

51. Robert Klement und Otto Koch*): Phosphoroxo-triamid und Phosphorthio-triamid

[Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Philos.-Theol. Hochschule Regensburg]

(Eingegangen am 2. Januar 1954)

Darstellung und Eigenschaften der Triamide der Phosphorsäure und der Monothiophosphorsäure, $OP(NH_2)_3$ bzw. $SP(NH_2)_3$, werden beschrieben. Beide Verbindungen sind Nichtelektrolyte. Sie sind an trockener Luft beständig. In feuchter Luft gehen sie in Ammoniumhydrogen-monoamidophosphat, $NH_4HPO_3(NH_2)$, bzw. in Diammoniumhydrogen-monothiophosphat, $(NH_4)_2HPO_3S$, über. Beim Erwärmen mit verd. Natronlauge entstehen Natriumdiamidophosphat, $NaPO_2(NH_2)_2 \cdot 4H_2O$, bzw. Natriumdiamido-monothiophosphat, $NaPOS(NH_2)_2 \cdot 4H_2O$. Es lassen sich also, ausgehend von Phosphoroxochlorid bzw. von Phosphorthiochlorid und Ammoniak, alle drei Amidoderivate der Orthophosphorsäure bzw. mindestens das Phosphorthio-triamid und das Natriumsalz der Diamido-monothiophosphorsäure auf verhältnismäßig einfache und rein anorganische Weise darstellen. Phosphoroxo-triamid kann als Ligand in Komplexverbindungen fungieren, wie das Beispiel des Silber-phosphoroxotriamido-nitrats, $\{[OP(NH_2)_3]_3Ag\}NO_3$, erkennen läßt.

1. Phosphoroxo-triamid**)

Von den drei möglichen Amidderivaten der Monophosphorsäure: Monoamidophosphorsäure, $H_2PO_3(NH_2)$, Diamidophosphorsäure, $HPO_2(NH_2)_2$, und Triamidophosphorsäure, $PO(NH_2)_3$, besser Phosphoroxo-triamid genannt, sind bisher nur die Mono- und die Diamidophosphorsäure und deren Salze und Ester beschrieben^{1, 2)}. Die beiden freien Säuren, die in kristallisierter Form auftreten, sind in Wasser leicht löslich. Es ist deshalb anzunehmen, daß auch das Triamidderivat in Wasser leicht löslich sein wird. Nun hat H. Schiff³⁾ ein in Wasser völlig unlösliches „Phosphoroxotriamid“ beschrieben, das er durch Einleiten von trockenem Ammoniak in Phosphoroxochlorid und Erwärmen des Reaktionsproduktes in Ammoniakgas gewinnt. Darstellungsweise und Verhalten des Stoffes lassen es unwahrscheinlich erscheinen, daß es sich wirklich um das Triamid der Monophosphorsäure handelt. Anderen Forschern⁴⁾ gelang es nicht, die Schiffsche Verbindung zu erhalten.

Läßt man aber eine Lösung von Phosphoroxochlorid in Chloroform in eine gut gekühlte und gerührte Lösung von Ammoniak in demselben Lösungs-

*) Teilveröffentlichung der Dissertat. von O. Koch, Universität München, 1953.

**) Vorgetragen auf dem Chemikertreffen in Innsbruck am 1. April 1953; *Angew. Chem.* **65**, 266 [1953].

¹⁾ H. N. Stokes, *Amer. chem. J.* **15**, 198 [1893]; R. Klement u. K.-H. Becht, *Z. anorg. allg. Chem.* **254**, 217 [1947].

²⁾ H. N. Stokes, *Amer. chem. J.* **16**, 123 [1894].

³⁾ H. Schiff, *Liebigs Ann. Chem.* **101**, 300 [1857].

⁴⁾ J. H. Gladstone u. J. D. Holmes, *J. chem. Soc. [London]* [2] **2**, 225 [1864]; **4**, 290 [1866]; **7**, 15 [1869]; H. Mente, *Liebigs Ann. Chem.* **248**, 244 [1888].

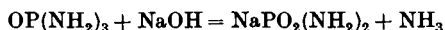
mittel eintropfen, so wird ein in Wasser sehr leicht lösliches Reaktionsprodukt erhalten, in welchem sich entsprechend der Gleichung



neben Ammoniumchlorid das gesuchte Phosphoroxo-triamid befindet. Die Isolierung ist jedoch recht schwierig, weil die Löslichkeitsunterschiede zwischen Ammoniumchlorid und Phosphoroxo-triamid in allen brauchbaren Lösungsmitteln wie Wasser, Methanol u. a. (siehe unten) nur sehr gering sind. Eine fraktionierte Kristallisation ist deshalb ebensowenig anwendbar wie eine Extraktion. Das Ammoniumchlorid kann aber durch einen Anionenaustauscher in der OH-Form zerlegt werden, ohne daß das Phosphoroxo-triamid angegriffen wird. Wegen dessen hoher Löslichkeit und Unbeständigkeit in Wasser ist es aber aus der ziemlich verdünnten durchlaufenden Lösung kaum wieder abzuschneiden. Die Isolierung gelingt aber dadurch, daß das Reaktionsgemisch aus Ammoniumchlorid und Phosphoroxo-triamid mit einem aliphatischen Amin, z. B. mit Diäthylamin, behandelt wird. Hierbei wird unter Freiwerden von Ammoniak das Ammoniumchlorid in Diäthylammoniumchlorid übergeführt, das im Gegensatz zum Phosphoroxo-triamid in Chloroform gut löslich ist. Das rohe Phosphoroxo-triamid kann aus Methanol umkristallisiert werden.

Phosphoroxo-triamid bildet farblose, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln. Die Löslichkeit in absol. Methanol beträgt etwa 1.1 g in 150 ccm bei 20°. In Tetrahydrofuran ist es merklich löslich, unlöslich ist es in Chloroform, Äthanol, Äther, Aceton, Dioxan, Cyclohexanol, Nitrobenzol und Pyridin. Es besitzt einen süßlichen Geschmack. Analysen und Molekulargewichtsbestimmung bestätigen die Formel $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$.

Der Stoff ist an trockener Luft beständig, aber an feuchter Luft spaltet er Ammoniak ab, das an seinem Geruch feststellbar ist. Durch verdünnte Lauge wird in der Wärme ebenfalls Ammoniak abgespalten. Nach der Gleichung



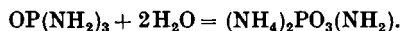
entsteht Natriumdiamidophosphat, aus dem die freie Diamidophosphorsäure leicht zugänglich ist. Durch diese Umsetzung ist es möglich, Diamidophosphorsäure auf rein anorganischem Wege statt über die Phenylester nach H. N. Stokes²⁾ darzustellen. — Beim Erwärmen des Phosphoroxo-triamids mit verdünnter Säure wird Monophosphat gebildet. Die 0.1 m Lösung reagiert mit p_{H} 6 fast neutral. Die spezif. Leitfähigkeit der 0.1 m Lösung beträgt bei 20° $10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, die Substanz ist also nur sehr wenig dissoziiert. Beim Erhitzen auf etwa 150° werden unter Abspaltung von Ammoniak höhermolekulare Stoffe erhalten. Erhitzt man im Hochvakuum, so beginnt die Zersetzung schon bei etwa 80° und führt durch intermolekulare Ammoniakabspaltung und damit verbundene Kondensation über wasserunlösliche, höhermolekulare Verbindungen schließlich bei etwa 600° zu hochpolymerem Phosphoroxynitrid $(\text{OPN})_n$. Über die Ergebnisse der thermischen Behandlung des Phosphoroxo-triamids wird später berichtet werden.

Wie bereits erwähnt, spaltet Phosphoroxo-triamid bei Zutritt von Luftfeuchtigkeit Ammoniak ab. Hierbei tritt eine Gewichtszunahme ein, die ein

Maximum durchschreitet (siehe S. 339). Als Endprodukt der Umwandlung bildet sich innerhalb von etwa 5 Wochen Ammoniumhydrogen-monoamidophosphat, $\text{NH}_4\text{HPO}_3(\text{NH}_2)$. Durch Vergleich der röntgenographischen Pulveraufnahmen des hier erhaltenen Stoffes und des aus freier Monoamidophosphorsäure⁵⁾ und der entspr. Menge Ammoniak dargestellten Ammoniumhydrogen-monoamidophosphats ist die Identität des Umwandlungsproduktes sichergestellt (Wiedergabe der Pulverdiagramme⁶⁾ siehe Dissertation O. Koch). Die summarische Umsetzungsgleichung lautet:



Es wird also aus dem Phosphoroxy-triamid eine Amidogruppe als Ammoniak abgespalten, eine andere erleidet die Umwandlung in eine Ammoniumgruppe, und die dritte Amidogruppe bleibt erhalten. Das Maximum der Gewichtszunahme läßt sich so erklären, daß zunächst zwei Amidogruppen durch Wasseraufnahme in Ammoniumgruppen verwandelt werden, wodurch Diammonium-monoamidophosphat entsteht:



Da aber Monoamidophosphorsäure in der zweiten Dissoziationsstufe außerordentlich schwach ist, so wird 1 Mol. Ammoniak abgespalten und das saure Salz gebildet. Da dieser Vorgang sich von Anfang an abspielt, so ist dadurch das Auftreten des Ammoniakgeruches erklärt. Die leichte, freiwillig sich vollziehende Umwandlung des Phosphoroxy-triamids in das saure Ammoniumsalz der Monoamidophosphorsäure eröffnet einen neuen Weg zu dieser Verbindung, der einfacher ist als der nach H. N. Stokes¹⁾, und der die umständliche Darstellung des Phenylesters vermeidet.

Im Phosphoroxy-triamid mit drei Amidogruppen im Molekül liegt eine anorganische Verbindung vor, die sich vielleicht als dreizähliger Ligand in Komplexverbindungen einbauen ließe. Der Untersuchung dieser Eigenschaft des Phosphoroxy-triamids steht leider seine Unbeständigkeit in Wasser hinderlich entgegen. Es ist deshalb als Lösungsmittel Methanol verwendet worden, dessen Anwendung wiederum die Auswahl der Metallsalze einschränkt. Die meisten Versuche mit Salzen von typischen komplexbildenden Metallen sind erfolglos oder unbefriedigend verlaufen. Nur beim Vermischen methanolischer Lösungen von Phosphoroxy-triamid und Silbernitrat ist eine wohldefinierte Komplexverbindung in Form seidenglänzender, blättchenförmiger Kristalle von der Zusammensetzung $[\{\text{OP}(\text{NH}_2)_3\}_3\text{Ag}]\text{NO}_3$ erhalten worden. Es erhebt sich nun die Frage nach dem Bau dieser Komplexverbindung, insbesondere danach, ob der Ligand mit dem Zentralatom durch das Sauerstoffatom (wie Phosphinoxyde) oder durch die Stickstoffatome und durch wieviel von den dreien verknüpft ist.

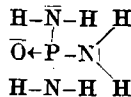
Da Phosphoroxy-triamid als Säureamid anzusehen ist, so könnte es mit dem bekannten Komplexbildner Harnstoff verglichen werden. Dieser ist in

⁵⁾ R. Klement, Z. anorg. allg. Chem. **260**, 287 [1949].

⁶⁾ Hrn. Prof. Dr. H. Strunz, Regensburg, danken wir bestens für die Erlaubnis zur Anfertigung dieser Röntgen-Aufnahmen im Mineralogischen Institut.

Komplexverbindungen als einzähliger Ligand vorhanden und über sein Sauerstoffatom mit dem Zentralatom verbunden, was infolge der beim Harnstoff möglichen Mesomerie verständlich ist⁷⁾. Beim Phosphoroxo-triamid ist eine Mesomerie zwischen dem Phosphor und den Amidogruppen bzw. dem Sauerstoffatom nicht möglich, da das Phosphoratom ein Valenzelektron mehr besitzt als das Kohlenstoffatom im Harnstoff und mit dem einen Valenzelektron der dritten Amidogruppe ein voll ausgebildetes Elektronenoktett bildet, somit also schwingungsfähige π -Elektronen ausgeschlossen sind:

Aus diesem Grunde kann Phosphoroxo-triamid nicht mit Harnstoff verglichen werden. Das andersartige Verhalten des Phosphoroxo-triamids kann experimentell gestützt werden. 1. Versuche, an Phosphoroxo-triamid in methanolischer Lösung Chlorwasserstoff



anzulagern, haben zu keinem Erfolg geführt. Phosphoroxo-triamid kann also keine Oxoniumsalze wie Harnstoff bilden. 2. Die Silberkomplexverbindung ist beständig und spaltet kein Ammoniak an feuchter Luft ab wie Phosphoroxo-triamid allein. Diese Tatsache wäre durch eine Blockierung der Amidogruppen durch die koordinative Bindung zu erklären. Zusammenfassend ist also zu sagen: Phosphoroxo-triamid muß bei der Bildung von Komplexen im Gegensatz zum Harnstoff mit seinen Amidogruppen reagieren. Es ist daher die Möglichkeit zur Bildung von ein-, zwei- oder dreizähligen Komplexen gegeben. Die Komplexbildung am Amidostickstoff dürfte in normaler Weise durch das freie Elektronenpaar des Stickstoffs vor sich gehen. Der Einwand z. B., daß beim Phosphinoxyd Komplexbildung über den Sauerstoff erfolgt, wäre dadurch zu entkräften, daß der Sauerstoff im Phosphinoxyd das einzige Atom mit einem freien Elektronenpaar ist, Phosphinoxyd sich also wirklich nur allein mit Hilfe des Sauerstoffes an ein Zentralatom anlagern kann. Ist aber ein anlagerungsfähiges Elektronenpaar an einem Stickstoffatom vorhanden, so bevorzugt ein Metallkation immer dieses. Also erfolgt im Phosphoroxo-triamid die Komplexbindung über die Amidogruppen. Vergleichsweise sei angeführt, daß aus einer Lösung von Dioxan in Pyridin, die beide freie Elektronenpaare besitzen, durch Zugabe von Chlorwasserstoff immer das Pyridinsalz zuerst entsteht.

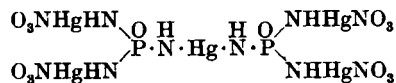
Ob nun im hier erhaltenen Silber-phosphoroxotriamido-nitrat der Ligand dreizählig oder nur zweizählig auftritt, kann ohne weitere Beobachtungen nicht entschieden werden. Vor allem müßte der räumliche Bau des Phosphoroxo-triamides aufgeklärt werden, um festzustellen, in welcher Weise die drei Amidogruppen angeordnet sind. Die Dreizähligkeit des Liganden ist nicht ganz von der Hand zu weisen, denn es sind in den Triamin-silberhalogeniden, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3] \text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$), Verbindungen mit dreizähliger Silber beschrieben⁸⁾. Eine Klärung der Verhältnisse durch röntgenographische Untersuchungen wird herbeizuführen versucht.

Beim Vermischen wäßriger Lösungen von Phosphoroxo-triamid und Quecksilber(II)-nitrat entsteht ein weißer flockiger Niederschlag von der Zusammen-

⁷⁾ F. Hein, Chemische Koordinationslehre, Leipzig 1950, S. 390.

⁸⁾ l. c. 7), S. 56.

setzung $Hg_5[OP(NH_3)_2(NO_3)]_4$, bei dem es sich nicht um eine Komplexverbindung, sondern um eine normale Quecksilberamidoverbindung

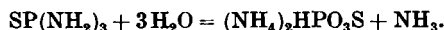


handeln dürfte.

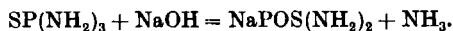
2. Phosphorthio-triamid

Von den drei möglichen Amidoderivaten der Monothio-monophosphorsäure, H_3PO_3S , ist bisher keines in reiner Form dargestellt worden. Die Literatur über diese Verbindungen ist in der Dissertation von O. Koch*) angeführt. Es lag nahe, das Triamid analog wie das Triamid der Monophosphorsäure darzustellen. Dieser Versuch mit den Ausgangsstoffen Phosphorthiochlorid, $SPCl_3$, und Ammoniak, beide in Chloroform gelöst, hat unter Benutzung des gleichen Isolierungsverfahrens mit Hilfe von Diäthylamin zu der Gewinnung von reinem Phosphorthio-triamid $SP(NH_2)_3$ geführt.

Phosphorthio-triamid stellt eine farblose, kristalline Substanz dar, die in Wasser leicht löslich ist. Die Löslichkeit in absol. Methanol ist etwa dreimal größer als die des Phosphoroxy-triamids. Im Gegensatz zu diesem besitzt es keinen süßlichen Geschmack. An trockener Luft ist es beständig, aber an feuchter Luft wird Ammoniak abgespalten. Als Endprodukt der Umwandlung bildet sich innerhalb von etwa 4 Wochen Diammoniumhydrogen-monothiophosphat, $(NH_4)_2HPO_3S$. Durch Vergleich der röntgenographischen Pulveraufnahmen⁹⁾ des hier erhaltenen Stoffes und des aus freier Monothiophosphorsäure¹⁰⁾ und der entspr. Menge Ammoniak dargestellten Diammoniumhydrogen-monothiophosphats ist die Identität des Umwandlungsproduktes neben der analytischen Übereinstimmung sichergestellt. (Auf die Wiedergabe der Pulverdiagramme wird hier verzichtet.) Die summarische Umsetzungs-gleichung lautet:



Es wird also aus dem Phosphorthio-triamid eine Amidogruppe als Ammoniak abgespalten, und die beiden anderen erleiden – im Gegensatz zu dem Verhalten des Sauerstoffanalogen (siehe S. 335) – eine Umwandlung in Ammoniumgruppen. Es wird also leider keine Monoamido-monothiophosphorsäure auf diese Weise erhalten. Ob eine solche im Laufe der Umwandlung auftritt, konnte noch nicht sicher entschieden werden. Es läßt sich aber das Natriumsalz der Diamido-monothiophosphorsäure, $NaPOS(NH_2)_2 \cdot 4H_2O$, leicht aus Phosphorthio-triamid darstellen, wenn dieses mit verd. Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt wird. Hierbei wird nur eine Amidogruppe des Phosphorthio-triamids als Ammoniak abgespalten:



⁹⁾ Für diese Aufnahmen wurde ein vom „Fonds der Chemischen Industrie“ dem einen von uns (Kl.) zur Verfügung gestelltes Gerät benutzt. Dem „Fonds“ sei auch an dieser Stelle aufrichtigster Dank gesagt.

¹⁰⁾ R. Klement, Z. anorg. allg. Chem. **258**, 237 [1947].

Die freie Diamidothiophosphorsäure konnte noch nicht mit Sicherheit isoliert werden. Immerhin liegt in ihrem Natriumsalz ein erster gesicherter Vertreter einer Amidothiophosphorsäure vor.

Beim Erwärmen des Phosphorthio-triamids mit verd. Säure wird Schwefelwasserstoff entwickelt, d.h. die Verbindung verhält sich wie andere Thio-phosphorsäureverbindungen¹⁰⁾. Die 0.1 m Lösung des Phosphorthio-triamids reagiert mit p_H 6 fast neutral. Beim Erhitzen im Hochvakuum beginnt die Abspaltung von Ammoniak bei 100° und führt zu wasserlöslichen und z.Tl. anders zusammengesetzten Verbindungen als bei dem Sauerstoffanalogen. Bei höherem Erhitzen wird der Reaktionsverlauf kompliziert und undurchsichtig, und bei Temperaturen bis zu 800° wird schließlich unreines Triphosphor-pentanitrid, P_3N_5 , erhalten. Über die Ergebnisse der thermischen Behandlung des Phosphorthio-triamids wird später berichtet werden.

Beschreibung der Versuche

1. Phosphoroxo-triamid: In einem Dreihalskolben werden etwa 34 g durch festes Natriumhydroxyd getrocknetes Ammoniak-Gas bei -10° in 750 ccm über Calciumchlorid getrocknetem Chloroform gelöst. Unter kräftigem Rühren läßt man eine Lösung von 30 g Phosphoroxochlorid (frisch destilliert) in 80 ccm trockenem Chloroform innerhalb von 1½ Stdn. zutropfen. Während des Zutropfens leitet man einen Ammoniakstrom durch die Mischung. Während des gesamten Prozesses wird die Temperatur auf -10° gehalten und für einen dauernden Überschuß an Ammoniak gesorgt. Nach der Zugabe des Phosphoroxochlorids wird noch 1½ Stdn. gerührt. Die Substanz wird dann abgesaugt und i.Vak. getrocknet. Das Reaktionsprodukt (etwa 50 g) wird in 150 ccm Chloroform suspendiert und mit 80 g wasserfreiem Diäthylamin versetzt. Die Mischung wird während 3 bis 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das gebildete Diäthylammoniumchlorid bleibt im Chloroform gelöst. (Aus dieser Lösung kann das Diäthylamin freigemacht und zurückgewonnen werden.) Das zurückbleibende, fast halogenfreie Phosphoroxo-triamid wird abgesaugt, mit Chloroform gewaschen und i.Vak. getrocknet. Ausb. bis 80%. Zum Umkristallisieren erhitzt man 100 ccm absol. Methanol zum Sieden und rührt die Substanz damit kurze Zeit an. Beim Abkühlen der filtrierten Lösung und Reiben der Gefäßwand kristallisiert das Phosphoroxo-triamid aus. Zum Auflösen des Rückstandes wird noch einmal reines Methanol (100 ccm) und nicht die Mutterlauge verwendet, da diese noch die Reste des Diäthylammoniumchlorids und des nicht umgesetzten Ammoniumchlorids enthält. Die zweite Mutterlauge kann zur weiteren Umkristallisation verwendet werden.

OP(NH₂)₃ (95.1) Ber. P 32.95 N 44.20
Gef. P 32.43, 32.44 N 44.61, 44 63 nach Kjeldahl
N 43.57 nach van Slyke

P:N = 1:3.04 nach Kjeldahl, 1:2.97 nach van Slyke

Mol.-Gew. durch Gefrierpunktserniedrigung von Wasser als Lösungsmittel 94.6.

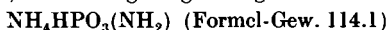
Zur Bestimmung der Amidgruppen nach van Slyke ist eine Reaktionszeit von etwa 2 Stdn. erforderlich. Es ist nämlich nach H. N. Stokes²⁾ von der Diamidophosphorsäure bekannt, daß deren eine Amidgruppe mit Nitrit und Essigsäure schnell, die andere langsam reagiert. Dieses Verhalten zeigt auch entsprechend das Phosphoroxo-triamid.

2. Umwandlung des Phosphoroxo-triamids in Ammoniumhydrogenmonoamidophosphat: Phosphoroxo-triamid wird auf einem Uhrglase ausgebreitet und einige Wochen der freien Luft ausgesetzt.

Einwaage 1.2327 g OP(NH₂)₃

Nach n Tagen	7	9	12	15	17	23	32	35	38
Gewichtszunahme in %	13.40	18.05	24.85	32.10	31.30	24.38	19.38	18.75	18.75
Berechnete Gewichtszunahme	20.0%.								

Die Lösung der erhaltenen Substanz in Wasser wird mit Alkohol versetzt. Die ausgefällten Kristalle (unter einem Winkel von 60° gekreuzte Nadeln, wie von Stokes beschrieben) werden abgesaugt und getrocknet.

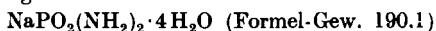


Ber. P 27.17 Gesamt-N 24.56 NH₄-N 12.28 NH₂-N 12.28

Gef. P 27.53, 27.32 „ 24.24, 24.20 „ 12.55 „ 11.50

H. N. Stokes¹⁾ hat das Salz durch Umsetzung des sauren oder neutralen Silbersalzes der Monoamidophosphorsäure mit Ammoniumsulfid erhalten. Wir haben freie Monoamidophosphorsäure, dargestellt nach Klement²⁾, mit der stöchiometrisch notwendigen Menge Ammoniak umgesetzt. Das erhaltene Salz erweist sich bei qualitativer Probe als identisch mit dem Stokeschen Salz (siehe auch S. 335).

3. Darstellung von Natriumdiamidophosphat aus Phosphoroxo-triamid: 810 mg Phosphoroxo-triamid werden in einer Porzellanschale mit 15 ccm 2 n Natronlauge auf dem Wasserbade erhitzt. Nach 1/2 Stde. ist kein Ammoniakgeruch mehr wahrzunehmen. Durch Zugabe von 80 bis 100 ccm Aceton zu der filtrierten Lösung wird das Natriumdiamidophosphat gefällt, das in Nadeln auskristallisiert. In manchen Fällen scheidet sich bei der Fällung mit Aceton ein Öl aus. Dieses kann bei -20 bis -30° zur Kristallisation gebracht werden. Der abgesaugte Kristallniederschlag wird in Wasser gelöst und noch einmal mit Aceton gefällt. Das Salz wird im Exsiccator über Natriumhydroxyd getrocknet.



Ber. Na 12.10 P 16.30 Gesamt-N 14.73

Gef. Na 13.17 P 15.01 N 15.69 (nach Kjeldahl) 15.77 (nach van Slyke)

P:N:Na = 1:2.33:1.18

Die Analysenwerte sind nicht ganz befriedigend. Das Vorliegen des Natriumdiamidophosphates wird aber dadurch bewiesen, daß sich daraus die zugehörige freie Diamidophosphorsäure ohne Schwierigkeit darstellen läßt.

430 mg Natriumdiamidophosphat werden in 8 ccm Wasser gelöst. Aus der mit 6 ccm 50-proz. Essigsäure und mit Alkohol versetzten Lösung fällt die Diamidophosphorsäure in farblosen Nadeln aus. Diese werden in Wasser gelöst und mit Alkohol erneut gefällt. Man wäscht mit Alkohol und Aceton. Ausb. 90% d. Theorie. Außer durch die Analyse wird die Identität der hier erhaltenen Diamidophosphorsäure durch röntgenographische Pulveraufnahme und Vergleich mit einer ebensolchen Aufnahme einer nach H. N. Stokes²⁾ hergestellten Diamidophosphorsäure bewiesen⁶⁾.

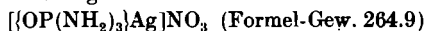


Ber. P 32.26 N 29.18

Gef. P 32.16 N 29.03 (nach Kjeldahl) 29.12 (nach van Slyke)

P:N = 1:1.985

4. Darstellung des komplexen Silber-phosphoroxotriamid-nitrats: Zu einer Lösung von 1.09 g Phosphoroxo-triamid in 150 ccm Methanol gibt man eine Lösung von 5.86 g Silbernitrat in 400 ccm Methanol langsam zu. Es fällt sofort ein seidenglänzender Niederschlag von Kristallblättchen aus, der nach 15 Min. abgesaugt und mit heißem Methanol gewaschen wird. Das Salz ist in Methanol etwas löslich, so daß bei der Prüfung des Filtrats auf Silberionen immer eine leichte Trübung eintritt.



Ber. Ag 40.73 P 11.70 Gesamt-N 21.10 NH₂-N 15.85

Gef. Ag 40.71 P 11.44 „ 20.23 NH₂-N 15.78

5. Quecksilberamidoverbindung Hg₅[OP(NH₂)₃]₂(NO₃)₄: Man vermischt wäßrige Lösungen von Phosphoroxo-triamid und Quecksilber(II)-nitrat. Weißer, flockiger Niederschlag.

Hg₅[OP(NH₂)₃]₂(NO₃)₄ (Formel-Gew. 143.5) Ber. P 4.31 Hg 70.0 Gef. P 4.42 Hg 71.67

6. Phosphorthiotriamid: Die Darstellung erfolgt unter den gleichen Bedingungen und mit den gleichen Reagensmengen wie diejenige des Phosphoroxotriamids (siehe S. 338).

Zur Zersetzung des Ammoniumchlorides werden nur 50 g Diäthylamin benötigt. Rohausbeute 90% d. Theorie. Umkristallisation aus heißem Methanol wie dort.

SP(NH₂)₃ (111.1) Ber. P 27.88 S 28.86 N 37.83

Gef. P 27.46 S 28.39 N 37.08 (nach Kjeldahl) 38.39 (nach van Slyke)

P:S:N = 1:0.999:2.98

Mol.-Gew. durch Gefrierpunktserniedrigung von Wasser als Lösungsmittel 107.3

7. Umwandlung des Phosphorthio-triamids in Diammoniumhydrogen-monothiophosphat: Phosphorthio-triamid wird auf einem Uhrglase ausgebreitet und einige Wochen der freien Luft ausgesetzt.

Einwaage 1.0532 g SP(NH₂)₃

Nach *n* Tagen 6 11 17 24 29 43

Gewichtszunahme in % 0.21 2.45 9.0 23.30 33.06 34.30

Berechnete Gewichtszunahme 33.3%.

Die umgewandelte Substanz wird in 15 ccm Wasser gelöst. Aus der filtrierten und mit 45 ccm Alkohol versetzten Lösung fallen Stäbchen aus, die i. Vak. getrocknet werden.

(NH₄)₂HPO₃S (Formel-Gew. 148.1) Ber. P 20.91 N 18.91 S 21.65

Gef. P 20.93 N 18.63 S 22.01

P:N:S = 1:1.97:1.01

Zum Zwecke der röntgenographischen Identifizierung wird das Diammoniumhydrogen-monothiophosphat auf folgende Weise dargestellt.

Aus 67 g Bariumdithiophosphat wird eine Lösung von freier Monothiophosphorsäure bereit¹⁰⁾. Zu der eiskalten Lösung werden 90 g Ammoniaklösung (*d* 0.97, 6.5 Gew.-%) zugefügt. Der Mischung zugesetztes Phenolphthalein wird ganz schwach rosa gefärbt. Auf Zusatz des 1 $\frac{1}{2}$ -fachen Raunteiles Aceton erfolgt eine ölige Ausscheidung, die nach längerem Stehenlassen des Gemisches in Eis-Kochsalzmischung z.Tl. kristallisiert. Die schmierige Masse wird nach dem Dekantieren der Mutterlauge abgesaugt. Es hinterbleibt ein fester Anteil im Gewicht von 12 g. Dieser wird in 15 ccm Wasser unter gelindem Erwärmen gelöst. Aus der in Eis gekühlten und tropfenweise mit Alkohol versetzten Lösung werden 10 g reines Salz in schönen Nadeln erhalten.

(NH₄)₂HPO₃S Ber. P 20.91 N 18.91 S 21.65 Gef. P 20.55 N 19.16 S 21.49

P:N:S = 1:2.06:1.01

8. Darstellung von Natriumdiamido-monothiophosphat: 1.5 g Phosphorthio-triamid werden in einer Porzellanschale mit 50 ccm 2*n* Natronlauge auf dem Wasserbade bei 50° 1 Stde. erhitzt. Nach dieser Zeit ist kein Ammoniakgeruch mehr wahrzunehmen. Aus der etwas grünlich gefärbten filtrierten Lösung kristallisiert das Natriumdiamido-monothiophosphat nach Zusatz von 50 ccm absol. Alkohol beim Reiben mit dem Glasstab in farblosen Nadeln aus. Diese werden abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Wenn das Salz ölig ausgeschieden wird, läßt es sich durch Impfkristalle leicht zur Kristallisation bringen. Es wird umgefällt und über Natriumhydroxyd getrocknet.

NaPOS(NH₂)₂·4H₂O (Formel-Gew. 206.1)

Ber. P 14.60 S 15.26 N 13.33

Gef. P 14.96 S 15.85 N 14.10 (nach Kjeldahl) 13.56 (nach van Slyke)

P:S:N = 1:1.02:2.04 (Mittel.)

Die Arbeit ist in den Jahren 1952/53 im Institut für anorganische Chemie der Universität München ausgeführt worden.

Hrn. Prof. Dr. O. Bayer danken wir bestens für die wertvolle Unterstützung unserer Arbeit durch Überlassung von Chemikalien aus den Farbenfabriken Bayer, Leverkus.