

HELMUT BEHRENS und JOHANN OSTERMEIER

Zur Kenntnis des Verhaltens von Nichtmetallchalkogeniden gegenüber flüssigem Ammoniak, VIII¹⁾

Über Reaktionen der Sulfide des Siliciums, Germaniums und Zinns im Ammonosystem²⁾

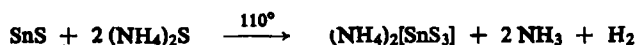
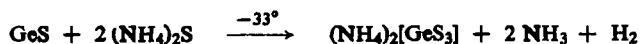
Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 28. Juli 1961)

Bei der Umsetzung von SiS_2 mit flüssigem Ammoniak bei -33° lassen sich unter verschiedenen Bedingungen die Verbindungen $\text{SiNH}(\text{SNH}_4)_2$, $\text{SiS}(\text{NH}_2)_2$ und SiSNH nachweisen. — Während GeS mit flüss. Ammoniak nicht reagiert, löst sich GeS_2 unter Bildung von $\text{NH}_4[\text{GeS}_2\text{NH}_2]$. Mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ bildet 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 NH_3 und H_2S in GeS_2 übergeht. Mit KNH_2 bildet eine Lösung von GeS_2 in flüss. Ammoniak in einer neutralisationsanalogen Reaktion schwerlösliches $\text{K}_2[\text{GeS}_2\text{NH}]$. Das in flüss. Ammoniak unlösliche 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° SnS_2 zurückbilden. — GeS und SnS werden durch $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ in flüss. Ammoniak unter H_2 -Entwicklung oxydiert:



In früheren Arbeiten wurde das Verhalten der Phosphorsulfide P_4S_3 ³⁾, P_4S_5 ⁴⁾, P_4S_7 ⁵⁾, P_4S_{10} ⁵⁾, des Tetraphosphor-tetrathiohexoxids $\text{P}_4\text{S}_4\text{O}_6$ ⁶⁾, der Phosphorselenide P_4Se_3 und P_2Se_5 ¹⁾ sowie des Arsen(III)-sulfids⁷⁾ und -selenids⁸⁾ 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 KNH_2 im Ammonosystem beschrieben.

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

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

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

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

A. UMSETZUNGEN VON SILICIUMDISULFID MIT FLÜSSIGEM AMMONIAK

Während *Schwefelkohlenstoff* (CS_2) mit flüssigem Ammoniak nach W. H. HILL und D. J. SALLEY⁹⁾ zwischen -33 und -22° quantitativ in Ammoniumdithio-carbamat unter Lösung einer der $\text{C}=\text{S}$ -Doppelbindungen übergeführt wird,



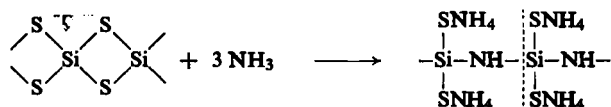
unterliegt *Siliciumdisulfid* nach Untersuchungen von M. BLIX und W. WIRBELAUER¹⁰⁾ oberhalb Raumtemperatur der Ammonolyse zu Siliciumdiimid, $\text{Si}(\text{NH})_2$. Diese Verbindung erhielten auch E. VIGOUROUX und HUGOT¹¹⁾ bei der Reaktion von SiCl_4 , das bei -33° Siliciumtetramid, $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$, bildet, welches dann oberhalb von 0° unter NH_3 -Abgabe ebenfalls in $\text{Si}(\text{NH})_2$ übergeht.

Im Gegensatz zu den Untersuchungen von BLIX und WIRBELAUER¹⁰⁾ wurde von uns die Reaktion von SiS_2 mit flüssigem Ammoniak bei -33° untersucht. Hierfür wurde ein Präparat verwendet, das nach der Methode von M. SCHMEISSER und Mitarbb.¹²⁾ durch thermische Zersetzung von Tetraäthyl-kieselsäure-thioester bei 200° 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. LOOSEN¹³⁾ für die bei $1100-1300^\circ$ aus SiO_2 und Al_2S_3 ¹⁴⁾ 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° dargestellte SiS_2 unterhalb von -33° 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 NH_3 ergibt eine bei -33° durchgeführte Analyse, daß *eine* Molekel SiS_2 *drei* Molekeln NH_3 aufgenommen hat. Diese Reaktion ist nur so zu deuten, daß *eine* der —S-Brücken, durch die die zwei Si-Atome im 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 — SNH_4 -Gruppen befinden:



Nach dem Abdampfen des flüssigen Ammoniaks und anschließendem Erwärmen auf 20° 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].

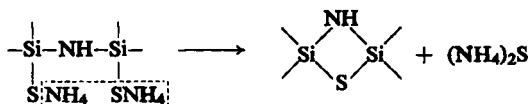
11) C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 136, 1670 [1903].

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

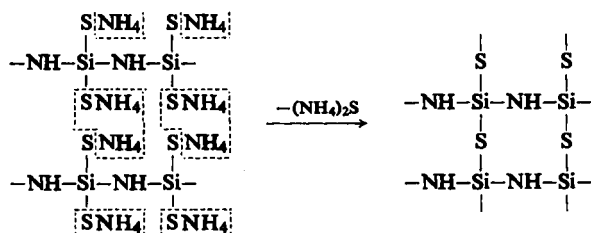
13) Z. physik. Chem., Abt. A 174, 301 [1935].

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

tur eine Verbindung der Bruttozusammensetzung SiSNH vorliegt. Die Versuchsergebnisse zeigen also, daß es unter den genannten Bedingungen möglich ist, SiS_2 einer *partiellen Ammonolyse* zu unterwerfen, wobei ein S-Atom durch eine NH-Gruppe ersetzt wird. Da sich das auf diesem Wege gebildete SiSNH als röntgenamorph erweist, kann man keine Aussagen darüber machen, ob die Verbindung die gleiche Kettenstruktur wie das 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:

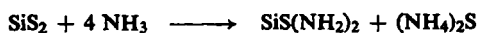


Immerhin wäre auch eine *intermolekulare* Abspaltung von $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ denkbar, so daß sich dann eine Kondensation im Sinne des folgenden Formelbildes abspielen würde:

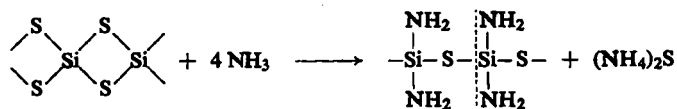


Kondensiert man nun erneut Ammoniak auf und erwärmt dann im Einschlußrohr auf 60° , so läßt sich bei mehrmaligem Wiederholen dieses Vorganges sämtlicher Schwefel durch $-\text{NH}$ -Gruppen ersetzen, so daß man schließlich unter vollständiger Solvolyse analysenreines $\text{Si}(\text{NH})_2$ erhält. Im Gegensatz hierzu erwiesen sich die von BLIX und WIRBELAUER¹⁰ 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 SiS_2 -Präparat, das vor der Umsetzung mit flüssigem Ammoniak 2 Stdn. auf 450° i. Hochvak. erhitzt wurde. Obwohl auch hier das gleiche Röntgendiagramm vorliegt, setzt in diesem Falle die partielle Ammonolyse bereits bei -33° ein, so daß nach dem Abfiltrieren des flüssigen Ammoniaks und des hierin gelösten $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ bei -33° 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 NH_2 -Gruppen an jedes Siliciumatom angelagert werden:



Die Diamidoverbindung spaltet oberhalb von 0° Ammoniak ab, so daß bei 20° wiederum SiSNH vorliegt. Da sich die Verbindung wieder als röntgenamorph erweist, kann auch in diesem Falle nicht entschieden werden, ob die 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 SiS_2 auch in einer Lösung von $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ in flüssigem Ammoniak in der gleichen Weise ammonolytisch, d. h. es entstehen keine Thiosilikate, wie sie nach Untersuchungen von A. WEISS und G. ROCKTÄSCHEL¹⁵⁾ aus Ca_2Si und elementarem Schwefel bei 600° dargestellt werden konnten.

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

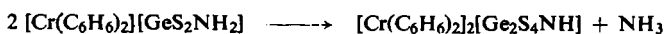
Während sich GeS mit flüssigem Ammoniak zwischen -78 und $+110^\circ$ nicht umsetzt, ist *Germaniumdisulfid* in flüssigem Ammoniak sehr gut löslich, was bereits W. C. JOHNSON und A. C. WHEATLEY¹⁶⁾ beobachtet haben. Indessen stellten die Autoren lediglich fest, daß hierbei keine Ammonolyse erfolgt; den Lösungsvorgang untersuchten sie jedoch nicht.

Kondensiert man auf GeS_2 flüssiges Ammoniak auf und dampft das Lösungsmittel bei -33° 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° in kleinen, farblosen Nadeln auskristallisiert, ist oberhalb von -33° äußerst zersetzlich. Sie geht beim Erwärmen auf Raumtemperatur i. Hochvak. bereits bei 20° wieder quantitativ in GeS_2 über. Auch beim Erwärmen der Lösung von GeS_2 in flüssigem NH_3 auf 110° im Autoklaven erfolgt im Gegensatz zu SiS_2 keinerlei Ammonolyse, d. h. beim anschließenden Abdampfen des Lösungsmittels bei -33° 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 π -Komplexe, z. B. Dibenzolchrom-jodid und Dicyclopentadienyl-kobalt(III)-nitrat^{17, 18)}.

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° 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 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)-

¹⁵⁾ Z. anorg. allg. Chem. **307**, 1 [1960].

¹⁶⁾ Z. anorg. allg. Chem. **216**, 273 [1934].

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

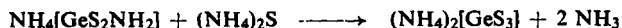
¹⁸⁾ E. O. FISCHER und R. JIRA, Z. Naturforsch. **8b**, 1 [1953].

Verbindung gibt oberhalb -33° Ammoniak ab, wobei man allerdings nicht feststellen kann, ob der 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 GeS_2 für die bevorzugte Ausbildung von Ge—S—Ge-Bindungen. Solche liegen nämlich im GeS_2 vor, das nach röntgenographischen Untersuchungen von W. H. ZACHARIASEN¹⁹⁾ 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 GeS_4 -Tetraeder bilden untereinander ein dreidimensionales Netzwerk, das demjenigen des 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 NH_3 -Molekel solvatisiert ist, läßt sich nicht nachweisen, da bereits bei -33° die 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 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 ROCKTÄSCHEL¹⁵⁾ beim Erhitzen von Ca_2Ge mit der berechneten Menge elementaren Schwefels entsteht.

Bringt man eine Lösung von 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° , nicht mehr beständig ist. Der Nachweis, ob diese Verbindung unterhalb -10° realisierbar ist, ist nicht zu erbringen, weil es unterhalb -10° kaum noch möglich ist, das überschüssige $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ i. Hochvak. quantitativ zu entfernen.

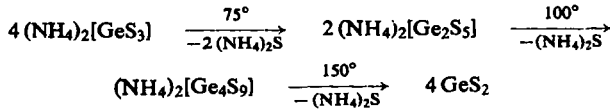
$(\text{NH}_4)_2[\text{GeS}_3]$ konnte auf anderen Wegen bisher nicht erhalten werden, wie überhaupt die Isolierung von Trithio-germanaten aus wäßriger Lösung nicht gelingt; vielmehr bilden sich im Aquosystem bevorzugt wasserhaltige Thiodigermanatverbindungen. So erhielten z. B. R. SCHWARZ und H. GIESE²⁰⁾ aus 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. ZUEHLKE²¹⁾ 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 H_2S und NH_3 in GeS_2 über; allerdings erst bei 150° . Bei niedrigerer Temperatur erhält man Pentathio-digermanat, $(\text{NH}_4)_2[\text{Ge}_2\text{S}_5]$ und Enneathio-tetragermanat, $(\text{NH}_4)_2[\text{Ge}_4\text{S}_9]$:

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

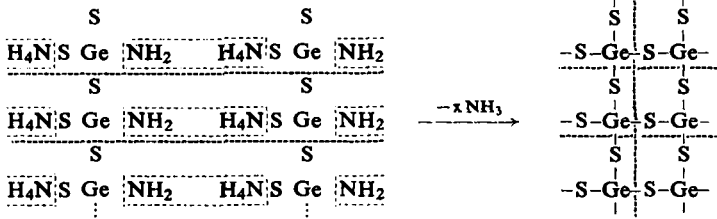
²⁰⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 63, 778 [1930].

²¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 65, 1887 [1943].

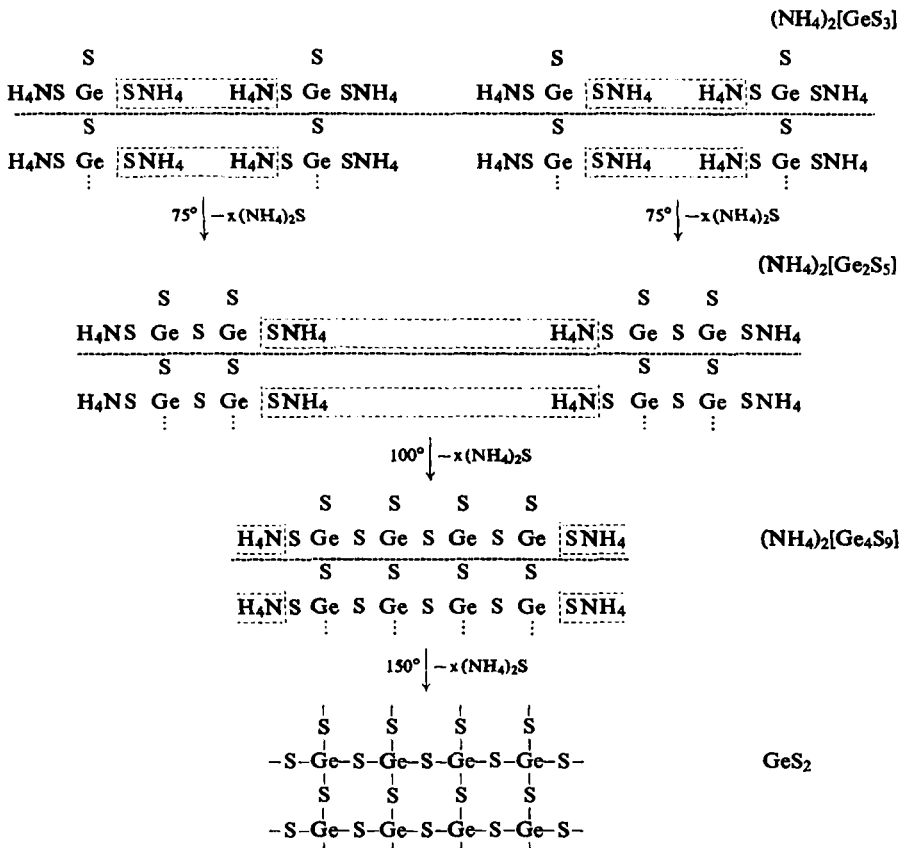


Die beschriebenen Thiogermanate sind farblos und werden durch Wasser sämtlich hydrolysiert. Das thermische Verhalten von $\text{NH}_4[\text{GeS}_2\text{NH}_2]$ und $(\text{NH}_4)_2[\text{GeS}_3]$ geht im einzelnen aus folgendem Schema hervor:

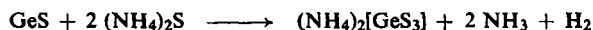
a) GeS_2 aus $\text{NH}_4[\text{GeS}_2\text{NH}_2]$



b) GeS_2 aus $(\text{NH}_4)_2[\text{GeS}_3]$

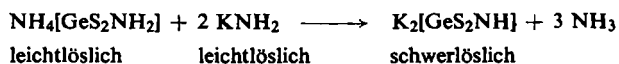


Während GeS, wie oben dargelegt, mit flüssigem Ammoniak nicht reagiert, erhält man mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ eine gelbe Lösung, aus der sich bereits bei -33° langsam Wasserstoff entwickelt. Nimmt man die gleiche Umsetzung bei 20 oder 60° im Einschlußrohr vor, so ergibt die Gasanalyse, daß genau 1 Mol 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 Ge^{II} zu Ge^{IV} unter Entwicklung von Wasserstoff, die bei -33° langsam, bei höherer Temperatur entsprechend schneller geht, wird durch folgende Gleichung wiedergegeben:



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

Setzt man eine Lösung von GeS_2 in flüssigem Ammoniak, d. h. $\text{NH}_4[\text{GeS}_2\text{NH}_2]$, mit einer solchen von KNH_2 um, so erhält man in einer neutralisationsanalogen Reaktion einen schwerlöslichen, farblosen Niederschlag von *Dikalium-imido-dithio-germanat*:



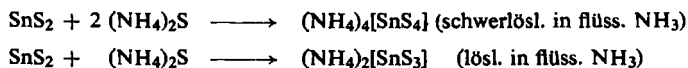
Bei -33° liegt ein ammoniakreicheres Produkt vor, so daß wohl primär die Diamidoverbindung, $\text{K}_2[\text{GeS}_2(\text{NH}_2)_2]$, ausfällt, die dann unter NH_3 -Abgabe in die Imidoverbindung übergeht.

Im Gegensatz hierzu verläuft die Umsetzung von GeS mit einer Lösung von 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* (SnS_2) in flüssigem Ammoniak zwischen -78 und $+110^\circ$ nur außerordentlich wenig löslich. Auch oberhalb von 100° 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° , wobei gemäß

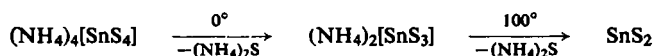


die beiden Thiostannate $(\text{NH}_4)_4[\text{SnS}_4]$ und $(\text{NH}_4)_2[\text{SnS}_3]$ nebeneinander gebildet werden. Das farblose, schön kristallisierte $(\text{NH}_4)_4[\text{SnS}_4]$ ist nur bis -33° beständig und läßt sich nach der Extraktion mit flüssigem Ammoniak frei von $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 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 SnS₂ mit einem großen Überschuß von (NH₄)₂S umsetzt, d. h. die Trithioverbindung wird nicht infolge einer thermischen Zersetzung von (NH₄)₄[SnS₄] gebildet.

Beide Thiostannate konnten auf anderen Wegen bisher nicht dargestellt werden. Die Verbindungen liegen zwar in Lösung vor, wenn man SnS₂ mit wässrigem NH₄SH 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. Na₄[SnS₄] · 18 H₂O oder Na₂[SnS₃] · 8 H₂O, bei denen eine Entfernung des Wassers aber zu hydrolytischer Zersetzung führt. Nach E. E. JELLEY²²⁾ sind die Hydrate der Thiostannate als Verbindungen mit den Anionen [SnS₄(OH₂)₂]⁴⁻ und [SnS₃(OH₂)₃]²⁻ aufzufassen, in denen das Zinn die Koordinationszahl 6 betätigt. Im Gegensatz zu diesen Verbindungen sind die im Ammonosystem darstellbaren Ammoniumthiostannate *nicht* solvatisiert.

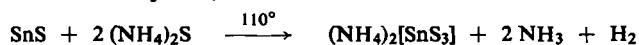
Oberhalb von -33° gibt (NH₄)₄[SnS₄] Ammoniak und Schwefelwasserstoff ab, so daß bei 0° die Trithioverbindung (NH₄)₂[SnS₃] entsteht, die bereits bei Raumtemperatur weiterzerfällt. Bei 100° liegt schließlich wieder reines SnS₂ vor.



Führt man die Reaktion von SnS₂ mit (NH₄)₂S 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 (NH₄)₄[SnS₄] und (NH₄)₂[SnS₃] nebeneinander gewinnen lassen.

(NH₄)₄[SnS₄] und (NH₄)₂[SnS₃] lösen sich in Wasser unter Hydrolyse, beim Ansäuern mit verdünnten Mineralsäuren erfolgt Abscheidung von SnS₂.

Zinn(II)-sulfid (SnS) ist in flüssigem Ammoniak ebenfalls zwischen -33 und +110° unlöslich. Auch mit (NH₄)₂S 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 (NH₄)₂S bei 0° i. Hochvak. gelbes (NH₄)₂[SnS₃] auskristallisiert. Hierbei läßt sich genau 1 Mol H₂/Mol SnS abpumpen, was dem Übergang von Sn^{II} in Sn^{IV} 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.

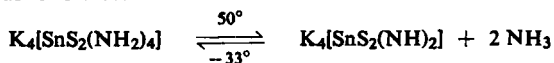
Bringt man SnS₂ unterhalb von -33° mit einer Lösung von KNH₂ in flüssigem Ammoniak zusammen, so erhält man farbloses, kristallisiertes, in flüssigem Ammoniak schwerlösliches *Tetralium-tetramido-dithio-stannat(IV)*. Dieses ist, wie das K₂[Sn(NH₂)₆], das F. W. BERGSTROM²³⁾ sowie E. ZINTL und H. KAISER²⁴⁾ aus metalli-

²²⁾ J. chem. Soc. [London] 1933 II, 1580.

²³⁾ J. physic. Chem. 30, 12 [1926].

²⁴⁾ 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° und Raumtemperatur beständig. Oberhalb von 20° 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.¹²⁾ 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° 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° gibt die Verbindung NH_3 und H_2S ab, so daß man bei 100° 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° i. Hochvak., so setzt die Ammonolyse schon bei -33° ein. Nach dem Extrahieren des $(NH_4)_2S$ mit flüss. NH_3 liegt bei -33° 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° 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 SiSNH (oder auch SiS_2) flüss. NH_3 . Nach dem Abschmelzen i. Hochvak. wird anschließend 5 Tage auf 60° erwärmt und nach Öffnen des Rohres das gebildete $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ entweder mit flüss. NH_3 ausgewaschen oder einfacher i. Hochvak. abgezogen. Der vollständige Ersatz des Schwefels gegen 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 NH_3 -Entwicklung klare Lösungen, mit Wasser und Säuren wird unter H_2S -Entwicklung Kieselsäure abgeschieden.

B. Umsetzungen der Germaniumsulfide mit flüssigem Ammoniak, sowie mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ und KNH_2 in flüssigem Ammoniak

a) Umsetzung von GeS_2 mit flüss. NH_3

In einem Frittengefäß wird auf GeS_2 , das nach der Vorschrift von L. M. DENNIS²⁵⁾ dargestellt wird, über Natrium destilliertes NH_3 aufkondensiert. Die nach kurzem Aufsieden erhaltene klare Lösung wird auf -78° 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° gehalten wird. Der weiße Rückstand wird 3 Stdn. bei -35° i. Hochvak. behandelt; eine Analyse ergibt, daß 2 Moll. NH_3 /Mol. 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*²⁶⁾ wird eine Probe unter Stickstoff abgewogen, in einer Platinschale in wäßrigem NH_3 gelöst und das Germanium schließlich als GeO_2 ausgewogen.

Löst man in einem Schlenk-Rohr 0.1624 g GeS_2 in flüss. 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. NH_3 /Mol. GeS_2 .

Behandelt man $\text{NH}_4[\text{GeS}_2\text{NH}_2]$ bei -33° einige Tage i. Hochvak., so läßt sich auch schon bei dieser Temperatur ein geringer NH_3 -Abbau feststellen. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur bildet sich in 8 Tagen quantitativ GeS_2 zurück. Zu dem gleichen Ergebnis führt der Abbau bei 60° schon nach 2 Tagen.

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 GeS_2 in flüss. 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 NH_3 -Strom bei -28 bis -30° 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

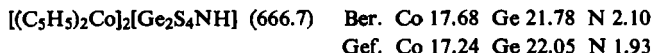
Die sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanz gibt oberhalb von -25° NH_3 ab, so daß bei *Raumtemperatur* die rotbraune Imido-tetrathio-digermanat-Verbindung vorliegt.

$(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}_2[\text{Ge}_2\text{S}_4\text{NH}]$ (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

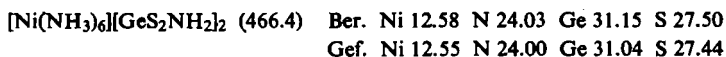
²⁵⁾ Z. anorg. allg. Chem. 174, 114 [1928].

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

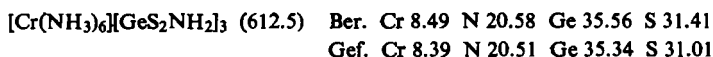
2) Mit $[(C_5H_5)_2Co](NO_3)^{18)}$ bildet sich eine hellgelbe Verbindung, die 3 Stdn. bei Raumtemperatur i. Hochvak. getrocknet wird.



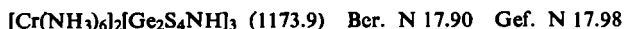
3) Mit $[Ni(NH_3)_4](SCN)_2$, das nach der Vorschrift von H. GROSSMANN²⁷⁾ dargestellt wird, entsteht eine blaßviolette Fällung, die 2 Tage bei -33° i. Hochvak. behandelt wird.



4) Mit $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$, dargestellt nach A. L. OPPEGARD und J. C. BAILAR²⁸⁾, wird ein orangefarbener Niederschlag ausgefällt, der 3 Tage bei -33° i. Hochvak. behandelt wird.



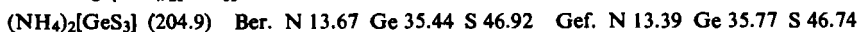
Bei Raumtemperatur i. Hochvak. baut die Verbindung nur in sehr geringem Maße NH_3 ab; wird sie aber 5 Stdn. bei 50° i. Hochvak. behandelt, so zeigt eine Analyse, daß die Imido-tetrathio-digermanat-Verbindung entstanden ist.



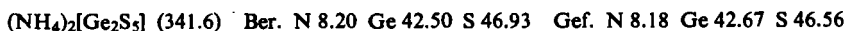
Zur Analyse müssen die Verbindungen aufgeschlossen werden, und zwar bei 1) mit H_2SO_4 und H_2O_2 , bei 2) mit $K_2S_2O_7$, bei 3) und 4) mit rauch. HNO_3 .

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

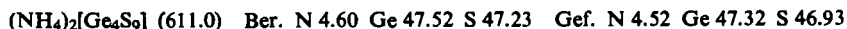
In einem Frittengefäß wird GeS_2 in flüss. NH_3 gelöst und durch einen seitlichen Ansatz H_2S eingeleitet, das zuvor mit $CaCl_2$ und P_2O_5 vorgetrocknet und schließlich über P_2O_5 verflüssigt worden ist. Hierdurch bildet sich $(NH_4)_2S$, das unmittelbar mit dem in flüss. NH_3 gelösten GeS_2 reagieren 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° 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° , 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° i. Hochvak. behandelt. Eine weitere Abgabe von NH_3 und H_2S ist nicht feststellbar.



Bei 150° erfolgt ein weiterer Abbau von NH_3 und H_2S , so daß nach 2-tägiger 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.



²⁷⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 559 [1904].

²⁸⁾ „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. NH_3 leicht löslich; beim Ansäuern wird GeS_2 ausgefällt.

c) *Umsetzung von GeS mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ in flüss. NH_3*

GeS löst sich in einer Lösung von $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ in flüss. NH_3 wesentlich leichter als in reinem Ammoniak. Die hierbei entstehende orangefarbene Lösung hellt sich beim Abdampfen des flüss. NH_3 unter H_2 -Entwicklung deutlich auf. Da dieser Vorgang bei -33° jedoch unvollständig verläuft, ist es zweckmäßig, die Reaktion bei 20 oder 60° im Einschlußrohr vorzunehmen. Zu diesem Zweck werden 402.2 mg GeS (3.84 mMol) mit einer verhältnismäßig konz. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lösung in flüss. NH_3 zur Reaktion gebracht. Bereits nach 1 Stde. ist die Reaktionslösung vollkommen entfärbt und es lassen sich 84.5 ccm H_2 (3.77 mMol), das sind 0.97 mMol H_2 /mMol GeS , abpumpen. Nach dem Entfernen des überschüss. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ i. Hochvak. bei 20° 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 GeS_2 mit KNH_2 in flüss. NH_3*

Beim Zusammengeben der Lösungen von GeS_2 und KNH_2 in flüss. NH_3 entsteht ein weißer, flockiger Niederschlag, der nach dem Abfiltrieren und mehrmaligem Auswaschen mit flüss. NH_3 10 Stdn. bei -35° 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° nicht zu fassen, da sie unter 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 KNH_2 in flüssigem Ammoniak*

a) *Umsetzung von SnS_2 mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ in flüss. NH_3*

Bringt man SnS_2 , das aus einer schwach sauren Zinn(IV)-salzlösung mit H_2S gefällt und i. Hochvak. über P_2O_5 getrocknet wird, in der beschriebenen Weise mit einer Lösung von $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ in flüss. NH_3 zusammen, so kristallisiert nach einigen Stunden ein farbl. Niederschlag aus, der von der gelben Lösung abfiltriert wird. Nach dem Waschen mit flüss. NH_3 werden die farbl., kleinen Nadeln 5 Stdn. bei -40° 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° 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 SnS_2 gefällt und zu 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° innerhalb von 3 Tagen abgezogen. Es hinterbleibt gelbes, krist. $(\text{NH}_4)_2[\text{SnS}_3]$. Zur Zinnanalyse wird eine Probe bei 1000° unmittelbar zu 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° i. Hochvak. entsteht nach 1 Tag unter Abgabe von NH_3 und H_2S 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 NH_3 und H_2S langsam weiter; bei 100° liegt schließlich nach 2 Tagen reines SnS_2 vor.

SnS_2 (182.8) Ber. Sn 64.92 S 35.08 Gef. Sn 65.02 S 34.95

b) *Umsetzung von SnS mit (NH₄)₂S in flüss. NH₃*

453 mg SnS (3 mMol), mit H₂S aus einer schwach salzsauren SnCl₂-Lösung gefällt und gut getrocknet, werden mit einer Lösung von (NH₄)₂S in flüss. NH₃ zur Reaktion gebracht. Nach 6-tägigem Erwärmen auf 110° erhält man eine klare, farbl. Lösung, über der sich 63.8 ccm H₂ (2.85 mMol), das sind 0.95 Mol H₂/Mol SnS, abpumpen lassen. Nach dem Abdampfen des flüss. NH₃ wird das überschüssige (NH₄)₂S bei 0° i. Hochvak. abgezogen, wobei eine gelbe Substanz zurückbleibt, die sich als (NH₄)₂[SnS₃] erweist.

(NH₄)₂[SnS₃] (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 SnS₂ mit KNH₂ in flüss. NH₃*

Da die Reaktion von SnS₂ mit KNH₂ in flüss. NH₃ bei -33° nur sehr langsam verläuft, nimmt man die Umsetzung zweckmäßig bei 60° im Einschlußrohr vor. Die hierbei entstehende farbl. Verbindung, die 6 Std. bei -33° i. Hochvak. getrocknet wird, erweist sich als K₄[SnS₂(NH₂)₄].

K₄[SnS₂(NH₂)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° gibt sie NH₃ ab, so daß nach 2-tägiger Behandlung i. Hochvak. bei dieser Temperatur schwach orangefarbenes K₄[SnS₂(NH)₂] gebildet wird.

K₄[SnS₂(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 NH₃ auf, so geht sie wieder in die farbl. Tetraamidoverbindung über.

K₄[SnS₂(NH₂)₄] (403.3) Ber. N 13.89 Gef. N 14.01

K₄[SnS₂(NH₂)₄] und K₄[SnS₂(NH)₂] sind in Wasser löslich, beim Ansäuern fällt SnS₂ aus.