhalten des Phosphorseleentrifluorids  $PSeF_3$  kennenzulernen, das ja eine noch lockerere Bindung zwischen Phosphor und Selen haben muß.

Es war festzustellen, ob auch bei der Hydrolyse des  $PSF_3$ -Moleküls zuerst der Schwefel oder aber ein Fluoratom abgespalten wird. Daß die alten Angaben über eine Hydrolyse zur Orthophosphorsäure, oder, in alkalischen Medien, zu Thiophosphorsäure nur den Endzustand betreffen können, und daß Zwischenstufen durchlaufen werden müssen, war zu erwarten.

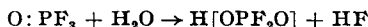
<sup>3)</sup> V. M. Goldschmidt, „Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, VII.“, Norske Videnskaps-Akad. i Oslo. Mat.-Naturwid. Kl. 1926, No. 2, S. 20.

Auch Thorpe und Rodger selbst hielten eine Bildung von Fluorphosphorsäure für möglich.

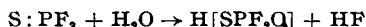
Als erstes Hydrolysenprodukt mußte gemäß



und



die bereits bekannte Difluorphosphorsäure<sup>4)</sup>, oder gemäß

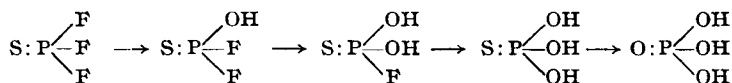


die unbekannte Thiodifluorphosphorsäure auftreten.

Tatsächlich entsteht bei der Hydrolyse die Thiofluorosaure. Während also das Schwefelatom bei der Berührung des Gases mit Sauerstoff sofort reagiert, erweist es sich gegenüber der Einwirkung von Wasser als wesentlich fester gebunden.

Die Thiodifluorphosphorsäure  $H[PSF_2O]$  konnte mittels Nitronacetats als schwer lösliches Salz aus der Lösung ausgefällt werden, das sich aus Wasser umkrystallisieren ließ.

Selbstverständlich bleibt die Hydrolyse nicht bei der ersten Stufe stehen, sondern läuft unter Bildung der zweibasischen Thiomonofluorphosphorsäure  $H_2[SPO_2F]$  weiter, deren Isolierung aber nicht gelang. Diese Säure geht dann in die schon von Thorpe festgestellte Thiophosphorsäure über, welche, wenn nicht in alkalischem Medium gearbeitet wird, schließlich zur Orthophosphorsäure hydrolysiert wird. Man kann also folgendes Reaktionsschema für die Umsetzung genügender Wassermengen mit Phosphorsulfid aufstellen:



oder besser in Koordinationsformeln gefaßt:



Aus den Formeln dieser Thiofluorosauren ist zu erkennen, daß die erste Säure dem Perchlorsäure-Typus  $H[XA_4]$  oder  $H[XA_nB_{4-n}]$  — wobei unter X das Zentralatom zu verstehen ist, und n höchstens 4 sein darf — angehören kann, so daß daraus einmal die Schwerlöslichkeit des Nitronsalzes verständlich wird, andererseits aber auch ganz allgemein zu erwarten ist, daß Kationen, die schwerlösliche Perchlorate liefern, auch Thiodifluorphosphate mit ähnlichen Eigenschaften bilden werden. Säuren von diesem Aufbau, die Perchlorat-Eigenschaften besitzen, sind schon bekannt, und zwar — außer der Perchlorsäure selbst — die Borfluorwasserstoffsäure  $H[BF_4]$ <sup>5)</sup>, die Difluorphosphorsäure  $H[PO_2F_2]$ <sup>4)</sup>, und die Fluorsulfonsäure  $H[SO_3F]$ <sup>6)</sup>.

Nach der Formel des zweiten Hydrolysenproduktes, der zweibasischen Säure  $H_2[SPO_2F]$ , ist zu erwarten, daß diese Verbindung sulfat-ähnliche Eigenschaften besitzt und zum Beispiel auch ein schwer lösliches Silbersalz

<sup>4)</sup> W. Lange, B. 62, 786 [1929].

<sup>5)</sup> E. Wilke-Dörfurt u. G. Balz, B. 60, 115 [1927]; Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 159, 197 [1927].

<sup>6)</sup> W. Lange, B. 60, 962 [1927].

liefert. Beim Zugeben einer  $AgNO_3$ -Lösung zum Hydrolysegemisch findet jedoch in Gegenwart von  $OH$ -Ionen ein glatter Austausch von Schwefel gegen Sauerstoff unter Fällung von  $Ag_2S$  statt, so daß also die Isolierung der neuen Säure über das Silbersalz nicht gelingt. Auch alle anderen Wege, die zu diesem Zwecke eingeschlagen wurden, führten leider nicht zum Ziel, denn es wäre die Anwendung eines Kations notwendig gewesen, das mit einer Säure vom Sulfat-Typus ein schwer lösliches Salz liefert, ohne aber mit den gleichzeitig vorhandenen Fluor-, Phosphat- und Thiophosphat-Ionen zu reagieren. Das Benzidinsalz zeigte eine zu große Löslichkeit. Bei einer entsprechenden Reaktion der  $[SPOF_2]'$ -Ionen mit Silber-Ionen geht das Anion in einfaches Difluorphosphat  $[OPOF_2]'$  über, das, da es ja ebenfalls dem Perchlorat-Typus angehört, in Gegenwart von  $Ag'$  zwar in Lösung bleibt, wohl aber durch Nitron in Form des ebenfalls schwer löslichen, charakteristischen Salzes gefällt wird.

### Beschreibung der Versuche.

Die Darstellung des Phosphorsulfotrifluorids erfolgte nach den Angaben Thorpes und Rodgers durch Erhitzen einer innigen Mischung von  $P_2S_5$  und  $PbF_2$  in einem Messingrohr unter Stickstoff. Das Rohr wurde im Ölbad beheizt, und es wurde festgestellt, daß die hauptsächliche Gasentwicklung bei etwa  $225^\circ$  Badtemperatur vor sich ging.

Das  $P_2S_5$  mußte für jeden Versuch frisch aus scharf getrocknetem roten Phosphor und kristallisiertem Schwefel hergestellt werden. Das Bleifluorid wurde kurz vor der Reaktion im Platintiegel geschmolzen. Die Verarbeitung der Ausgangsmaterialien erfolgte unter peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit.

Das Reaktionsgemisch aus 35 g  $P_2S_5$  und 120 g  $PbF_2$  wurde in einem 40 cm langen Messingrohr von 5 cm Durchmesser bis auf eine Badtemperatur von höchstens  $200^\circ$  erhitzt. Vor Beginn des Erhitzens wurde die Gasentwicklungs-Apparatur mit sauerstofffreiem, vollkommen trockenem Stickstoff ausgespült. Das bei der Reaktion entweichende Gas wurde zuerst durch ein mit Kochsalz-Kältemischung gekühltes Glasgefäß geleitet, das als Staubabscheider diente, in dem aber auch durch Nebenreaktionen entstandene flüssige Produkte zurückblieben. Dieser Abscheider war mit dem ersten Kondensationsgefäß durch einen Dreiweghahn verbunden. Bis zu einer Ölbad-Temperatur von etwa  $180^\circ$  wurden die entwickelten Gase ins Freie geleitet. Sobald beim Austritt dieser Gase an die Luft weiße Dämpfe sichtbar wurden, wurde die Verbindung mit dem ersten Kondensationsgefäß hergestellt, das durch eine  $CO_2$ -Toluol-Mischung gekühlt war. Das Gas verflüssigte sich vollkommen. Es war noch unrein und wurde einer sorgfältigen fraktionierten Destillation in einer verschmolzenen Glas-Apparatur unterzogen.

Die Ausbeute an  $PSF_3$  schwankte etwas mit der Dauer der Erhitzung des Reaktionsgemisches. Wurde die Geschwindigkeit des Erhitzens in der Art geregelt, daß die Badtemperatur innerhalb von  $1\frac{1}{2}$  Stdn.  $250^\circ$  erreicht hatte, so erhielt man etwa 11 ccm des rohen oder ungefähr 7.5 ccm des analysenreinen verflüssigten Produktes.

Das reine verflüssigte  $PSF_3$  ist farblos und stark lichtbrechend. Es wurde für die weitere Untersuchung in eine der üblichen zusammengeschmolzenen, hochvakuumdichten Glasapparaturen hineindestilliert, die so gestaltet war, daß beliebige einzelne Teile durch Hähne abgesperrt, durch An- oder Abschmelzen von Apparateilen verändert und dann wieder hochevakuiert werden konnten.

Zur Bestimmung des Siedepunktes des Phosphorsulfotrifluorids wurden Tensionsmessungen der verflüssigten Substanz mit einem Hg-Manometer bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt. Zur Untersuchung wurde das analysenreine Fluorid in Fraktionen zerlegt.

Tafel 1. Tension des  $\text{PSF}_3$  bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur 1. Frakt..	—75.8°	—70.05°	—66.0°	—62.2°	—59.3°	—55.3°	—52.7°
Tension (korr.) in mmHg	218.7	305.0	382.1	469.1	541.5	666.7	756.2
Temperatur 2. Frakt..	—75.8°	—69.9°	—65.9°	—61.3°	—54.8°	—52.8°	
Tens. (korr.) in mm Hg	213.2	299.7	382.4	489.3	674.2	753.9	

Durch Extrapolation ergibt sich für  $\text{PSF}_3$  Sdp.<sub>760</sub> —52.6°.

Aus den experimentell gefundenen Werten der Dampfdruckkurve wurde in üblicher Weise die molekulare Verdampfungswärme zu 4.73 Cal berechnet.

Zur Analyse wurden an die Apparatur angeschmolzene, mit Hahn versehene Glaskugeln mit dem gasförmigen  $\text{PSF}_3$  gefüllt, abgesprengt und gewogen. Das Gas wurde in verdünntem, wäßrigem Alkalihydroxyd gelöst. In einem Teil dieser Lösung wurde der Phosphor mittels Broms zur Orthophosphorsäure oxydiert, als Molybdat gefällt und nach schwachem Glühen als  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$  gewogen. Die Oxydation des vorhandenen Schwefels gestaltete sich viel schwieriger. Als geeignetes Oxydationsmittel bewährte sich vor allem eine ammoniakalische Wasserstoffperoxyd-Lösung. Die entstandene Schwefelsäure wurde wie üblich mittels Bariumchlorids ausgefällt und als  $\text{BaSO}_4$  gewogen.

$\text{PSF}_3$ . Ber. P 25.83, S 26.70. Gef. P 25.88, S 26.43.

In allen der zahlreich ausgeführten Analysen wurden für Phosphor fast theoretische Werte gefunden.

Die Dichte des Phosphorsulfotrifluorids wurde in der Weise bestimmt, daß ein Schliff an die Apparatur angeschmolzen wurde, an den ein mit Hahn versehener Glaskolben von 279.95 ccm Inhalt angesetzt werden konnte. Bei der Temperatur des schmelzenden Eises wurde der vorher evakuierte Kolben unter verschiedenen, am Manometer abgelesenen Drucken mit dem Gas gefüllt, verschlossen und bei Zimmertemperatur gewogen. Aus dem Druck-Gewicht-Diagramm wurde das Gewicht abgelesen, welches das Gas bei 760 mm und 0° in diesem Kolben hatte.

Tafel 2. Gewicht von 279.95 ccm  $\text{PSF}_3$  bei 0°.

Druck (korr.) in mmHg	139.5	263.3	384.4	599.9	755.5
Gewicht in g.....	0.2627	0.5031	0.7407	1.1700	1.4864

Aus diesen Daten ist die gefundene Dichte des gasförmigen  $\text{PSF}_3$  bei 0°/760 mm zu 5.358 zu entnehmen; die theoretisch errechnete beträgt 5.357.

### Hydrolyse des Phosphorsulfofluorids.

Zum Studium des Hydrolysen-Verlaufs wurde das Gas in einer Glaskugel (wie bei der Analyse des  $\text{PSF}_3$ ) gewogen und der Inhalt der Kugel mit einer Alkalilösung von berechnetem, äquivalentem Hydroxydgehalt in Berührung gebracht. Die Absorption des Gases erfolgte nicht sehr schnell. Die gewonnene Lösung reagierte nach der vollständigen Aufnahme des Gases immer noch alkalisch, so daß die theoretisch für die Hydrolyse des Gases nach der Gleichung



(unter Berücksichtigung der alkalischen Reaktion des  $\text{Na}_3\text{PSO}_3$ ) berechnete Menge Alkalilösung nicht verbraucht worden war, woraus folgt, daß die

Hydrolyse nicht sofort vollständig verläuft. Die Lösung gab mit Nitroprussidnatrium die charakteristische Reaktion der  $S''$ -Ionen, woraus auf eine zum Teil sehr weit vorgeschrittene Hydrolyse geschlossen werden muß; durch Zugabe einer  $Ag_2SO_4$ -Aufschlämmung in Gegenwart von  $OH$ -Ionen wurden die vorhandenen  $[PSOF_2]'$ -Ionen durch Abspaltung des Schwefels als  $Ag_2S$  in die Difluorphosphat-Ionen  $[PO_2F_2]'$  übergeführt, welche mit Nitronacetat als schwer lösliches Salz isoliert und identifiziert werden konnten. Es gelang jedoch nicht, eine auf das angewandte  $PSF_3$  bezogene quantitative Ausbeute an Nitron-difluorphosphat zu erzielen. Überhaupt ließ sich keine der Hydrolyse-Zwischenstufen quantitativ abfangen. Die Difluorphosphat-Ionen wurden durch Kochen mit  $HNO_3$  schließlich zu Orthophosphat-Ionen hydrolysiert, welche durch ihre charakteristische Molybdat-Fällung nachgewiesen wurden.

#### Nitron-thiodifluorphosphat, $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HSPO_2F$ .

Die bei der Hydrolyse des  $PSF_3$  erhaltene Lösung gab gleich nach der Darstellung mit Nitronacetat einen schwer löslichen krystallinen Niederschlag, der durch Analyse einwandfrei als das Nitronsalz der bis jetzt unbekanntes Thiodifluorphosphorsäure  $H[PSOF_2]$  erkannt werden konnte. Damit wurde das erste Produkt der Hydrolyse des  $PSF_3$  festgestellt.

Durch Zugabe von Nitron (als Acetat gelöst) in eine schwach essigsauer gemachte wäßrige Lösung von  $PSF_3$  entstand ein farbloses Salz, das — nach dem Abkühlen der Lösung in Eis — filtrierte wurde. Aus 0.1406 g  $PSF_3$  bekam man 0.3774 g des schwer löslichen Produktes. Die Ausbeute an diesem Nitron-thiodifluorphosphat war um 25% geringer als die theoretisch berechnete, denn die Hydrolyse blieb nicht auf dieser Stufe stehen, sondern sie lief weiter unter Bildung der Thiomonofluorwasserstoffsäure  $H_2[SPO_2F]$  und der Thiosäure  $H_3[SPO_3]$ , welche beide, wie aus ihrem Aufbau zu erwarten war, mit Nitron lösliche Salze bilden mußten.

Das Nitronsalz ließ sich aus siedendem Wasser zu dicken, rhombischen Tafeln, die zumeist hemimorph ausgebildet waren, leicht umkrystallisieren. Das Salz schmolz unter vorhergehendem Sintern bei  $225.8^\circ$  (unkorr.).

Das  $[PSOF_2]'$ -Ion erwies sich als recht stabil; erst durch höhere Wasserstoffionenkonzentration wurde es langsam unter Entwicklung von  $H_2S$  zerstört.

Nitronsalz: 13.834 mg Sbst.: 63.180 mg  $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ . — 12.201 mg Sbst.: 7.045 mg  $BaSO_4$ . — 5.029 mg Sbst.: 10.300 mg  $CO_2$ , 1.860 mg  $H_2O$ . — 3.298 mg Sbst.: 0.369 ccm  $N_2$  ( $23^\circ$ , 757 mm Hg).

$C_{20}H_{16}N_4 \cdot HSPO_2F$ . Ber. C 55.78, H 3.98, N 13.02, P 7.21, S 7.45.  
Gef. „ 55.88, „ 4.13, „ 12.73, „ 7.87, „ 7.93.

(Analysen von Dr.-Ing. A. Schoeller, Berlin-Schmargendorf.)

Löslichkeit in Wasser von  $12^\circ$ : 40 ccm der gesättigten Lösung enthielten 0.0087 g des Salzes.

Löslichkeit bei  $12^\circ = 0.2175 \text{ g/l} = 0.0005 \text{ Mol/l}$ .

Das Arbeitsgebiet wurde aus äußeren Gründen vorzeitig abgeschlossen.

Für die seinerzeitige Bereitstellung von Mitteln zur Durchführung der Versuche sei der Deutschen Forschungsgemeinschaft bestens gedankt.