

HELMUT BEHRENS und GERHARD HASCHKA

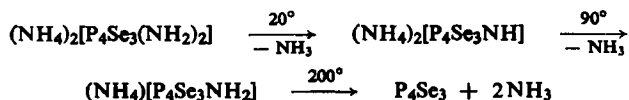
Zur Kenntnis des Verhaltens von Nichtmetallchalkogeniden gegenüber flüssigem Ammoniak, VII¹⁾

Das Verhalten der Phosphorselenide gegenüber flüssigem Ammoniak²⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 14. Dezember 1960)

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. Walter Hieber zum 65. Geburtstag gewidmet

In Analogie zur Reaktion des P_4S_3 ³⁾ mit flüssigem NH_3 bei -33° werden bei der Umsetzung von P_4Se_3 vier Molekeln NH_3 unter Bildung von $(NH_4)_2[P_4Se_3(NH_2)_2]$ verbraucht. Oberhalb von 200° gehen mehr als 90% dieser Verbindung über definierte, ammoniakärmere Zwischenstufen wieder in P_4Se_3 über:



Verbindungen, in denen im P_4Se_3 Selen durch NH-Gruppen ersetzt ist, konnten nicht nachgewiesen werden. — Bei der Umsetzung von Phosphor(V)-selenid entstehen Selenophosphate mit vier, drei und zwei Selenatomen im Anion, nämlich $(NH_4)_3[PSe_4]$, $(NH_4)_2[PSe_3NH_2]$ und $(NH_4)_2[PSe_2(NH_2)NH]$, die sich infolge ihrer unterschiedlichen Löslichkeit in flüssigem NH_3 voneinander trennen lassen. Die Eigenschaften dieser Verbindungen, insbesondere ihr thermisches Verhalten, werden beschrieben.

In einer Reihe von Arbeiten wurde das Verhalten der Phosphorsulfide P_4S_3 ³⁾, P_4S_5 ⁴⁾, P_4S_7 ⁵⁾, P_4S_{10} ^{5,6)} und des Tetraphosphor-tetrathio-hexoxids, $P_4S_4O_6$ ⁷⁾, gegenüber flüssigem NH_3 näher beschrieben. Die Reaktionen, die zu einer Reihe neuer interessanter Verbindungen führen, sind bezüglich ihrer Mechanismen recht mannigfaltig. Während im Falle des P_4S_3 und P_4S_5 auch nach langen Reaktionszeiten bei -33° nur eine partielle Lösung der P—S—P-Bindungen erfolgt, unterliegt P_4S_7 unter den gleichen Bedingungen der Disproportionierung unter Bildung von einfach gebauten Thiophosphaten und komplizierter gebauten Verbindungen mit drei- und zweiwertigem Phosphor. Beim P_4S_{10} erfolgt bei -33° nach längeren Reaktions-

¹⁾ VI. Mittel.: H. BEHRENS und L. HUBER, Chem. Ber. 93, 1137 [1960].

²⁾ Über Teilergebnisse dieser Arbeit wurde anlässlich der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Stuttgart, April 1960, vorgetragen: H. BEHRENS und Mitarbb., Angew. Chem. 72, 583 [1960].

³⁾ H. BEHRENS und L. HUBER, Chem. Ber. 93, 921 [1960].

⁴⁾ H. BEHRENS und L. HUBER, Chem. Ber. 92, 2252 [1959].

⁵⁾ H. BEHRENS und K. KINZEL, Z. anorg. allg. Chem. 299, 241 [1959].

⁶⁾ A. STOCK und B. HOFFMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 1967 [1906].

⁷⁾ H. BEHRENS und L. HUBER, Chem. Ber. 93, 1137 [1960].

zeiten, bei höheren Temperaturen entsprechend schneller, die Bildung einfach gebauter Thiophosphatverbindungen mit drei und zwei Schwefelatomen im Anion.

Es lag nun nahe, solche Versuche in flüssigem NH_3 auch auf die Phosphorselenide auszudehnen. Allerdings beschränken sich diese Untersuchungen auf das Tetraphosphor-triselenid und das Phosphor(V)-selenid, da die Existenz von weiteren in der Literatur beschriebenen Phosphorseleniden zweifelhaft ist.

A. REAKTION VON TETRAPHOSPHOR-TRISELENID MIT FLÜSSIGEM AMMONIAK

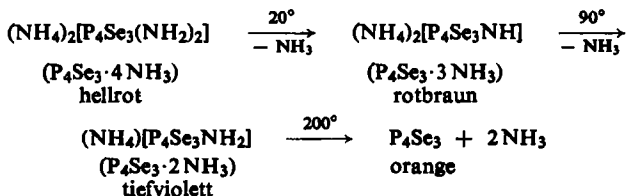
Nach röntgenographischen Untersuchungen von E. KEULEN und A. VOS⁸⁾ besitzt P_4Se_3 die gleiche Struktur wie die analoge Schwefelverbindung P_4S_3 , d. h. es liegt ein verzerrtes Tetraeder wie beim weißen Phosphor vor, in dem die drei Selenatome in die von einem Phosphoratom ausgehenden drei Bindungen als P—Se—P-Brücken eingebaut sind. Wegen der weitgehend analogen Strukturverhältnisse ist demgemäß zu erwarten, daß sich Tetraphosphor-triselenid gegenüber flüssigem Ammoniak in ähnlicher Weise wie P_4S_3 verhält. Wie diesbezügliche Versuche ergeben haben, ist dies auch tatsächlich der Fall.

Kondensiert man nämlich NH_3 auf P_4Se_3 , so erhält man, je nach Konzentration, eine orange bis tiefrot gefärbte Lösung. Es bedarf allerdings wegen der mäßigen Löslichkeit dieser Verbindung in flüssigem NH_3 einer längeren Extraktion, um das gesamte Phosphorselenid in Lösung zu bringen. Aus den verschiedenen Fraktionen kristallisieren nach dem Abdunsten des NH_3 hellrote Substanzen aus, die bei -33° die gleiche Zusammensetzung, nämlich $\text{P}_4\text{Se}_3 \cdot 4\text{NH}_3$, aufweisen. Diese können der mit P_4S_3 unter den gleichen Bedingungen erhaltenen Verbindung $\text{P}_4\text{S}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ an die Seite gestellt und als Ammoniumsalz $(\text{NH}_4)_2[\text{P}_4\text{Se}_3(\text{NH}_2)_2]$ aufgefaßt werden, in dem sich zwei der insgesamt drei P—Se—P-Bindungen gelöst haben, während die dritte erhalten bleibt. Wie im Falle des $(\text{NH}_4)_2[\text{P}_4\text{S}_3(\text{NH}_2)_2]$ haben sich auch hier an die Elektronenlücken bei zwei Phosphoratomen je ein NH_2^- -Ion angelagert, wodurch das $[\text{P}_4\text{Se}_3(\text{NH}_2)_2]^{2-}$ -Anion gebildet wird, dessen Zweiwertigkeit sich durch Fällung mit komplexen Metallkationen, z. B. mit $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, nachweisen läßt.

Beim Erwärmen auf 20° im Hochvakuum gibt $(\text{NH}_4)_2[\text{P}_4\text{Se}_3(\text{NH}_2)_2]$, wie die analoge Schwefelverbindung, intramolekular NH_3 ab und bildet rotbraunes $\text{P}_4\text{Se}_3 \cdot 3\text{NH}_3$, das entsprechend als Imidoverbindung $(\text{NH}_4)_2[\text{P}_4\text{Se}_3\text{NH}]$ anzusehen ist. Bei 90° erhält man schließlich die tiefviolette Amidoverbindung $(\text{NH}_4)[\text{P}_4\text{Se}_3\text{NH}_2]$, in der eine der ursprünglichen P—Se—P-Bindungen des P_4Se_3 wieder hergestellt worden ist. $(\text{NH}_4)_2[\text{P}_4\text{Se}_3\text{NH}]$ und $\text{NH}_4[\text{P}_4\text{Se}_3\text{NH}_2]$ sind in flüssigem NH_3 löslich und bilden bei -33° $(\text{NH}_4)_2[\text{P}_4\text{Se}_3(\text{NH}_2)_2]$ zurück. Im übrigen kann bezüglich des Verhaltens gegenüber Wasser, nichtoxydierenden Säuren und Laugen auf die entsprechenden Verbindungen mit Schwefel verwiesen werden. Bezeichnend ist vor allem, daß der Phosphor in den genannten Ammoniumverbindungen die gleiche Oxydationszahl wie in dem betreffenden Phosphorchalkogenid selbst besitzt. Erwärmt man nämlich $(\text{NH}_4)[\text{P}_4\text{Se}_3\text{NH}_2]$ auf 150 bis 230° , so wird unter Abgabe von NH_3 auch die *letzte* der aufgegangenen P—Se—P-Bindungen wieder hergestellt, d. h. 92% des bei der Umsetzung mit NH_3 eingesetzten P_4Se_3 werden hierbei zurückgebildet. Das thermische

⁸⁾ Acta crystallogr. [Copenhagen] 12, 323 [1959].

Verhalten von $(\text{NH}_4)_2[\text{P}_4\text{Se}_3(\text{NH}_2)_2]$ kann somit durch die folgende Übersicht wiedergegeben werden:



Die Anteile von P_4Se_3 , die oberhalb von 200° absublimieren, liegen erheblich höher als dies beim Erwärmen des $(\text{NH}_4)[\text{P}_4\text{S}_3\text{NH}_2]$ der Fall ist, wo bei 180° nur ca. 60% als P_4S_3 auftreten. Trotz gründlicher Versuche war es jedoch nicht möglich, in dem nach dem Absublimieren des P_4Se_3 verbleibenden, in flüssigem NH_3 weitgehend unlöslichen Rückstand definierte Verbindungen zu isolieren. Insbesondere konnten nicht, wie beim P_4S_3 , Verbindungen erhalten werden, in denen das Selen im P_4Se_3 durch NH -Gruppen ersetzt ist.

Erhitzt man diesen Rückstand aber weiter auf 750° , so erfolgt eine Disproportionierung unter Bildung von Phosphordampf und P_3N_5 , die eindeutig zeigt, daß die Oxydationszahl des Phosphors in diesem die gleiche sein muß, wie im P_4Se_3 . Dies konnte dadurch nachgewiesen werden, daß in einem Versuch eine bestimmte Menge P_4Se_3 mit flüssigem Ammoniak umgesetzt, das erhaltene $(\text{NH}_4)_2[\text{P}_4\text{Se}_3(\text{NH}_2)_2]$ allmählich auf 750° erhitzt und die anfallenden Mengen von P_4Se_3 und P_3N_5 quantitativ bestimmt wurden. Demgemäß muß die Disproportionierung nach der Gleichung



verlaufen.

B. REAKTION VON PHOSPHOR(V)-SELENID MIT FLÜSSIGEM AMMONIAK

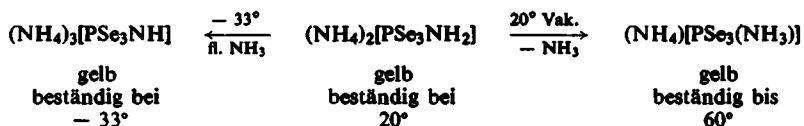
Während Phosphor(V)-sulfid, wie auch Phosphor(V)-oxyd, Urotropinstruktur besitzt, ist der Bau des schwarzvioletten Phosphor(V)-selenids, das man durch Zusammenschmelzen von rotem Phosphor und metallischem Selen unter bestimmten Bedingungen gewinnen kann, bis jetzt nicht bekannt. Röntgenographische Pulveraufnahmen weisen jedoch darauf hin, daß die Verbindung amorph ist. Wegen der außerordentlich geringen Löslichkeit in C_6H_6 , CS_2 und CCl_4 ist eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung nicht durchführbar. Ebenso ist eine Ermittlung der Dampfdichte wegen der Zersetzlichkeit oberhalb des Schmelzpunktes nicht möglich. Wegen der unbekanntem Molekulargröße wird das bei den folgenden Reaktionen mit flüssigem NH_3 verwendete Phosphor(V)-selenid daher einfach als P_2Se_5 formuliert.

Bringt man dieses mit flüssigem NH_3 unterhalb von -33° zusammen, so entsteht zunächst eine hellgelbe Lösung, ohne daß sich auch beim Kühlen auf -70° eine schwerer lösliche Verbindung abscheidet. Beim Erwärmen im Einschlußrohr auf Raumtemperatur scheidet sich innerhalb von vierzehn Tagen ein hellgelber Niederschlag aus, der sich als Diammonium-amido-triselenophosphat, $(\text{NH}_4)_2[\text{PSe}_3\text{NH}_2]$, erweist. Kühlt man die nach dem Abfiltrieren dieser Verbindung erhaltene Lösung auf -70° ab, so fällt hellgelbes, schön kristallisiertes Triammonium-tetraselenophosphat,

um. Auffallend ist im Falle des Phosphor(V)-selenids das Auftreten einer Tetraselenuverbindung, deren Schwefelanalogen bei der Reaktion des P_4S_{10} nicht entsteht. $(NH_4)_3[PS_4]$ bildet sich vielmehr, wie BEHRENS und KINZEL⁵⁾ zeigen konnten, als Reaktionsprodukt bei der Umsetzung von P_4S_7 mit flüssigem Ammoniak.

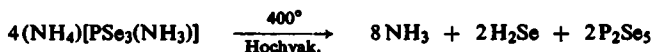
Eigenschaften der Seleno-phosphate

Die bei den Umsetzungen entstehenden gelben Tetra-, Tri- und Diselenophosphate riechen schwach nach H_2Se ; sie werden durch Wasser und Lauge hydrolysiert und müssen unter Stickstoff aufbewahrt werden, weil an der Luft, unter Abscheidung von elementarem rotem Selen, alsbald Oxydation erfolgt. Als besonders unbeständig erweist sich $(NH_4)_3[PS_4]$, das sich sogar in Stickstoffatmosphäre bereits nach einigen Tagen unter Abgabe von H_2Se und Abscheidung von elementarem Selen zersetzt. $(NH_4)_2[PS_3NH_2]$ nimmt gemäß

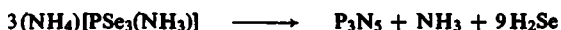


beim Zusammenbringen mit flüssigem NH_3 ein Mol NH_3 /Mol $(NH_4)_2[PS_3NH_2]$ auf und geht dabei in die Imidoverbindung $(NH_4)_3[PS_3NH]$ über, die bis -33° beständig ist. Andererseits verliert $(NH_4)_2[PS_3NH_2]$ bei 20° im Hochvakuum NH_3 , wobei die Metaverbindung $(NH_4)[PS_3(NH_3)]$ entsteht. Die NH_3 -Molekel, welche die Elektronenlücke am Phosphor ausfüllt, zeigt, daß diese Verbindung, im Gegensatz zu den Metaphosphaten, nicht polymerisiert ist. Hiermit schließt sich das Amido-triselenophosphat dem Amido-trithiophosphat an, das ebenfalls bei 20° NH_3 verliert und in das solvatisierte Thiometaphosphat $NH_4[PS_3(NH_3)]$ übergeht, welches oberhalb von 60° unter Abgabe von H_2S zerfällt.

Erwärmt man $(NH_4)[PS_3(NH_3)]$ auf über 100° , so erfolgt bereits minimale Abgabe von H_2Se , bei 150° treten geringe Mengen von P_2Se_5 auf. Bei 400° erfolgt vollständige Zersetzung gemäß



Nimmt man den thermischen Abbau im Ammoniakstrom vor, so wird zwischen 700 und 800° P_3N_5 gebildet:



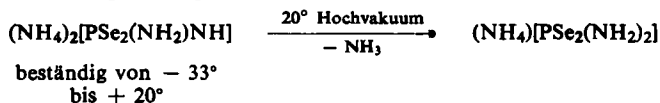
Diese Reaktionen verlaufen in der gleichen Weise, wie sie STOCK und HOFFMANN⁶⁾ für die analoge Schwefelverbindung beschrieben haben. Während die genannten Autoren als Zwischenstufe bei ca. 270° intermediär PNS fassen konnten, war die Isolierung einer Verbindung der Zusammensetzung PNSe allerdings nicht möglich. Die Analysen lassen aber darauf schließen, daß beim Erwärmen von $(NH_4)[PS_3(NH_3)]$ auf 140° gemäß



intermediär gelbes, in flüssigem NH_3 schwerlösliches Phosphor-amido-diselenid, PSe_2NH_2 , auftritt⁹⁾.

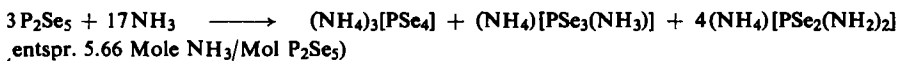
Kondensiert man auf die Diselenoverbindung $(\text{NH}_4)_2[\text{PSe}_2(\text{NH}_2)\text{NH}]$ Ammoniak auf, so zeigt sich, daß bei -33° kein weiteres NH_3 aufgenommen wird.

Die Verbindung ist also zwischen -33 und 20° beständig. Erst bei längerem Behandeln im Vakuum geht sie gemäß



unter NH_3 -Abgabe in die Diamidoverbindung über.

Bringt man P_2Se_5 im Einschlußrohr bei 20° mit flüssigem Ammoniak zur Reaktion, und behandelt nach dem Abdampfen des Lösungsmittels die entstehenden Reaktionsprodukte im Hochvakuum, so erhält man, wie oben dargelegt, anstelle von $(\text{NH}_4)_2[\text{PSe}_3\text{NH}_2]$ und $(\text{NH}_4)_2[\text{PSe}_2(\text{NH}_2)\text{NH}]$ die Verbindungen $(\text{NH}_4)[\text{PSe}_3(\text{NH}_3)]$ und $(\text{NH}_4)[\text{PSe}_2(\text{NH}_2)_2]$. Dies hat nach der Gleichung:



einen erheblich geringeren Verbrauch an NH_3 zur Folge, was auch durch einen entsprechenden Versuch nachgewiesen werden konnte.

Im übrigen läßt sich die Dreiwertigkeit des $[\text{PSe}_4]^{3\ominus}$ und die Zweiwertigkeit des $[\text{PSe}_2(\text{NH}_2)\text{NH}]^{2\ominus}$ -Ions durch Fällungsreaktionen mittels komplexer Metallkationen im Ammonosystem nachweisen, wobei z. B. mit $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4](\text{SCN})_2$ graubraunes $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{PSe}_4]_2$ und hellbraunes $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4][\text{PSe}_2(\text{NH}_2)\text{NH}]$ erhalten wird.

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

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. Die Umsetzung von P_4Se_3 mit flüssigem NH_3

Das für die Umsetzungen mit flüssigem NH_3 benötigte P_4Se_3 wird nach J. MEYER¹⁰⁾ durch Zusammenschmelzen der dem Molverhältnis entsprechenden Mengen an Selen und rotem Phosphor dargestellt und zur Reinigung zweimal i. Hochvak. bei 200° sublimiert. Auf 1 g des nunmehr analysenreinen Produktes kondensiert man ca. 20 bis 30 ccm über Natrium getrocknetes NH_3 . Da die Reaktion verhältnismäßig langsam vor sich geht, gelingt eine vollständige Umsetzung nur durch mehrfaches Umkondensieren des Lösungsmittels. Die aus den gelb bis orange gefärbten Lösungen nach dem Abdunsten des NH_3 erhaltenen schön kristallisierten Substanzen erweisen sich stets als $\text{P}_4\text{Se}_3 \cdot 4\text{NH}_3$, ganz gleich ob man die zuerst oder zuletzt in Lösung gegangenen Anteile analysiert.

$\text{P}_4\text{Se}_3 \cdot 4\text{NH}_3 = (\text{NH}_4)_2[\text{P}_4\text{Se}_3(\text{NH}_2)_2]$ (428.9)	Ber. N 13.05 P 28.89 Se 55.23
Erste Fraktion	Gef. N 13.00 P 28.61 Se 54.62
Letzte Fraktion	Gef. N 12.98 P 28.58 Se 54.81

⁹⁾ G. HASCHKA, Dissertat. Techn. Hochschule München 1960.

¹⁰⁾ Z. anorg. allg. Chem. 30, 258 [1902].

Zur Analyse: Der Aufschluß der Verbindung wird hier, wie in allen folgenden Fällen, in der schon früher¹¹⁾ beschriebenen Weise mit konz. Salpetersäure im Einschlußrohr durchgeführt und das Selen mit Hydrazinsulfat elementar abgeschieden und direkt ausgewogen. Die Bestimmung des Phosphors erfolgt im Filtrat nach der Molybdatmethode, diejenige des Stickstoffs nach Kjeldahl.

Zum Nachweis der *Zweiwertigkeit* des $[P_4Se_3(NH_2)_2]^{2-}$ -Anions wird die Lösung von $(NH_4)_2[P_4Se_3(NH_2)_2]$ in flüssigem NH_3 mit einer solchen von $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$ im gleichen Lösungsmittel umgesetzt. Wegen der großen Zersetzlichkeit der erhaltenen hellbraunen Verbindung läßt sich nur eine Verhältnisanalyse durchführen.

5.48 ccm n_{10} $Na_2S_2O_3$, entspr. 0.0095 g Cr; 1.9791 g $P_2O_5 \cdot 24 MoO_3$, entspr. 0.0341 g P; 0.0648 g Se

Cr:P:Se = 1.00:6.03:4.49 (theoret. 1.00:6.00:4.50), entspr. $[Cr(NH_3)_6]_2[P_4Se_3(NH_2)_2]_3$

Thermischer Abbau von $(NH_4)_2[P_4Se_3(NH_2)_2]$: Behandelt man das durch Umsetzung von P_4Se_3 mit flüssigem NH_3 erhaltene hellrote $(NH_4)_2[P_4Se_3(NH_2)_2]$ bei 20° i. Hochvak., so bildet sich unter Abgabe von NH_3 rotbraunes $P_4Se_3 \cdot 3NH_3 = (NH_4)_2[P_4S_3NH]$.

$(NH_4)_2[P_4Se_3NH]$ (411.9) Ber. N 10.20 P 30.08 Se 57.52 Gef. N 10.16 P 29.81 Se 56.98

Bei mehrstündigem Erhitzen i. Hochvak. auf 90 bis 100° erfolgt weitere Abgabe von NH_3 . Die Analyse der tiefvioletten Verbindung ergibt eine Zusammensetzung gemäß $P_4Se_3 \cdot 2NH_3 = (NH_4)[P_4Se_3NH_2]$.

$(NH_4)[P_4Se_3NH_2]$ (394.9) Ber. N 7.09 P 31.38 Se 60.00 Gef. N 7.03 P 31.21 Se 59.43

Erhitzt man $(NH_4)[P_4Se_3NH_2]$ weiter, so sublimieren — bei 160° langsam, bei 230° sehr rasch — unter gleichzeitiger Abgabe von NH_3 und wenig H_2Se große Mengen von orange-farbenem P_4Se_3 ab. Hierbei werden ca. 92% des ursprünglich mit flüssigem NH_3 umgesetzten P_4Se_3 zurückgewonnen. Der verbleibende minimale Rückstand gibt bei weiterem Erwärmen auf 300° Phosphordampf ab und geht in P_3N_5 über.

P_3N_5 (162.9) Ber. N 42.95 P 57.05 Gef. N 42.49 P 56.68

Zur quantitativen Untersuchung der thermischen Zersetzung von $(NH_4)_2[P_4Se_3(NH_2)_2]$ werden in einem besonderen Versuch 9.140 g P_4Se_3 (entspr. 3.115 g P) mit fl. NH_3 zur Reaktion gebracht und das erhaltene $(NH_4)_2[P_4Se_3(NH_2)_2]$ zunächst auf 230° erwärmt. Hierbei sublimieren 8.430 g P_4Se_3 (entspr. 2.872 g P) — d. s. 92.2% der umgesetzten Menge — ab, so daß der zurückbleibende Rückstand noch 0.243 g P enthalten muß. Beim weiteren Erhitzen auf 750° ergibt die direkte Auswaage 0.137 g P_3N_5 (entspr. 0.077 g P). Somit liegen im P_3N_5 gemäß Disproportionierungsgleichung S. 1193 31.7% des im Rückstand enthaltenen Phosphors als P_3N_5 vor (theoret. 30.0%).

B. Die Reaktion des Phosphor(V)-selenids mit flüssigem Ammoniak

Das für die Umsetzung mit flüssigem NH_3 benötigte schwarz-violette P_2Se_5 wird nach W. MUTHMANN und A. CLEVER¹²⁾ durch Zusammenschmelzen von elementarem Selen und rotem Phosphor im entsprechenden Molverhältnis unter Stickstoff dargestellt und das erhaltene Rohprodukt bei 300 bis 350° i. Hochvak. sublimiert⁹⁾.

1. *Umsetzung bei 20°*: Bringt man P_2Se_5 mit flüssigem NH_3 in einem Einschlußrohr bei 20° zur Reaktion, so lassen sich nach einigen Tagen gelbe Kristalle von $(NH_4)_2[PS_3NH_2]$ abfiltrieren, die mit flüssigem NH_3 gewaschen und analysiert werden.

$(NH_4)_2[PS_3NH_2]$ (320.0) Ber. N 13.14 P 9.68 Se 74.03

Gef. N 12.90, 12.88 P 9.71, 9.62 Se 73.80, 73.65

¹¹⁾ Chem. Ber. 92, 2256 [1959].

¹²⁾ Z. anorg. allg. Chem. 13, 191 [1897].

Das gelbe Filtrat enthält $(\text{NH}_4)_3[\text{PSe}_4]$ und $(\text{NH}_4)_2[\text{PSe}_2(\text{NH}_2)\text{NH}]$ nebeneinander. Ersteres kristallisiert beim Kühlen auf -70° in blaßgelben Nadelchen aus, die mit sehr wenig flüssigem NH_3 gewaschen werden.

$(\text{NH}_4)_3[\text{PSe}_4]$ (400.9) Ber. N 10.48 P 7.73 Se 78.77
Gef. N 10.44, 10.37 P 7.69, 7.72 Se 78.21, 78.45

Wegen der Löslichkeit von $(\text{NH}_4)_3[\text{PSe}_4]$, besonders oberhalb von -70° , gelingt eine Isolierung des in flüssigem NH_3 sehr leicht löslichen $(\text{NH}_4)_2[\text{PSe}_2(\text{NH}_2)\text{NH}]$ nur durch fraktionierte Kristallisation und fraktioniertes Lösen, wodurch sämtliches $(\text{NH}_4)_3[\text{PSe}_4]$ praktisch vollständig entfernt wird. Die folgende Zusammenstellung ergibt den Verlauf der Trennung an Hand der Verhältnisanalysen P:Se.

Verhältnis P:Se wie 1.000:2.220; 1.000:2.210; 1.000:2.191; 1.000:2.143; 1.000:2.077.

Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels bleibt die Verbindung $(\text{NH}_4)_2[\text{PSe}_2(\text{NH}_2)\text{NH}]$ zurück.

$(\text{NH}_4)_2[\text{PSe}_2(\text{NH}_2)\text{NH}]$ (256.0) Ber. N 21.89 P 12.10 Se 61.68 Gef. N 21.08 P 11.78 Se 61.88

Zur Ermittlung der gebildeten Menge $(\text{NH}_4)_2[\text{PSe}_3\text{NH}_2]$ werden 16.390 g P_2Se_5 (entspr. 2.186 g P) mit flüssigem NH_3 umgesetzt und das abgeschiedene $(\text{NH}_4)_2[\text{PSe}_3\text{NH}_2]$ nach vierzehntägiger Reaktionszeit direkt ausgewogen. Gef. 3.590 g $(\text{NH}_4)_2[\text{PSe}_3\text{NH}_2]$, entspr. 0.349 g P, d. s. 16.0% des Gesamt-P.

2. *Umsetzung bei 60 und 120°*: Die Umsetzung bei 60° wird ebenfalls im Einschlußrohr, die bei 120° im Autoklaven durchgeführt. Kontrollanalysen zeigen, daß nach dem Abdampfen des Lösungsmittels — wie bei den bei Raumtemperatur erfolgten Versuchen — ein Gemisch der Verbindungen $(\text{NH}_4)_2[\text{PSe}_3\text{NH}_2]$, $(\text{NH}_4)_3[\text{PSe}_4]$ und $(\text{NH}_4)_2[\text{PSe}_2(\text{NH}_2)\text{NH}]$ vorliegt.

Zur Feststellung der bei 60 bzw. 120° nach vierzehntägiger Reaktionszeit gebildeten Anteile von $(\text{NH}_4)_2[\text{PSe}_3\text{NH}_2]$ werden eingewogene Mengen von P_2Se_5 mit flüssigem NH_3 zur Umsetzung gebracht.

bei 60° : 41.900 g P_2Se_5 (entspr. 5.573 g P) geben 14.000 g $(\text{NH}_4)_2[\text{PSe}_3\text{NH}_2]$
(entspr. 1.358 g P), d. s. 24.4% des Gesamt-P.

bei 120° : 4.091 g P_2Se_5 (entspr. 0.543 g P) geben 1.770 g $(\text{NH}_4)_2[\text{PSe}_3\text{NH}_2]$
(entspr. 0.173 g P), d. s. 31.8% des Gesamt-P.

3. Eigenschaften der Selenophosphate

$(\text{NH}_4)_3[\text{PSe}_4]$: Zum Nachweis der Dreiwertigkeit des $[\text{PSe}_4]^{3-}$ -Ions wird eine Lösung von $(\text{NH}_4)_3[\text{PSe}_4]$ mit einer solchen von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4](\text{SCN})_2$ in flüssigem NH_3 umgesetzt. Der graubräunliche Niederschlag erweist sich als $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{PSe}_4]_2$.

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{PSe}_4]_2$ (1074.1) Ber. N 15.65 Ni 16.39 P 5.77 Se 58.81
Gef. N 15.18 Ni 16.01 P 5.55 Se 58.09

$(\text{NH}_4)_2[\text{PSe}_3\text{NH}_2]$: Das gegenüber $(\text{NH}_4)_3[\text{PSe}_4]$ wesentlich beständigere, in flüssigem NH_3 schwerlösliche $(\text{NH}_4)_2[\text{PSe}_3\text{NH}_2]$ nimmt beim Aufkondensieren des genannten Lösungsmittels bei -33° NH_3 auf und geht dabei in $(\text{NH}_4)_3[\text{PSe}_3\text{NH}]$ über.

$(\text{NH}_4)_3[\text{PSe}_3\text{NH}]$ (337.0) Ber. N 16.63 P 9.19 Se 70.29
Gef. N 16.39, 16.37 P 9.21, 9.22 Se 69.90, 69.71

Die bis -33° beständige Verbindung bildet bei Temperaturerhöhung unter NH_3 -Abgabe wieder $(\text{NH}_4)_2[\text{PSe}_3\text{NH}_2]$ zurück, das i. Hochvak. weiterhin NH_3 verliert und dabei in $(\text{NH}_4)[\text{PSe}_3(\text{NH}_3)]$ übergeht.

$(\text{NH}_4)[\text{PSe}_3(\text{NH}_3)]$ (302.9) Ber. N 9.25 P 10.23 Se 78.19
Gef. N 9.15, 9.03 P 10.24, 10.22 Se 77.70, 77.68

Diese Verbindung ist bis 60° beständig. Oberhalb von 150° beginnen Spuren, bei 300° viel P_2Se_5 abzusublimieren.

P_2Se_5 (456.8) Ber. P 13.57 Se 86.43 Gef. P 13.48 Se 85.97

Beim Erwärmen von $(NH_4)_2[PSe_3NH_2]$ im NH_3 -Strom erfolgt ab 120° Bildung von viel $(NH_4)_2Se$, das sich teilweise in Form farbloser Kristalle an den kälteren Teilen des Reaktionsgefäßes niederschlägt. Bei 750° ist der gelb gefärbte Rückstand in farbloses P_3N_5 übergegangen.

P_3N_5 (162.9) Ber. N 42.95 P 57.05 Gef. N 42.84 P 56.52

$(NH_4)_2[PSe_2(NH_2)NH]$: Das in flüssigem NH_3 sehr gut lösliche $(NH_4)_2[PSe_2(NH_2)NH]$ nimmt bei -33° kein weiteres NH_3 auf. Dagegen verliert die Verbindung solches bei 20° i. Hochvak. und geht in das NH_3 -ärmere, ebenfalls gelbe $(NH_4)[PSe_2(NH_2)_2]$ über.

$(NH_4)[PSe_2(NH_2)_2]$ (239.0) Ber. N 17.59 P 12.96 Se 66.08 Gef. N 17.28 P 13.11 Se 66.40

Fällt man eine Lösung von $(NH_4)_2[PSe_2(NH_2)NH]$ mit $[Ni(NH_3)_4](SCN)_2$ in flüssigem NH_3 , so erhält man einen hellbraunen Niederschlag, in dem sich Ni:P wie 1:1 verhalten, was der Zweiwertigkeit des $[PSe_2(NH_2)NH]^{2-}$ -Anions entspricht.

0.0845 g Ni-Dimethylglyoxim, entspr. 0.0172 g Ni; 0.5412 g $P_2O_5 \cdot 24 MoO_3$, entspr. 0.0093 g P
Ni:P = 1.00:1.02 (theoret. 1.00:1.00), entspr. $[Ni(NH_3)_4][PSe_2(NH_2)NH]$.

4. Bestimmung der bei den Umsetzungen von P_2Se_5 verbrauchten NH_3 -Mengen: P_2Se_5 wird mit fl. NH_3 bei 20, 60 und 120° zur Reaktion gebracht und nach 14 Tagen die jeweilige Gewichtszunahme nach dem Abdampfen des Lösungsmittels bestimmt. Bezogen wird auf die bei 20° vorliegenden Verbindungen $(NH_4)_3[PSe_4]$, $(NH_4)_2[PSe_3NH_2]$ und $(NH_4)_2[PSe_2(NH_2)NH]$ (Gleichungen S. 1194).

Umsetzung bei 20°: Einwaage 16.39 g P_2Se_5 , Gewichtszunahme 4.49 g, entspr. 7.3 Molen NH_3 /Mol P_2Se_5 (ber. 7.33).

Umsetzung bei 60°: Einwaage 9.28 g P_2Se_5 , Gewichtszunahme 2.45 g, entspr. 7.1 Molen NH_3 /Mol P_2Se_5 (ber. 7.25).

Umsetzung bei 120°: Einwaage 4.09 g P_2Se_5 , Gewichtszunahme 1.10 g, entspr. 7.2 Molen NH_3 /Mol P_2Se_5 (ber. 7.17).

In einem weiteren Versuch wird die NH_3 -Aufnahme bei einer bei 20° durchgeführten Umsetzung bestimmt, bei der die Reaktionsprodukte nach dem Abdampfen bei 20° i. Hochvak. behandelt werden. In diesem Fall bildet sich anstelle von $(NH_4)_2[PSe_2(NH_2)NH]$ $(NH_4)[PSe_2(NH_2)_2]$ (Gleichung S. 1196). Einwaage: 10.20 g P_2Se_5 , Gewichtszunahme 2.13 g, entspr. 5.6 Molen NH_3 /Mol P_2Se_5 (ber. 5.66).