

## HELMUT BEHRENS und JOHANN OSTERMEIER

Zur Kenntnis des Verhaltens von Nichtmetallchalkogeniden gegenüber flüssigem Ammoniak, VIII<sup>1)</sup>

### Über Reaktionen der Sulfide des Siliciums, Germaniums und Zinns im Ammonosystem<sup>2)</sup>

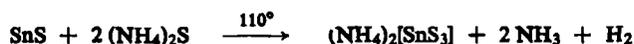
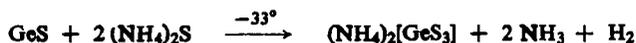
Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 28. Juli 1961)

Bei der Umsetzung von  $\text{SiS}_2$  mit flüssigem Ammoniak bei  $-33^\circ$  lassen sich unter verschiedenen Bedingungen die Verbindungen  $\text{SiNH}(\text{SNH}_4)_2$ ,  $\text{SiS}(\text{NH}_2)_2$  und  $\text{SiSNH}$  nachweisen. — Während  $\text{GeS}$  mit flüss. Ammoniak nicht reagiert, löst sich  $\text{GeS}_2$  unter Bildung von  $\text{NH}_4[\text{GeS}_2\text{NH}_2]$ . Mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  bildet  $\text{GeS}_2$  im Ammonosystem  $(\text{NH}_4)_2[\text{GeS}_3]$ , das, wie auch  $\text{NH}_4[\text{GeS}_2\text{NH}_2]$ , gemäß



unter Abgabe von  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}$  in  $\text{GeS}_2$  übergeht. Mit  $\text{KNH}_2$  bildet eine Lösung von  $\text{GeS}_2$  in flüss. Ammoniak in einer neutralisationsanalogen Reaktion schwerlösliches  $\text{K}_2[\text{GeS}_2\text{NH}]$ . Das in flüss. Ammoniak unlösliche  $\text{SnS}_2$  setzt sich mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  zu  $(\text{NH}_4)_4[\text{SnS}_4]$  und  $(\text{NH}_4)_2[\text{SnS}_3]$  um, die beide oberhalb von  $100^\circ$   $\text{SnS}_2$  zurückbilden. —  $\text{GeS}$  und  $\text{SnS}$  werden durch  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  in flüss. Ammoniak unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung oxydiert:



In früheren Arbeiten wurde das Verhalten der Phosphorsulfide  $\text{P}_4\text{S}_3$ <sup>3)</sup>,  $\text{P}_4\text{S}_5$ <sup>4)</sup>,  $\text{P}_4\text{S}_7$ <sup>5)</sup>,  $\text{P}_4\text{S}_{10}$ <sup>5)</sup>, des Tetraphosphor-tetrathiohexoxids  $\text{P}_4\text{S}_4\text{O}_6$ <sup>6)</sup>, der Phosphorselenide  $\text{P}_4\text{Se}_3$  und  $\text{P}_2\text{Se}_5$ <sup>1)</sup> sowie des Arsen(III)-sulfids<sup>7)</sup> und -selenids<sup>8)</sup> gegenüber flüssigem Ammoniak untersucht und die Reaktionsvorgänge aufgeklärt. Im folgenden werden die Versuche auf die Sulfide des Siliciums, Germaniums und Zinns ausgedehnt und darüber hinaus auch Umsetzungen mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  und  $\text{KNH}_2$  im Ammonosystem beschrieben.

<sup>1)</sup> VII. Mitteil.: H. BEHRENS und G. HASCHKA, Chem. Ber. 94, 1191 [1961].

<sup>2)</sup> 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].

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

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

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

<sup>6)</sup> H. BEHRENS und L. HUBER, Chem. Ber. 93, 1137 [1960].

<sup>7)</sup> H. BEHRENS und L. GLASSER, Z. anorg. allg. Chem. 278, 174 [1955].

<sup>8)</sup> H. BEHRENS und L. GLASSER, Z. anorg. allg. Chem. 282, 12 [1955].

## A. UMSETZUNGEN VON SILICIUMDISULFID MIT FLÜSSIGEM AMMONIAK

Während *Schwefelkohlenstoff* ( $\text{CS}_2$ ) mit flüssigem Ammoniak nach W. H. HILL und D. J. SALLEY<sup>9)</sup> zwischen  $-33$  und  $-22^\circ$  quantitativ in Ammoniumdithio-carbamat unter Lösung einer der  $\text{C}=\text{S}$ -Doppelbindungen übergeführt wird,



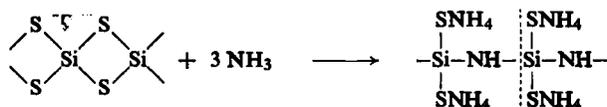
unterliegt *Siliciumdisulfid* nach Untersuchungen von M. BLIX und W. WIRBELAUER<sup>10)</sup> oberhalb Raumtemperatur der Ammonolyse zu Siliciumdiimid,  $\text{Si}(\text{NH})_2$ . Diese Verbindung erhielten auch E. VIGOUROUX und HUGOT<sup>11)</sup> bei der Reaktion von  $\text{SiCl}_4$ , das bei  $-33^\circ$  Siliciumtetramid,  $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$ , bildet, welches dann oberhalb von  $0^\circ$  unter  $\text{NH}_3$ -Abgabe ebenfalls in  $\text{Si}(\text{NH})_2$  übergeht.

Im Gegensatz zu den Untersuchungen von BLIX und WIRBELAUER<sup>10)</sup> wurde von uns die Reaktion von  $\text{SiS}_2$  mit flüssigem Ammoniak bei  $-33^\circ$  untersucht. Hierfür wurde ein Präparat verwendet, das nach der Methode von M. SCHMEISSER und Mitarbb.<sup>12)</sup> durch thermische Zersetzung von Tetraäthyl-kieselsäure-thioester bei  $200^\circ$  unter Zusatz von elementarem Schwefel dargestellt worden war,



und das — wie eigene Pulveraufnahmen gezeigt haben — die gleiche Faserstruktur besitzt, wie sie von E. ZINTL und K. LOOSEN<sup>13)</sup> für die bei  $1100-1300^\circ$  aus  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{S}_3$ <sup>14)</sup> dargestellte Verbindung nachgewiesen wurde. Hiernach liegt bekanntlich ein Kettenmolekül vor, in dem die Si-Atome jeweils durch zwei S-Brücken verknüpft sind.

Bringt man das durch Zersetzung von  $\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_4$  bei  $200^\circ$  dargestellte  $\text{SiS}_2$  unterhalb von  $-33^\circ$  mit flüssigem Ammoniak zusammen, so ist äußerlich keine Reaktion erkennbar, vielmehr ist die Verbindung in dem genannten Lösungsmittel völlig unlöslich. Nach gründlichem Auswaschen mit flüssigem  $\text{NH}_3$  ergibt eine bei  $-33^\circ$  durchgeführte Analyse, daß *eine* Molekel  $\text{SiS}_2$  *drei* Molekeln  $\text{NH}_3$  aufgenommen hat. Diese Reaktion ist nur so zu deuten, daß *eine* der —S-Brücken, durch die die zwei Si-Atome im  $\text{SiS}_2$  miteinander verbunden sind, durch eine —NH-Brücke ersetzt wird. Die *zweite* —S-Brücke wird dagegen gelöst, so daß sich an jedem Si-Atom zwei — $\text{SNH}_4$ -Gruppen befinden:



Nach dem Abdampfen des flüssigen Ammoniaks und anschließendem Erwärmen auf  $20^\circ$  wird 1 Mol  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ /Mol  $\text{SiS}_2 \cdot 3 \text{NH}_3$  abgegeben, so daß bei dieser Tempera-

9) Amer. Pat. 2235747 vom 25. 8. 1939; C. 1941 II, 1328.

10) Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 4224 [1903].

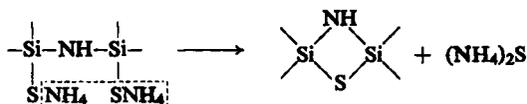
11) C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 136, 1670 [1903].

12) Angew. Chem. 69, 781 [1957].

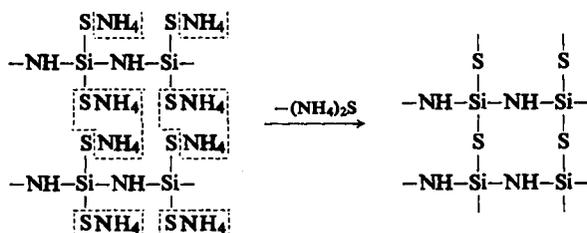
13) Z. physik. Chem., Abt. A 174, 301 [1935].

14) E. TIEDE und M. THIMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 1703 [1926].

tur eine Verbindung der Bruttozusammensetzung  $\text{SiSNH}$  vorliegt. Die Versuchsergebnisse zeigen also, daß es unter den genannten Bedingungen möglich ist,  $\text{SiS}_2$  einer *partiellen Ammonolyse* zu unterwerfen, wobei ein S-Atom durch eine NH-Gruppe ersetzt wird. Da sich das auf diesem Wege gebildete  $\text{SiSNH}$  als röntgenamorph erweist, kann man keine Aussagen darüber machen, ob die Verbindung die gleiche Kettenstruktur wie das  $\text{SiS}_2$  besitzt, was bei einer *intramolekularen*  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Abspaltung aus der Verbindung  $\text{SiS}_2 \cdot 3 \text{NH}_3$  der Fall wäre:

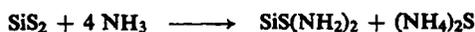


Immerhin wäre auch eine *intermolekulare* Abspaltung von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  denkbar, so daß sich dann eine Kondensation im Sinne des folgenden Formelbildes abspielen würde:

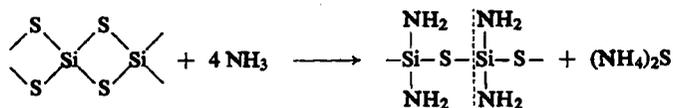


Kondensiert man nun erneut Ammoniak auf und erwärmt dann im Einschlußrohr auf  $60^\circ$ , so läßt sich bei mehrmaligem Wiederholen dieses Vorganges sämtlicher Schwefel durch  $-\text{NH}$ -Gruppen ersetzen, so daß man schließlich unter vollständiger Solvolyse analysenreines  $\text{Si}(\text{NH})_2$  erhält. Im Gegensatz hierzu erwiesen sich die von BLIX und WIRBELAUER<sup>10</sup> erhaltenen  $\text{Si}(\text{NH})_2$ -Produkte noch als stark schwefelhaltig.

Grundsätzlich andersartig verhält sich ein ebenfalls aus  $\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_4$  dargestelltes  $\text{SiS}_2$ -Präparat, das vor der Umsetzung mit flüssigem Ammoniak 2 Stdn. auf  $450^\circ$  i. Hochvak. erhitzt wurde. Obwohl auch hier das gleiche Röntgendiagramm vorliegt, setzt in diesem Falle die partielle Ammonolyse bereits bei  $-33^\circ$  ein, so daß nach dem Abfiltrieren des flüssigen Ammoniaks und des hierin gelösten  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  bei  $-33^\circ$  Siliciumdiamidosulfid vorliegt:



Dieser Vorgang läßt sich in der Weise erklären, daß eine der  $-\text{Si}-\text{S}-\text{Si}-$ Brücken aufgeht und unter Abspaltung von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  zwei  $\text{NH}_2$ -Gruppen an jedes Siliciumatom angelagert werden:



Die Diamidoverbindung spaltet oberhalb von  $0^\circ$  Ammoniak ab, so daß bei  $20^\circ$  wiederum  $\text{SiSNH}$  vorliegt. Da sich die Verbindung wieder als röntgenamorph erweist, kann auch in diesem Falle nicht entschieden werden, ob die  $\text{NH}_3$ -Abspaltung intra-

oder intermolekular erfolgt, d. h. ob eine Faserstruktur mit einer S- und NH-Brücke zwischen zwei Si-Atomen oder eine Raumnetzstruktur vorliegt.

Im übrigen wird  $\text{SiS}_2$  auch in einer Lösung von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  in flüssigem Ammoniak in der gleichen Weise ammonolytisiert, d. h. es entstehen keine Thiosilikate, wie sie nach Untersuchungen von A. WEISS und G. ROCKTÄSCHEL<sup>15)</sup> aus  $\text{Ca}_2\text{Si}$  und elementarem Schwefel bei  $600^\circ$  dargestellt werden konnten.

#### B. UMSETZUNGEN DER GERMANIUMSULFIDE MIT FLÜSSIGEM AMMONIAK, SOWIE MIT AMMONIUMSULFID UND KALIUMAMID IN FLÜSSIGEM AMMONIAK

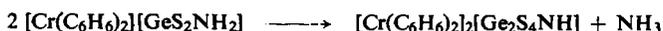
Während sich  $\text{GeS}$  mit flüssigem Ammoniak zwischen  $-78$  und  $+110^\circ$  nicht umsetzt, ist *Germaniumdisulfid* in flüssigem Ammoniak sehr gut löslich, was bereits W. C. JOHNSON und A. C. WHEATLEY<sup>16)</sup> beobachtet haben. Indessen stellten die Autoren lediglich fest, daß hierbei keine Ammonolyse erfolgt; den Lösungsvorgang untersuchten sie jedoch nicht.

Kondensiert man auf  $\text{GeS}_2$  flüssiges Ammoniak auf und dampft das Lösungsmittel bei  $-33^\circ$  ab, so bleibt eine Verbindung der Bruttozusammensetzung  $\text{GeS}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$  zurück. Diese erweist sich aufgrund von Fällungsreaktionen mit verschiedenen, in flüssigem Ammoniak löslichen, komplexen Metallkationen, die später noch im einzelnen beschrieben werden, als *Ammonium-amido-dithio-germanat*,  $\text{NH}_4[\text{GeS}_2\text{NH}_2]$ .

Die Verbindung, die im übrigen beim Kühlen der Lösung in flüssigem Ammoniak auf  $-60$  bis  $-70^\circ$  in kleinen, farblosen Nadeln auskristallisiert, ist oberhalb von  $-33^\circ$  äußerst zersetzlich. Sie geht beim Erwärmen auf Raumtemperatur i. Hochvak. bereits bei  $20^\circ$  wieder quantitativ in  $\text{GeS}_2$  über. Auch beim Erwärmen der Lösung von  $\text{GeS}_2$  in flüssigem  $\text{NH}_3$  auf  $110^\circ$  im Autoklaven erfolgt im Gegensatz zu  $\text{SiS}_2$  keinerlei Ammonolyse, d. h. beim anschließenden Abdampfen des Lösungsmittels bei  $-33^\circ$  liegt stets in der gleichen Weise  $\text{NH}_4[\text{GeS}_2\text{NH}_2]$  vor.

Die *Einwertigkeit* des Amido-dithio-germanat-Anions läßt sich, wie bereits erwähnt, durch Fällungsreaktionen mit in flüssigem Ammoniak löslichen, komplexen Metallkationen nachweisen. Hierfür eignen sich besonders  $\pi$ -Komplexe, z. B. Dibenzolchrom-jodid und Dicyclopentadienyl-kobalt(III)-nitrat<sup>17, 18)</sup>.

Man erhält hierbei orangefarbenes  $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}][\text{GeS}_2\text{NH}_2]$  und hellgelbes  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}][\text{GeS}_2\text{NH}_2]$ ; beide Verbindungen sind bis  $-33^\circ$  beständig. Mit Tetramminnickel(II)-rhodanid läßt sich blaßviolettes  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{GeS}_2\text{NH}_2]_2$ , mit Hexamminchrom(III)-nitrat orangefarbenes  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{GeS}_2\text{NH}_2]_3$  ausfällen. Die Hexamminchrom(III)-Verbindung ist auch bei Raumtemperatur noch beständig, während die Metall-Aromaten-Verbindungen  $\text{NH}_3$  abspalten und gemäß



in die *Imido-tetrathio-digermanat*-Verbindungen  $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}]_2[\text{Ge}_2\text{S}_4\text{NH}]$  (rotbraun) und  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]_2[\text{Ge}_2\text{S}_4\text{NH}]$  (orange) übergehen. Auch die Hexamminnickel(II)-

<sup>15)</sup> Z. anorg. allg. Chem. **307**, 1 [1960].

<sup>16)</sup> Z. anorg. allg. Chem. **216**, 273 [1934].

<sup>17)</sup> E. O. FISCHER und W. HAFNER, Z. anorg. allg. Chem. **286**, 146 [1956].

<sup>18)</sup> E. O. FISCHER und R. JIRA, Z. Naturforsch. **8b**, 1 [1953].

Verbindung gibt oberhalb  $-33^\circ$  Ammoniak ab, wobei man allerdings nicht feststellen kann, ob der  $\text{NH}_3$ -Abbau im Kation oder im Anion erfolgt.

Die Bildung dieser Imido-tetrathio-digermanat-Verbindungen bei Raumtemperatur spricht ebenso wie der sehr leichte Zerfall von  $\text{NH}_4[\text{GeS}_2\text{NH}_2]$  in  $\text{GeS}_2$  für die bevorzugte Ausbildung von  $\text{Ge}-\text{S}-\text{Ge}$ -Bindungen. Solche liegen nämlich im  $\text{GeS}_2$  vor, das nach röntgenographischen Untersuchungen von W. H. ZACHARIASEN<sup>19)</sup> eine orthorhombische Struktur besitzt, in der jedes Ge-Atom an 4 S-Atome gebunden ist, die an den Ecken eines schwach verzerrten Tetraeders liegen. Die  $\text{GeS}_4$ -Tetraeder bilden untereinander ein dreidimensionales Netzwerk, das demjenigen des  $\text{SiO}_2$  weitestgehend vergleichbar ist. Dieses Verhalten der Amido-dithio-germanate erklärt sich daraus, daß das Germanium im  $[\text{GeS}_2\text{NH}_2]^\ominus$ -Ion eine Elektronenlücke aufweist. Wieweit dieses in flüssigem Ammoniak durch Anlagerung einer  $\text{NH}_3$ -Molekel solvatisiert ist, läßt sich nicht nachweisen, da bereits bei  $-33^\circ$  die  $\text{NH}_3$ -freie Verbindung  $\text{NH}_4[\text{GeS}_2\text{NH}_2]$  vorliegt.

In diesem Zusammenhang war es daher von Interesse festzustellen, ob die Darstellung von Tetrammonium-tetrathio-germanat,  $(\text{NH}_4)_4[\text{GeS}_4]$  durch Umsetzung von  $\text{GeS}_2$  mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  im Ammonosystem grundsätzlich möglich ist. Dieser Verbindungstyp konnte bisher nur auf trockenem Wege dargestellt werden, z. B. als  $\text{Ca}_2[\text{GeS}_4]$ , das nach WEISS und ROCKTÄSCHEL<sup>15)</sup> beim Erhitzen von  $\text{Ca}_2\text{Ge}$  mit der berechneten Menge elementaren Schwefels entsteht.

Bringt man eine Lösung von  $\text{GeS}_2$  in flüssigem Ammoniak mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  zur Reaktion, so liegt nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und dem vorsichtigen Abziehen des überschüssigen  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  i. Hochvak. zwischen  $-10$  und  $+20^\circ$  Diammonium-trithio-germanat,  $(\text{NH}_4)_2[\text{GeS}_3]$  vor:



Hieraus geht hervor, daß ein Tetrammonium-tetrathio-germanat, zumindest oberhalb von  $-10^\circ$ , nicht mehr beständig ist. Der Nachweis, ob diese Verbindung unterhalb  $-10^\circ$  realisierbar ist, ist nicht zu erbringen, weil es unterhalb  $-10^\circ$  kaum noch möglich ist, das überschüssige  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  i. Hochvak. quantitativ zu entfernen.

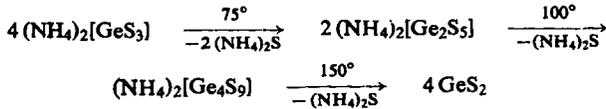
$(\text{NH}_4)_2[\text{GeS}_3]$  konnte auf anderen Wegen bisher nicht erhalten werden, wie überhaupt die Isolierung von Trithio-germanaten aus wäßriger Lösung nicht gelingt; vielmehr bilden sich im Aquosystem bevorzugt wasserhaltige Thiodigermanatverbindungen. So erhielten z. B. R. SCHWARZ und H. GIESE<sup>20)</sup> aus  $\text{GeS}_2$  und Alkalisulfid Thiopyrogermanate,  $\text{M}_6\text{Ge}_2\text{S}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Na}$ ), während H. H. WILLARD und C. W. ZUEHLKE<sup>21)</sup> ein Pentathio-digermanat,  $\text{K}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$  darstellten.

$(\text{NH}_4)_2[\text{GeS}_3]$  geht beim Erwärmen, wie  $\text{NH}_4[\text{GeS}_2\text{NH}_2]$ , unter Abgabe von  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{NH}_3$  in  $\text{GeS}_2$  über; allerdings erst bei  $150^\circ$ . Bei niedrigerer Temperatur erhält man Pentathio-digermanat,  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ge}_2\text{S}_5]$  und Enneathio-tetragermanat,  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ge}_4\text{S}_9]$ :

<sup>19)</sup> J. chem. Physics 4, 618 [1936]; Bull. Amer. physic. Soc. 11, 33 [1936].

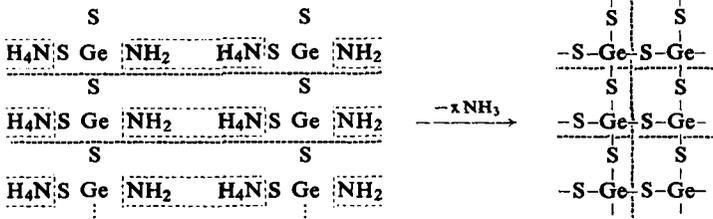
<sup>20)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 63, 778 [1930].

<sup>21)</sup> J. Amer. chem. Soc. 65, 1887 [1943].

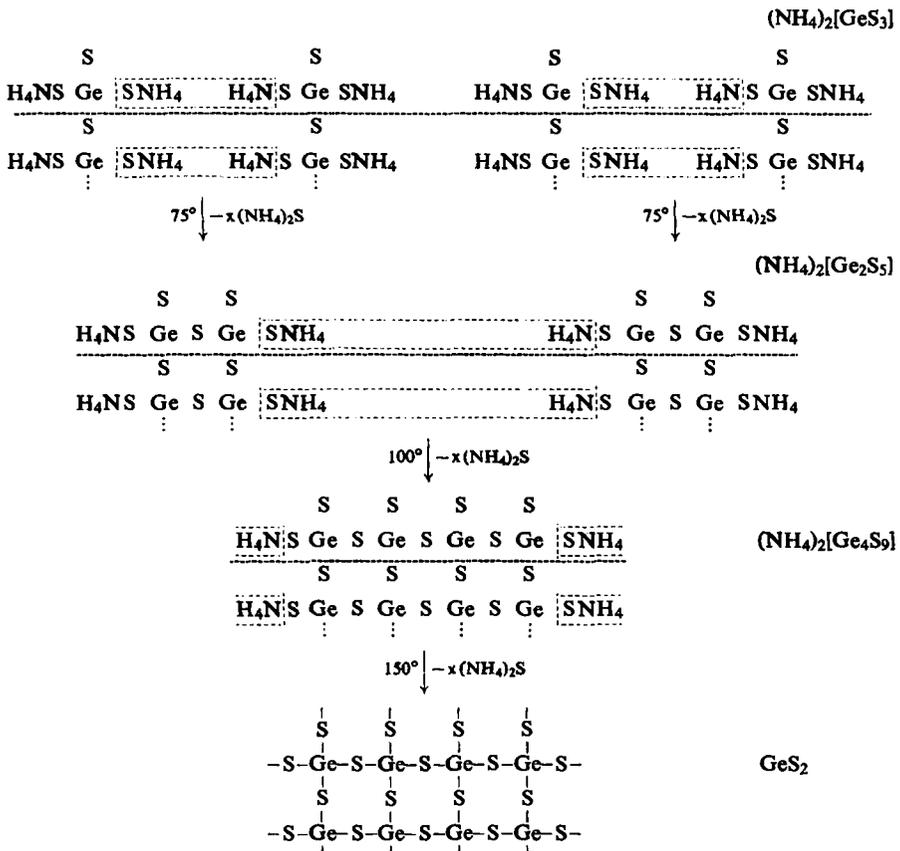


Die beschriebenen Thiogermanate sind farblos und werden durch Wasser sämtlich hydrolysiert. Das thermische Verhalten von  $\text{NH}_4[\text{GeS}_2\text{NH}_2]$  und  $(\text{NH}_4)_2[\text{GeS}_3]$  geht im einzelnen aus folgendem Schema hervor:

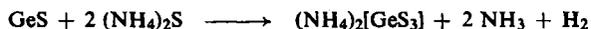
a)  $\text{GeS}_2$  aus  $\text{NH}_4[\text{GeS}_2\text{NH}_2]$



b)  $\text{GeS}_2$  aus  $(\text{NH}_4)_2[\text{GeS}_3]$

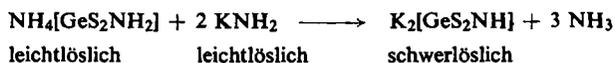


Während GeS, wie oben dargelegt, mit flüssigem Ammoniak nicht reagiert, erhält man mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  eine gelbe Lösung, aus der sich bereits bei  $-33^\circ$  langsam Wasserstoff entwickelt. Nimmt man die gleiche Umsetzung bei  $20$  oder  $60^\circ$  im Einschlußrohr vor, so ergibt die Gasanalyse, daß genau 1 Mol  $\text{H}_2$ /Mol GeS entsteht. Aus der farblosen Reaktionslösung erhält man nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und des überschüssigen  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  *Ammonium-trithio-germanat*,  $(\text{NH}_4)_2[\text{GeS}_3]$ . Die Oxydation des  $\text{Ge}^{\text{II}}$  zu  $\text{Ge}^{\text{IV}}$  unter Entwicklung von Wasserstoff, die bei  $-33^\circ$  langsam, bei höherer Temperatur entsprechend schneller geht, wird durch folgende Gleichung wiedergegeben:



Da diese Reaktion bereits bei  $-33^\circ$  einsetzt, ist es nicht möglich, die primär entstehenden Thioverbindungen des 2-wertigen Germaniums zu isolieren.

Setzt man eine Lösung von  $\text{GeS}_2$  in flüssigem Ammoniak, d. h.  $\text{NH}_4[\text{GeS}_2\text{NH}_2]$ , mit einer solchen von  $\text{KNH}_2$  um, so erhält man in einer neutralisationsanalogen Reaktion einen schwerlöslichen, farblosen Niederschlag von *Dikalium-imido-dithio-germanat*:



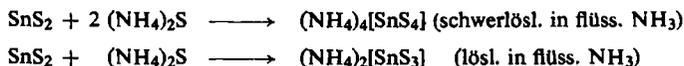
Bei  $-33^\circ$  liegt ein ammoniakreicheres Produkt vor, so daß wohl primär die Diamido-Verbindung,  $\text{K}_2[\text{GeS}_2(\text{NH}_2)_2]$ , ausfällt, die dann unter  $\text{NH}_3$ -Abgabe in die Imido-Verbindung übergeht.

Im Gegensatz hierzu verläuft die Umsetzung von GeS mit einer Lösung von  $\text{KNH}_2$  in flüssigem Ammoniak unübersichtlich, zumal diese von der Temperatur und vom Mengenverhältnis  $\text{GeS}:\text{KNH}_2$  abhängig ist. Bei einigen Versuchen wurden hierbei auch orangefarbene, in flüssigem Ammoniak leicht lösliche Verbindungen uneinheitlicher Zusammensetzung erhalten, die zwar Kalium, Germanium und Stickstoff, aber keinen Schwefel enthielten.

#### C. UMSETZUNGEN DER ZINNSULFIDE MIT AMMONIUMSULFID UND KALIUMAMID IN FLÜSSIGEM AMMONIAK

Im Gegensatz zum Germaniumdisulfid ist *Zinndisulfid* ( $\text{SnS}_2$ ) in flüssigem Ammoniak zwischen  $-78$  und  $+110^\circ$  nur außerordentlich wenig löslich. Auch oberhalb von  $100^\circ$  erfolgt keinerlei Umsetzung, insbesondere auch keine Ammonolyse.

Dagegen reagiert das gelbbraune Sulfid mit einer Lösung von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  in flüssigem Ammoniak zwischen  $-33$  und  $-78^\circ$ , wobei gemäß

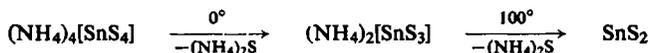


die beiden Thiostannate  $(\text{NH}_4)_4[\text{SnS}_4]$  und  $(\text{NH}_4)_2[\text{SnS}_3]$  nebeneinander gebildet werden. Das farblose, schön kristallisierte  $(\text{NH}_4)_4[\text{SnS}_4]$  ist nur bis  $-33^\circ$  beständig und läßt sich nach der Extraktion mit flüssigem Ammoniak frei von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  gewinnen. Das hellgelbe, ebenfalls kristallisierte  $(\text{NH}_4)_2[\text{SnS}_3]$  erhält man analysenrein, wenn man nach dem Abfiltrieren der Tetrathioverbindung das überschüssige  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

bei 0° vorsichtig i. Hochvak. entfernt. Die beiden Verbindungen entstehen stets nebeneinander, auch wenn man SnS<sub>2</sub> mit einem großen Überschuß von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S umsetzt, d. h. die Trithioverbindung wird nicht infolge einer thermischen Zersetzung von (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[SnS<sub>4</sub>] gebildet.

Beide Thiostannate konnten auf anderen Wegen bisher nicht dargestellt werden. Die Verbindungen liegen zwar in Lösung vor, wenn man SnS<sub>2</sub> mit wässrigem NH<sub>4</sub>SH bzw. SnS mit gelbem Schwefelammonium behandelt; eine Isolierung ist jedoch nicht möglich, da sie in starkem Maße der Hydrolyse unterliegen. Bekannt sind dagegen *wasserhaltige* Tetra- und Trithiostannate der Alkalimetalle, wie z. B. Na<sub>4</sub>[SnS<sub>4</sub>] · 18 H<sub>2</sub>O oder Na<sub>2</sub>[SnS<sub>3</sub>] · 8 H<sub>2</sub>O, bei denen eine Entfernung des Wassers aber zu hydrolytischer Zersetzung führt. Nach E. E. JELLEY<sup>22)</sup> sind die Hydrate der Thiostannate als Verbindungen mit den Anionen [SnS<sub>4</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>4-</sup> und [SnS<sub>3</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> aufzufassen, in denen das Zinn die Koordinationszahl 6 betätigt. Im Gegensatz zu diesen Verbindungen sind die im Ammonosystem darstellbaren Ammoniumthiostannate *nicht* solvatisiert.

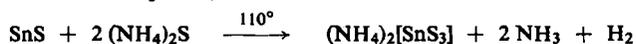
Oberhalb von -33° gibt (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[SnS<sub>4</sub>] Ammoniak und Schwefelwasserstoff ab, so daß bei 0° die Trithioverbindung (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[SnS<sub>3</sub>] entsteht, die bereits bei Raumtemperatur weiterzerfällt. Bei 100° liegt schließlich wieder reines SnS<sub>2</sub> vor.



Führt man die Reaktion von SnS<sub>2</sub> mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S in flüssigem Ammoniak bei 20 oder bei 110° durch, so erhält man eine klare, gelbliche Lösung, aus der sich, wie oben beschrieben, wiederum die Verbindungen (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[SnS<sub>4</sub>] und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[SnS<sub>3</sub>] nebeneinander gewinnen lassen.

(NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[SnS<sub>4</sub>] und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[SnS<sub>3</sub>] lösen sich in Wasser unter Hydrolyse, beim Ansäuern mit verdünnten Mineralsäuren erfolgt Abscheidung von SnS<sub>2</sub>.

*Zinn(II)-sulfid* (SnS) ist in flüssigem Ammoniak ebenfalls zwischen -33 und +110° unlöslich. Auch mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S ist zwischen -33 und +60° keinerlei Reaktion feststellbar. Erwärmt man dagegen im Autoklaven auf 110°, so wird unter Wasserstoffentwicklung eine klare Lösung gebildet, aus der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und dem Entfernen des (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S bei 0° i. Hochvak. gelbes (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[SnS<sub>3</sub>] auskristallisiert. Hierbei läßt sich genau 1 Mol H<sub>2</sub>/Mol SnS abpumpen, was dem Übergang von Sn<sup>II</sup> in Sn<sup>IV</sup> entspricht, so daß die Reaktion durch die Gleichung



wiedergegeben wird. Diese Reaktionen zeigen somit eindeutig, daß eine Darstellung von Thioverbindungen des 2-wertigen Zinns auch im Ammonosystem nicht möglich ist.

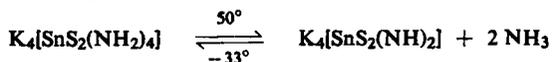
Bringt man SnS<sub>2</sub> unterhalb von -33° mit einer Lösung von KNH<sub>2</sub> in flüssigem Ammoniak zusammen, so erhält man farbloses, kristallisiertes, in flüssigem Ammoniak schwerlösliches *Tetralium-tetramido-dithio-stannat(IV)*. Dieses ist, wie das K<sub>2</sub>[Sn(NH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>], das F. W. BERGSTROM<sup>23)</sup> sowie E. ZINTL und H. KAISER<sup>24)</sup> aus metalli-

<sup>22)</sup> J. chem. Soc. [London] 1933 II, 1580.

<sup>23)</sup> J. physic. Chem. 30, 12 [1926].

<sup>24)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 211, 113 [1933].

schem Zinn und Kaliumamid in flüssigem Ammoniak darstellen konnten, 6-fach koordiniert.  $K_4[SnS_2(NH_2)_4]$  ist zwischen  $-33^\circ$  und Raumtemperatur beständig. Oberhalb von  $20^\circ$  wird langsam Ammoniak abgebaut, wobei *Tetrakalium-diimido-dithio-stannat* auftritt, das mit flüssigem Ammoniak das ursprüngliche Tetramido-dithio-stannat zurückbildet:



Bei weiterem Erwärmen wird erneut  $NH_3$  abgegeben, ohne daß definierte Verbindungen gefaßt werden können.

Im Gegensatz hierzu verläuft die Umsetzung von  $SnS$  mit einer Lösung von  $KNH_2$  in flüssigem Ammoniak unübersichtlich, zumal sich offenbar mehrere Reaktionen nebeneinander abspielen.

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. Umsetzung von $SiS_2$ mit flüssigem Ammoniak

a) Kondensiert man auf  $SiS_2$ , das nach der Vorschrift von SCHMEISSER und Mitarbb.<sup>12)</sup> durch thermische Zersetzung von  $Si(SC_2H_5)_4$  dargestellt wird, flüss.  $NH_3$ , so werden 3 Moll.  $NH_3$ /Mol.  $SiS_2$  addiert. Nach dem Abfiltrieren wird gründlich mit flüss.  $NH_3$  gewaschen und die rein weiße Verbindung 2 Tage lang bei  $-35^\circ$  i. Hochvak. behandelt. Wegen der großen Zersetzlichkeit muß bei der Analyse darauf geachtet werden, daß die Verbindung nicht über diese Temperatur erwärmt wird. Hierzu wird eine Probe unter Kühlung in eine Glasampulle eingeschmolzen, die man zur Bestimmung des S und N anschließend zertrümmert. Wegen der Glassplitter läßt sich eine Si-Analyse auf diesem Wege nicht durchführen, vielmehr ergibt sich der Wert für Si aus einer Verhältnisanalyse Si:S.

0.3787 g  $BaSO_4$  entspr. 0.0520 g S

0.0488 g  $SiO_2$  entspr. 0.0228 g Si (*Si:S = 1:1.99*)

$SiS_2 \cdot 3 NH_3 = SiNH(SNH_4)_2$  (143.3) Ber. S 44.76 N 29.33 Gef. S 44.43 N 29.45

Beim Erwärmen i. Hochvak. auf  $20^\circ$  gibt die Verbindung  $NH_3$  und  $H_2S$  ab, so daß man bei  $100^\circ$  nach 2 Tagen schließlich reines  $SiSNH$  erhält.

$SiSNH$  (75.2) Ber. Si 37.34 S 42.67 N 18.64 Gef. Si 37.10 S 42.33 N 18.61

b) Erwärmt man  $SiS_2$  vor der Umsetzung mit flüss.  $NH_3$  2 Stdn. auf  $450^\circ$  i. Hochvak., so setzt die Ammonolyse schon bei  $-33^\circ$  ein. Nach dem Extrahieren des  $(NH_4)_2S$  mit flüss.  $NH_3$  liegt bei  $-33^\circ$  die Verbindung  $SiS(NH_2)_2$  vor. Die Bestimmung von S und N erfolgt in der beschriebenen Weise, der Wert für Si wird wieder durch eine Si/S-Verhältnisanalyse ermittelt.

0.5381 g  $BaSO_4$  entspr. 0.0739 g S

0.1386 g  $SiO_2$  entspr. 0.0648 g Si (*Si:S = 1.0008:1*)

$SiS(NH_2)_2$  (92.2) Ber. S 34.79 N 30.40 Gef. S 34.48 N 30.01

Bei  $20^\circ$  erfolgt im wesentlichen Übergang in  $SiSNH$ . Da hierbei kleine Mengen  $H_2S$  abgegeben werden, liegt, wie die folgende Analyse zeigt, der Wert für S zu niedrig, derjenige für N zu hoch.

$SiSNH$  (75.2) Ber. Si 37.34 S 42.67 N 18.64 Gef. Si 36.83 S 38.39 N 22.77

c) In einem dickwandigen Einschlußrohr kondensiert man auf  $\text{SiSNH}$  (oder auch  $\text{SiS}_2$ ) flüss.  $\text{NH}_3$ . Nach dem Abschmelzen i. Hochvak. wird anschließend 5 Tage auf  $60^\circ$  erwärmt und nach Öffnen des Rohres das gebildete  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  entweder mit flüss.  $\text{NH}_3$  ausgewaschen oder einfacher i. Hochvak. abgezogen. Der vollständige Ersatz des Schwefels gegen  $\text{NH}$ -Gruppen gelingt nur, wenn man diese Vorgänge 4–5 mal wiederholt.

$\text{Si}(\text{NH})_2$  (58.1) Ber. Si 48.30 N 48.23 Gef. Si 48.21 N 48.13

*Eigenschaften:* Sämtliche beschriebenen Verbindungen sind weiß und werden äußerst leicht hydrolysiert. Mit Laugen entstehen unter  $\text{NH}_3$ -Entwicklung klare Lösungen, mit Wasser und Säuren wird unter  $\text{H}_2\text{S}$ -Entwicklung Kieselsäure abgeschieden.

### B. Umsetzungen der Germaniumsulfide mit flüssigem Ammoniak, sowie mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ und $\text{KNH}_2$ in flüssigem Ammoniak

#### a) Umsetzung von $\text{GeS}_2$ mit flüss. $\text{NH}_3$

In einem Frittengefäß wird auf  $\text{GeS}_2$ , das nach der Vorschrift von L. M. DENNIS<sup>25)</sup> dargestellt wird, über Natrium destilliertes  $\text{NH}_3$  aufkondensiert. Die nach kurzem Aufsieden erhaltene klare Lösung wird auf  $-78^\circ$  abgekühlt; dabei scheidet sich eine farblose, kristallisierte Verbindung aus. Um zu vermeiden, daß sich der Niederschlag durch Temperaturerhöhung wieder löst, filtriert man in der Weise, daß das Frittengefäß mit dem Niederschlag auf  $-65^\circ$  gehalten wird. Der weiße Rückstand wird 3 Stdn. bei  $-35^\circ$  i. Hochvak. behandelt; eine Analyse ergibt, daß 2 Moll.  $\text{NH}_3$ /Mol.  $\text{GeS}_2$  aufgenommen wurden.

$\text{NH}_4[\text{GeS}_2\text{NH}_2]$  (170.8) Ber. N 16.40 Ge 42.51 S 37.55 Gef. N 16.11 Ge 42.50 S 37.35

Zur *Germaniumanalyse*<sup>26)</sup> wird eine Probe unter Stickstoff abgewogen, in einer Platinschale in wäßrigem  $\text{NH}_3$  gelöst und das Germanium schließlich als  $\text{GeO}_2$  ausgewogen.

Löst man in einem Schlenk-Rohr 0.1624 g  $\text{GeS}_2$  in flüss.  $\text{NH}_3$ , so ergibt sich nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und 3stdg. Behandlung i. Hochvak. eine *Gewichtszunahme* von 0.0404 g, entspr. einer Aufnahme von 1.99 Moll.  $\text{NH}_3$ /Mol.  $\text{GeS}_2$ .

Behandelt man  $\text{NH}_4[\text{GeS}_2\text{NH}_2]$  bei  $-33^\circ$  einige Tage i. Hochvak., so läßt sich auch schon bei dieser Temperatur ein geringer  $\text{NH}_3$ -Abbau feststellen. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur bildet sich in 8 Tagen quantitativ  $\text{GeS}_2$  zurück. Zu dem gleichen Ergebnis führt der Abbau bei  $60^\circ$  schon nach 2 Tagen.

$\text{GeS}_2$  (136.7) Ber. Ge 53.10 S 46.90 Gef. Ge 53.02 S 46.65

Zum *Nachweis der Einwertigkeit* des  $[\text{GeS}_2\text{NH}_2]^\ominus$ -Anions wird die Lösung von  $\text{GeS}_2$  in flüss.  $\text{NH}_3$  mit Lösungen verschiedener komplexer Metallkationen im gleichen Lösungsmittel umgesetzt.

1) Mit  $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}]^{17)}$  erhält man einen orangefarbenen Niederschlag, der im  $\text{NH}_3$ -Strom bei  $-28$  bis  $-30^\circ$  getrocknet und in der früher beschriebenen Weise eingewogen wird.

$[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}][\text{GeS}_2\text{NH}_2]$  (361.0) Ber. Cr 14.41 Ge 20.11 S 17.76 N 3.88  
Gef. Cr 14.02 Ge 20.53 S 17.49 N 4.05

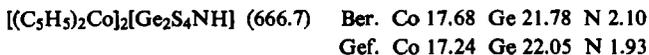
Die sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanz gibt oberhalb von  $-25^\circ$   $\text{NH}_3$  ab, so daß bei *Raumtemperatur* die rotbraune Imido-tetrathio-digermanat-Verbindung vorliegt.

$[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}]_2[\text{Ge}_2\text{S}_4\text{NH}]$  (704.9) Ber. Cr 14.75 Ge 20.60 S 18.19 N 1.99  
Gef. Cr 14.51 Ge 20.47 S 17.98 N 1.95

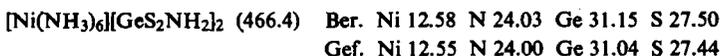
<sup>25)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 174, 114 [1928].

<sup>26)</sup> E. B. JOHNSON und L. M. DENNIS, J. Amer. chem. Soc. 47, 790 [1925].

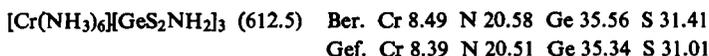
2) Mit  $[(C_5H_5)_2Co](NO_3)^{18)}$  bildet sich eine hellgelbe Verbindung, die 3 Stdn. bei Raumtemperatur i. Hochvak. getrocknet wird.



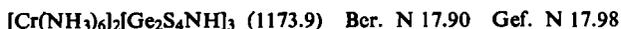
3) Mit  $[Ni(NH_3)_4](SCN)_2$ , das nach der Vorschrift von H. GROSSMANN<sup>27)</sup> dargestellt wird, entsteht eine blaßviolette Fällung, die 2 Tage bei  $-33^\circ$  i. Hochvak. behandelt wird.



4) Mit  $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$ , dargestellt nach A. L. OPPEGARD und J. C. BAILAR<sup>28)</sup>, wird ein orangefarbener Niederschlag ausgefällt, der 3 Tage bei  $-33^\circ$  i. Hochvak. behandelt wird.



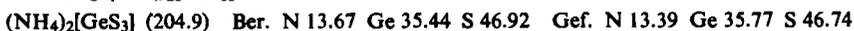
Bei Raumtemperatur i. Hochvak. baut die Verbindung nur in sehr geringem Maße  $NH_3$  ab; wird sie aber 5 Stdn. bei  $50^\circ$  i. Hochvak. behandelt, so zeigt eine Analyse, daß die Imido-tetrathio-digermanat-Verbindung entstanden ist.



Zur Analyse müssen die Verbindungen aufgeschlossen werden, und zwar bei 1) mit  $H_2SO_4$  und  $H_2O_2$ , bei 2) mit  $K_2S_2O_7$ , bei 3) und 4) mit rauch.  $HNO_3$ .

b) Umsetzung von  $GeS_2$  mit  $(NH_4)_2S$  in flüss.  $NH_3$

In einem Frittengefäß wird  $GeS_2$  in flüss.  $NH_3$  gelöst und durch einen seitlichen Ansatz  $H_2S$  eingeleitet, das zuvor mit  $CaCl_2$  und  $P_2O_5$  vorgetrocknet und schließlich über  $P_2O_5$  verflüssigt worden ist. Hierdurch bildet sich  $(NH_4)_2S$ , das unmittelbar mit dem in flüss.  $NH_3$  gelösten  $GeS_2$  reagieren kann. Die entstandene klare Lösung wird eingedampft und das überschüssige  $(NH_4)_2S$  i. Hochvak. bei Raumtemperatur entfernt, was etwa 2 Tage beansprucht. Die Analysen von Ge, S und N werden in der beschriebenen Weise durchgeführt; sie entsprechen der Verbindung  $(NH_4)_2[GeS_3]$ .



Erwärmt man  $(NH_4)_2[GeS_3]$  i. Hochvak. über Raumtemperatur hinaus, so beginnt bei etwa  $40^\circ$  ein geringer Abbau von  $NH_3$  und  $H_2S$ . Bei weiterem Erwärmen im Thermostaten auf  $70-75^\circ$  werden erhebliche Mengen von  $NH_3$  und  $H_2S$  abgegeben. Nach 4-5 Tagen kommt der Abbau zum Stillstand und es liegt die Verbindung  $(NH_4)_2[Ge_2S_5]$  vor.



Erwärmt man  $(NH_4)_2[Ge_2S_5]$  weitere 4 Tage i. Hochvak. auf  $100^\circ$ , so entsteht die Verbindung  $(NH_4)_2[Ge_4S_9]$ . Um festzustellen, ob die Verbindung bei dieser Temperatur stabil ist, wird das Produkt nochmal 3 Tage bei  $100^\circ$  i. Hochvak. behandelt. Eine weitere Abgabe von  $NH_3$  und  $H_2S$  ist nicht feststellbar.



Bei  $150^\circ$  erfolgt ein weiterer Abbau von  $NH_3$  und  $H_2S$ , so daß nach 2tägiger Behandlung bei dieser Temperatur i. Hochvak. schließlich reines  $GeS_2$  vorliegt. Eine Kjeldahlbestimmung zeigt, daß das erhaltene Reaktionsprodukt stickstofffrei ist. Zur Kontrolle wird außerdem noch eine Ge-Analyse durchgeführt.



<sup>27)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 559 [1904].

<sup>28)</sup> „Inorganic Syntheses“, Bd. III, S. 153, Verlag McGraw-Hill Book Company, New York-Toronto-London 1950.

*Eigenschaften:* Sämtliche beschriebenen Verbindungen sind in flüss. und wäbr.  $\text{NH}_3$  leicht löslich; beim Ansäuern wird  $\text{GeS}_2$  ausgefällt.

c) *Umsetzung von GeS mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  in flüss.  $\text{NH}_3$*

$\text{GeS}$  löst sich in einer Lösung von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  in flüss.  $\text{NH}_3$  wesentlich leichter als in reinem Ammoniak. Die hierbei entstehende orangefarbene Lösung hellt sich beim Abdampfen des flüss.  $\text{NH}_3$  unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung deutlich auf. Da dieser Vorgang bei  $-33^\circ$  jedoch unvollständig verläuft, ist es zweckmäßig, die Reaktion bei  $20$  oder  $60^\circ$  im Einschlußrohr vorzunehmen. Zu diesem Zweck werden  $402.2$  mg  $\text{GeS}$  ( $3.84$  mMol) mit einer verhältnismäßig konz.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lösung in flüss.  $\text{NH}_3$  zur Reaktion gebracht. Bereits nach  $1$  Stde. ist die Reaktionslösung vollkommen entfärbt und es lassen sich  $84.5$  ccm  $\text{H}_2$  ( $3.77$  mMol), das sind  $0.97$  mMol  $\text{H}_2$ /mMol  $\text{GeS}$ , abpumpen. Nach dem Entfernen des überschüss.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  i. Hochvak. bei  $20^\circ$  liegt die Verbindung  $(\text{NH}_4)_2[\text{GeS}_3]$  vor.

$(\text{NH}_4)_2[\text{GeS}_3]$  (204.9) Ber. N 13.67 Ge 35.44 S 46.92 Gef. N 13.49 Ge 35.69 S 46.76

d) *Umsetzung von  $\text{GeS}_2$  mit  $\text{KNH}_2$  in flüss.  $\text{NH}_3$*

Beim Zusammengeben der Lösungen von  $\text{GeS}_2$  und  $\text{KNH}_2$  in flüss.  $\text{NH}_3$  entsteht ein weißer, flockiger Niederschlag, der nach dem Abfiltrieren und mehrmaligem Auswaschen mit flüss.  $\text{NH}_3$   $10$  Stdn. bei  $-35^\circ$  i. Hochvak. getrocknet wird. Wie eine Kjeldahlbestimmung ( $8.3\%$  N) zeigt, ist die Amidoverbindung  $\text{K}_2[\text{GeS}_2(\text{NH}_2)_2]$  (Ber. N 11.34) auch bei  $-35^\circ$  nicht zu fassen, da sie unter  $\text{NH}_3$ -Abgabe in die Imidoverbindung übergeht. Zur Reindarstellung derselben wird die sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanz  $2$  Tage bei Raumtemperatur i. Hochvak. behandelt.

$\text{K}_2[\text{GeS}_2\text{NH}]$  (229.9) Ber. K 34.01 Ge 31.57 S 27.89 N 6.09  
Gef. K 33.99 Ge 31.34 S 27.70 N 6.25

C. *Umsetzungen der Zinnsulfide mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  und  $\text{KNH}_2$  in flüssigem Ammoniak*

a) *Umsetzung von  $\text{SnS}_2$  mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  in flüss.  $\text{NH}_3$*

Bringt man  $\text{SnS}_2$ , das aus einer schwach sauren Zinn(IV)-salzlösung mit  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt und i. Hochvak. über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet wird, in der beschriebenen Weise mit einer Lösung von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  in flüss.  $\text{NH}_3$  zusammen, so kristallisiert nach einigen Stunden ein farbl. Niederschlag aus, der von der gelben Lösung abfiltriert wird. Nach dem Waschen mit flüss.  $\text{NH}_3$  werden die farbl., kleinen Nadeln  $5$  Stdn. bei  $-40^\circ$  i. Hochvak. getrocknet; sie erweisen sich als  $(\text{NH}_4)_4[\text{SnS}_4]$ .

$(\text{NH}_4)_4[\text{SnS}_4]$  (319.1) Ber. N 17.56 Sn 37.20 S 40.19 Gef. N 17.28 Sn 36.99 S 39.90

Zur Zinnanalyse wird die Substanz bei  $-70^\circ$  in Ampullen mit dünnem Boden abgefüllt und bei Raumtemperatur gewogen. Die Ampullen werden unter Wasser zerdrückt, wobei die Substanz klar löslich ist. Zinn wird als  $\text{SnS}_2$  gefällt und zu  $\text{SnO}_2$  verglüht.

Das bei der Reaktion entstandene gelbe Filtrat wird eingedampft und das überschüss.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  i. Hochvak. bei  $0^\circ$  innerhalb von  $3$  Tagen abgezogen. Es hinterbleibt gelbes, krist.  $(\text{NH}_4)_2[\text{SnS}_3]$ . Zur Zinnanalyse wird eine Probe bei  $1000^\circ$  unmittelbar zu  $\text{SnO}_2$  verglüht.

$(\text{NH}_4)_2[\text{SnS}_3]$  (251.0) Ber. N 11.16 Sn 47.29 S 38.33 Gef. N 10.96 Sn 46.84 S 38.08

Beim Erwärmen des farbl.  $(\text{NH}_4)_4[\text{SnS}_4]$  auf  $0^\circ$  i. Hochvak. entsteht nach  $1$  Tag unter Abgabe von  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}$  gelbes  $(\text{NH}_4)_2[\text{SnS}_3]$ .

$(\text{NH}_4)_2[\text{SnS}_3]$  (251.0) Ber. N 11.16 Sn 47.29 S 38.33 Gef. N 11.00 Sn 46.91 S 38.04

Erwärmt man die Probe auf Raumtemperatur, so geht der Abbau von  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}$  langsam weiter; bei  $100^\circ$  liegt schließlich nach  $2$  Tagen reines  $\text{SnS}_2$  vor.

$\text{SnS}_2$  (182.8) Ber. Sn 64.92 S 35.08 Gef. Sn 65.02 S 34.95

b) *Umsetzung von SnS mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  in flüss.  $\text{NH}_3$* 

453 mg SnS (3 mMol), mit  $\text{H}_2\text{S}$  aus einer schwach salzsauren  $\text{SnCl}_2$ -Lösung gefällt und gut getrocknet, werden mit einer Lösung von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  in flüss.  $\text{NH}_3$  zur Reaktion gebracht. Nach 6-tägigem Erwärmen auf  $110^\circ$  erhält man eine klare, farbl. Lösung, über der sich 63.8 ccm  $\text{H}_2$  (2.85 mMol), das sind 0.95 Mol  $\text{H}_2$ /Mol SnS, abpumpen lassen. Nach dem Abdampfen des flüss.  $\text{NH}_3$  wird das überschüssige  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  bei  $0^\circ$  i. Hochvak. abgezogen, wobei eine gelbe Substanz zurückbleibt, die sich als  $(\text{NH}_4)_2[\text{SnS}_3]$  erweist.

$(\text{NH}_4)_2[\text{SnS}_3]$  (251.0) Ber. N 11.16 Sn 47.29 S 38.33 Gef. N 11.00 Sn 46.94 S 38.00

c) *Umsetzung von  $\text{SnS}_2$  mit  $\text{KNH}_2$  in flüss.  $\text{NH}_3$* 

Da die Reaktion von  $\text{SnS}_2$  mit  $\text{KNH}_2$  in flüss.  $\text{NH}_3$  bei  $-33^\circ$  nur sehr langsam verläuft, nimmt man die Umsetzung zweckmäßig bei  $60^\circ$  im Einschlußrohr vor. Die hierbei entstehende farbl. Verbindung, die 6 Std. bei  $-33^\circ$  i. Hochvak. getrocknet wird, erweist sich als  $\text{K}_4[\text{SnS}_2(\text{NH}_2)_4]$ .

$\text{K}_4[\text{SnS}_2(\text{NH}_2)_4]$  (403.3) Ber. K 38.77 Sn 29.43 S 15.90 N 13.89  
Gef. K 38.89 Sn 29.31 S 15.75 N 14.06

Die Verbindung ist bei Raumtemperatur beständig. Bei  $50^\circ$  gibt sie  $\text{NH}_3$  ab, so daß nach 2-tägiger Behandlung i. Hochvak. bei dieser Temperatur schwach orangefarbenes  $\text{K}_4[\text{SnS}_2(\text{NH})_2]$  gebildet wird.

$\text{K}_4[\text{SnS}_2(\text{NH})_2]$  (369.2) Ber. K 42.35 Sn 32.15 S 17.37 N 7.59  
Gef. K 42.55 Sn 31.89 S 17.05 N 7.31

Kondensiert man auf die Imidoverbindung  $\text{NH}_3$  auf, so geht sie wieder in die farbl. Tetraamidoverbindung über.

$\text{K}_4[\text{SnS}_2(\text{NH}_2)_4]$  (403.3) Ber. N 13.89 Gef. N 14.01

$\text{K}_4[\text{SnS}_2(\text{NH}_2)_4]$  und  $\text{K}_4[\text{SnS}_2(\text{NH})_2]$  sind in Wasser löslich, beim Ansäuern fällt  $\text{SnS}_2$  aus.