

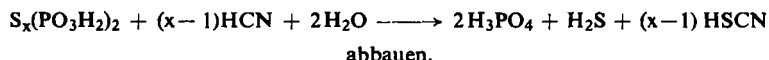
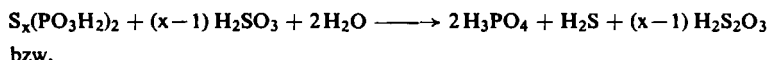
# MAX SCHMIDT, ARMIN FÄSSLER und FRANZ I. RANKL

## Zur Kenntnis der Sulfan-diphosphonsäuren

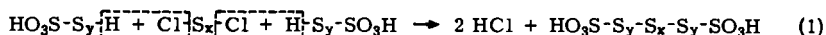
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

(Eingegangen am 21. November 1963)

Monothiophosphorsäure  $\text{H}_2\text{O}_3\text{PSH}$  setzt sich bei  $-20^\circ$  mit Chlorsulfanen  $\text{S}_x\text{Cl}_2$  ( $x = 1-8$ ) im Molverhältnis 2:1 zu öligen, bei Raumtemperatur unbeständigen Sulfan-diphosphonsäuren  $\text{S}_x(\text{PO}_3\text{H}_2)_2$  ( $x = 3-10$ ) um, welche stabile Bariumsalze liefern. — Die in Aufbau und chemischem Verhalten den Sulfan-disulfonsäuren („Polythionsäuren“) entsprechenden Sulfan-diphosphonsäuren lassen sich durch Sulfit bzw. Cyanid nach

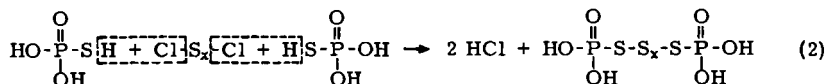


Vor einigen Jahren konnten wir zeigen, daß Thioschwefelsäure und höhere Sulfan-monosulfonsäuren  $\text{HO}_3\text{SS}_y\text{H}$  mit Chlorsulfanen  $\text{S}_x\text{Cl}_2$  unter Chlorwasserstoffabspaltung nach



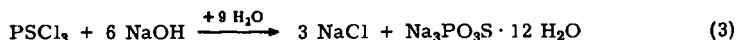
Sulfan-disulfonsäuren („Polythionsäuren“) liefern<sup>1)</sup>.

Diese Reaktion läßt sich auch auf Monothiophosphorsäure übertragen, wobei mit Chlorsulfanen unter geeigneten Bedingungen neben Chlorwasserstoff Sulfan-diphosphonsäuren  $\text{H}_4\text{P}_2\text{S}_x\text{O}_6$  ( $\text{S}_x(\text{PO}_3\text{H}_2)_2$ ) entstehen:



Diese Säuren entsprechen in ihren Eigenschaften weitgehend den Sulfan-disulfonsäuren  $\text{S}_x(\text{SO}_3\text{H})_2$ , bei denen es sich nach unseren heutigen Kenntnissen nicht um „Schwefelsäuren“ im eigentlichen Sinne handelt (in deren Systematik sie sich auch nie sinnvoll einordnen ließen), sondern um Sulfanderivate<sup>2)</sup>, unverzweigte gewinkelte Schwefelketten also, deren Enden „zufällig“ durch  $\text{HO}_3\text{S}$ -Gruppen abgesättigt sind. Ganz analog liegen in den Sulfan-diphosphonsäuren Schwefelketten mit  $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}$ -Endgruppen vor.

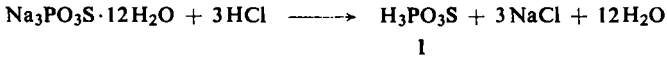
Aus Thiophosphorylchlorid und wäßriger Natronlauge wurde nach



1) M. SCHMIDT, B. WIRWOLL und E. FLIEGE, *Angew. Chem.* **70**, 506 [1958].

2) M. SCHMIDT, *Österr. Chemiker-Ztg.* **64**, 236 [1963].

zunächst Natrium-monothiophosphat hergestellt. Aus dem festen Salz ließ sich bei  $-20^{\circ}$  in Äther mit Chlorwasserstoff nach



Monothiophosphorsäure (I) freisetzen. Die getrocknete Ätherlösung von I wurde dann bei  $-20^{\circ}$  unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren langsam mit einer Lösung des jeweiligen Chlorsulfans  $\text{S}_x\text{Cl}_2$  versetzt ( $x = 1-8$ ; Molverhältnis  $\text{S}_x\text{Cl}_2$ : I = 1 : 2), wobei nach Gl. (2) folgende neue Verbindungen entstanden:

$\text{S}_3(\text{PO}_3\text{H}_2)_2$	Trisulfan-diphosphonsäure
$\text{S}_4(\text{PO}_3\text{H}_2)_2$	Tetrasulfan-diphosphonsäure
$\text{S}_5(\text{PO}_3\text{H}_2)_2$	Pentasulfan-diphosphonsäure
$\text{S}_6(\text{PO}_3\text{H}_2)_2$	Hexasulfan-diphosphonsäure
$\text{S}_7(\text{PO}_3\text{H}_2)_2$	Heptasulfan-diphosphonsäure
$\text{S}_8(\text{PO}_3\text{H}_2)_2$	Octasulfan-diphosphonsäure
$\text{S}_9(\text{PO}_3\text{H}_2)_2$	Nonasulfan-diphosphonsäure
$\text{S}_{10}(\text{PO}_3\text{H}_2)_2$	Decasulfan-diphosphonsäure

Diese Säuren scheiden sich als farblose bis blaßgelbe, ätherhaltige (Diätherate) Öle aus dem Reaktionsgemisch aus; im Vakuum läßt sich der Äther abspalten. Die beim Abkühlen glasig erstarrenden ätherfreien Öle sind bei Raumtemperatur nur kurzzeitig beständig. Sie zerfallen, besonders bei Gegenwart von Luftfeuchtigkeit, unter Schwefelabscheidung, wobei die Beständigkeit mit zunehmender Länge der Schwefelkette erwartungsgemäß abnimmt (die niederen Glieder sind unter Feuchtigkeitsausschluß einige Stunden haltbar). Bei tiefen Temperaturen ( $-78^{\circ}$ ) bleiben sie dagegen lange Zeit unverändert. Sie lösen sich gut in Aceton und überraschenderweise auch in für Mol.-Gewichtsbestimmungen ausreichendem Maße in Benzol. Auch diese Lösungen sind bei Raumtemperatur nicht lange beständig, sondern zersetzen sich in Abhängigkeit von der Schwefelkettenlänge mehr oder weniger rasch unter Schwefelabscheidung.

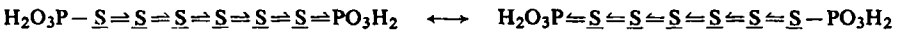
In Wasser sind die Sulfan-diphosphonsäuren naturgemäß zwar sehr gut löslich, doch zersetzen sie sich darin bei Raumtemperatur, wie nicht anders zu erwarten, recht bald wegen des elektrophilen Charakters gelöster Schwefelketten<sup>2)</sup>. Ganz frisch bereitete wäßrige Lösungen liefern mit Silbernitrat gelbe Fällungen, die sehr rasch dunkelbraun werden („Thiosulfatreaktion“). Sind die Lösungen nur wenige Minuten alt, dann fällt mit  $\text{AgNO}_3$  direkt Silbersulfid.

Versuche, aus wasserfreien Sulfan-diphosphonsäuren in organischen Lösungsmitteln wie Aceton mit trockenem Ammoniak stabile Ammoniumsalze darzustellen, verliefen unbefriedigend; die farblosen, flockigen Niederschläge zerfließen an der Luft sehr rasch unter  $\text{NH}_3$ - und  $\text{H}_2\text{S}$ -Abgabe. Die recht ungenauen Analysenwerte deuten darauf hin, daß die Schwefelketten von Ammoniak sehr leicht angegriffen werden. Dagegen lassen sich bei sehr raschem Arbeiten aus ganz frisch bereiteten, eisgekühlten wäßrigen Sulfan-diphosphonsäurelösungen mit Bariumhydroxid farblose, manchmal schwach gelbstichige Bariumsalze  $\text{S}_x(\text{PO}_3\text{Ba})_2$  fällen, die nach Waschen mit Äthanol und Trocknen im Exsikkator bei Raumtemperatur stabil sind.

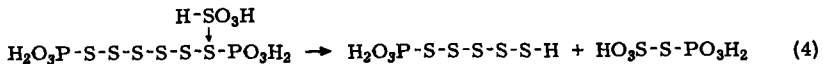
Es ist zu erwarten, daß Sulfan-diphosphonsäuren als Derivate der kettenförmigen Sulfane von nucleophilen Reagenzien rasch abgebaut werden. Nach unserer Vor-

stellung<sup>2)</sup> ist die Schwefel-Schwefel-Bindung in Schwefelketten keine einfache  $\sigma$ -Bindung und die einzelnen Schwefelatome besitzen nicht jeweils zwei „freie“ Elektronenpaare, wie dies durch die herkömmliche Schreibweise vorgetäuscht wird. Vielmehr liegen, bedingt durch die stark ausgeprägte Tendenz der Schwefelatome zur Überschreitung des Oktetts, Mehrfachbindungen vor. Ein etwaiger Abbau kann somit nicht statistisch verlaufen, sondern muß an bevorzugten elektrophilen Zentren der Schwefelkette einsetzen und stufenweise zu ganz bestimmten Abbauprodukten in vorhersagbaren Mengenverhältnissen führen. Das ist in der Tat der Fall, wie der Abbau mit nucleophilen Sulfit- bzw. Cyanid-Ionen zeigt.

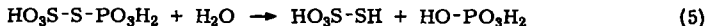
Nach der an anderer Stelle<sup>2)</sup> ausführlich begründeten Hypothese über die Bindungsverhältnisse in Sulfanderivaten läßt sich die Elektronenverteilung in Sulfan-diphosphonsäuren abgekürzt (d. h. ohne Einbeziehung der „freien“ s-Elektronenpaare an jedem Schwefelatome) am willkürlich gewählten Beispiel der Hexasulfan-diphosphonsäure folgendermaßen symbolisieren:



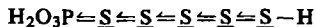
Danach haben die beiden  $\alpha$ -Schwefelatome im Mittel eine „Neunerschale“, die anderen Schwefelatome dagegen eine „Zehnerschale“. Die  $\alpha$ -Atome sind als elektrophile Zentren demnach die bevorzugten Angriffsstellen für nucleophile Agenzien. Ein Hydrogensulfition muß mit seinem freien Elektronenpaar daher so angreifen, daß in erster Stufe nach



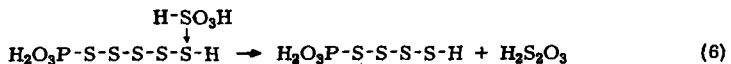
Pentasulfan-monophosphonsäure und Monosulfan-sulfon-phosphonsäure entstehen. Letztere bildet in alkalischem Medium nach



naturgemäß rasch Thiosulfat und Phosphat. Die in der als Zwischenprodukt auftretenden, bisher nicht isolierten Pentasulfan-monophosphonsäure nach l. c.<sup>2)</sup> zu erwartende Elektronenverteilung

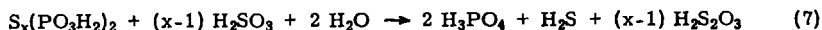


bietet im endständigen  $\alpha$ -Schwefelatome mit dessen formaler Achterschale gegenüber der formalen Zehnerschale der anderen Schwefelatome erneut einen elektrophilen Angriffspunkt für Sulfitionen:



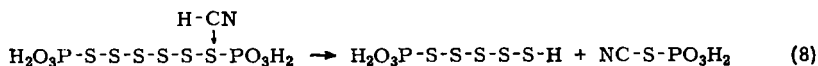
Neben Thiosulfat entsteht eine um ein Schwefelatome ärmere Sulfan-monophosphonsäure (im gewählten Beispiel Tetrasulfan-monophosphonsäure). In dieser ist das endständige Schwefelatome wieder das elektrophile Zentrum, so daß der Abbau in Gegenwart überschüssigen Sulfits analog schrittweise weitergeht. Die in der vorletzten Stufe gebildete Monosulfan-monophosphonsäure  $\text{H}_3\text{PO}_3\text{S}$  (Monothiophosphorsäure) wird in alkalischem Medium in bekannter Weise in Phosphat und Sulfid gespalten. Die Tatsache, daß der erste Angriff des Hydrogensulfitions an einer „Neunerschale“ eines der beiden  $\alpha$ -Schwefelatome der Sulfan-diphosphonsäure erfolgt, die

weiteren Angriffe dagegen jeweils an einer „Achterschale“ der  $\alpha$ -Atome der Sulfanmonophosphonsäuren, erklärt, weshalb sich die intermediär auftretenden Sulfanmonophosphonsäuren bei diesen Reaktionen nicht isolieren lassen. Der erste Reaktionsschritt muß danach der langsamste und somit geschwindigkeitsbestimmende sein, während die folgenden Abbaustufen rascher durchlaufen werden und kinetisch nicht erfaßbar sind. Insgesamt ergibt sich nach dem oben Gesagten für den „Sulfitabbau“ der Sulfan-diphosphonsäuren folgende Bruttogleichung:

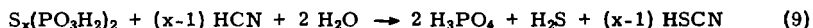


Unsere Vorhersage wird durch die entsprechenden Versuche bestätigt. Alle dargestellten Sulfan-diphosphonsäuren liefern in schwach alkalischem Medium mit überschüssigem Sulfit jeweils ein Mol Sulfid, zwei Mol Phosphat und  $(x-1)$  Mol Thio-sulfat (Gl. (7)).

Ähnliche Überlegungen gelten für den „Cyanidabbau“ der Sulfan-diphosphonsäuren. Das Cyanidion muß dabei wieder am  $\alpha$ -Schwefelatom angreifen, wobei primär nach



eine Sulfan-monophosphonsäure neben Rhodan-phosphonsäure entsteht. Während letztere rasch unter Bildung von Rhodanid und Phosphat verseift wird, geht erstere stufenweise (wie mit Sulfit) unter Rhodanidbildung (im Falle von Sulfit Thiosulfat) in Monothiophosphorsäure über, die ihrerseits von Alkali in Sulfid und Phosphat gespalten wird. Damit ergibt sich für den Gesamtablauf der Reaktion die Bruttogleichung



Entsprechende Versuche bestätigen den angenommenen Reaktionsverlauf. Die Untersuchung der Sulfan-diphosphonsäuren zeigte, daß diese Säuren aus unverzweigten, gewinkelten Schwefelketten aufgebaut sind, die an beiden Enden  $\text{H}_2\text{PO}_3$ -Gruppen tragen. Die Tatsache, daß sie, ebenso wie die Ester der Sulfan-dicarbon-säuren<sup>3)</sup>, in ihren chemischen Eigenschaften den Sulfan-disulfonsäuren (Polythionsäuren) weitgehend entsprechen, beweist wohl erneut, daß letztere keine Sonderstellung in der Gruppe der „Schwefelsäuren“ einnehmen, sondern als einfache Sulfanderivate aufzufassen sind<sup>2)</sup>.

Dem „FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE“ sind wir für finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen ebenso zu Dank verpflichtet wie der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT.

<sup>3)</sup> M. SCHMIDT und F. GLIENICKI, Naturwissenschaften 51, 12 [1964].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

$Na_3PO_3S \cdot 12H_2O$ : 120 g  $NaOH$  werden in 400 ccm Wasser mit 70 g  $PSCl_3$  erwärmt, bis eine homogene Lösung vorliegt. Diese wird unter Zusatz von 100 ccm Äthanol im Eisbad abgekühlt. Dabei fallen ca. 150 g Rohprodukt aus, das in 90 ccm Wasser unter vorsichtigem Erwärmen (nicht über  $50^\circ$ ) gelöst wird. Im Eisbad fallen aus dieser Lösung 118 g (72% d. Th.)  $Na_3PO_3S \cdot 12H_2O$  vom Schmp.  $60^\circ$  aus.

$Na_3PO_3S \cdot 12H_2O$  (396.2) Ber. P 7.82 S 8.09 Gef. P 7.80 S 8.05

$H_3PO_3S$  (I) in Äther: 8.0 g  $Na_3PO_3S \cdot 12H_2O$  werden in 50 ccm Diäthyläther unter intensivem Rühren auf  $-20^\circ$  abgekühlt. Zu dem gekühlten Gemisch gibt man langsam eine Ätherlösung von 2.2 g Chlorwasserstoff. Nach etwa 5 stdg. Rühren ist die Lösung chloridfrei (andernfalls wird noch etwas Monothiophosphat zugegeben und weitergerührt). Die Lösung wird vom hauptsächlich aus  $NaCl$  und Eis bestehenden Niederschlag dekantiert oder abfiltriert und mit Natriumsulfat bei  $-15^\circ$  getrocknet. 1 ccm Lösung enthält 46 mg  $H_3PO_3S$  (13.0 mg P und 12.9 mg S).

*Sulfan-diphosphonsäuren*: Die Säuren werden nach folgender allgemeiner Vorschrift dargestellt. Die jeweils eingesetzten Mengen an Ausgangssubstanzen und die Analysenwerte sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Unter Feuchtigkeitsausschluss und Rühren läßt man in ca. 25–50 ccm äther. *Monothiophosphorsäure*lösung bei  $-20^\circ$  die stöchiometrische Menge des jeweiligen *Dichlorsulfans*, gelöst in 5–20 ccm Äther, eintropfen. Nach etwa 3 Stdn. wird auf  $0^\circ$  erwärmt und 1 Stde. weitergerührt. Man dekantiert den chlorwasserstoffhaltigen Äther von dem farblosen bis blaßgelben Öl. Nach Waschen mit trockenem Äther wird das Öl bei  $0^\circ$  24 Stdn. lang i. Ölpumpenvak. vom festgehaltenen Äther befreit. Die Mol.-Gewichte werden kryoskopisch in Benzol bestimmt.

Tab. 1. Ansätze und Ausbeuten bei der Darstellung der Sulfan-diphosphonsäuren

Verbindung	Summenformel	$H_3PO_3S$ g	$S_xCl_2$ g	Ausb. g	Analyse		
					Mol.-Gew.	P	S
$S_3(PO_3H_2)_2$	$H_4O_6P_2S_3$	2.28	$SCl_2$ 1.00	2.50	Ber. 258.2 Gef. 241	24.0 23.9	37.3 37.1
$S_4(PO_3H_2)_2$	$H_4O_6P_2S_4$	4.56	$S_2Cl_2$ 2.70	5.20	Ber. 290.2 Gef. 270	21.35 21.30	44.5 44.3
$S_5(PO_3H_2)_2$	$H_4O_6P_2S_5$	1.14	$S_3Cl_2$ 0.83	1.50	Ber. 322.3 Gef. 308	19.25 19.0	50.0 49.7
$S_6(PO_3H_2)_2$	$H_4O_6P_2S_6$	1.14	$S_4Cl_2$ 1.00	1.60	Ber. 354.4 Gef. 342	17.5 17.4	54.5 53.9
$S_7(PO_3H_2)_2$	$H_4O_6P_2S_7$	1.14	$S_5Cl_2$ 1.15	1.50	Ber. 386.4 Gef. 371	16.0 15.8	58.2 58.0
$S_8(PO_3H_2)_2$	$H_4O_6P_2S_8$	1.14	$S_6Cl_2$ 1.30	2.00	Ber. 418.5 Gef. 403	14.85 14.3	61.5 61.7
$S_9(PO_3H_2)_2$	$H_4O_6P_2S_9$	1.14	$S_7Cl_2$ 1.50	2.00	Ber. 450.6 Gef. 420	13.75 13.2	64.2 63.9
$S_{10}(PO_3H_2)_2$	$H_4O_6P_2S_{10}$	1.14	$S_8Cl_2$ 1.65	2.00	Ber. 482.4 Gef. 450	12.85 12.6	66.6 66.1

*Barium-sulfan-diphosphonate* ( $BaO_3P$ ) $_2S_x$ : Die jeweilige *Sulfan-diphosphonsäure* wird in eisgekühltem Wasser gelöst und sofort mit klarer wäbr. *Bariumhydroxid*lösung tropfenweise versetzt, bis nichts mehr ausfällt. Der farblose (bei den höheren Gliedern gelbstichige), flockige Niederschlag wird rasch abfiltriert, mit Wasser und zuletzt mit Äthanol gewaschen und im Exsikkator getrocknet. (Analysen s. Tab. 2.)

Tab. 2. Analysendaten von Barium-sulfan-diphosphonaten

Verbindung	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ba	P	S
$S_3(PO_3Ba)_2$	$Ba_2O_6P_2S_3$ (532.9)	Ber. 52.0 Gef. 52.1	11.7 11.5	18.3 18.0
$S_4(PO_3Ba)_2$	$Ba_2O_6P_2S_4$ (564.9)	Ber. 49.0 Gef. 48.5	11.1 10.9	22.8 22.0
$S_5(PO_3Ba)_2$	$Ba_2O_6P_2S_5$ (597.0)	Ber. 46.4 Gef. 46.0	10.5 10.0	27.1 26.6
$S_6(PO_3Ba)_2$	$Ba_2O_6P_2S_6$ (629.1)	Ber. 44.0 Gef. 43.2	9.9 9.8	30.6 30.0
$S_7(PO_3Ba)_2$	$Ba_2O_6P_2S_7$ (661.1)	Ber. 41.8 Gef. 41.2	9.4 9.3	34.1 33.8
$S_8(PO_3Ba)_2$	$Ba_2O_6P_2S_8$ (693.2)	Ber. 39.9 Gef. 39.6	9.0 8.7	37.3 36.8
$S_9(PO_3Ba)_2$	$Ba_2O_6P_2S_9$ (725.2)	Ber. 38.1 Gef. 37.9	8.6 8.5	40.0 39.1
$S_{10}(PO_3Ba)_2$	$Ba_2O_6P_2S_{10}$ (757.2)	Ber. 36.5 Gef. 36.2	8.2 8.0	42.7 41.1

*Sulfitabbau der Sulfan-diphosphonsäuren:* Zu 100 ccm 4-proz. wäbr. *Natriumsulfitlösung* gibt man 1 g *Natriumhydroxid* und dann die zu untersuchende *Säure*. Die Lösung wird gut durchgeschüttelt, nach 15 Min. mit 1 g *Cadmiumcarbonat* versetzt und nach weiteren 15 Min. Rührens oder Schüttelns von gebildetem *Cadmiumsulfid* und überschüss.  $CdCO_3$  abfiltriert. Man bringt den Niederschlag in überschüss. 0.1 n *Jodlösung*, säuert nach 1 Stde. mit *Eisessig* an und titriert überschüss. *Jod* mit 0.1 n  $Na_2S_2O_3$  zurück. Aus dem *Jodverbrauch* errechnet sich die Menge des gebildeten *Sulfids*.

Das in obigem Filtrat enthaltene *Thiosulfat* wird, nachdem zunächst überschüss. *Sulfit* mit *Formalin* gebunden wurde, nach *Ansäuern* des Gemisches mit *Essigsäure* rasch mit 0.1 n *Jodlösung* titriert (s. Tab. 3).

Tab. 3. Analysenwerte zum Sulfitabbau der Sulfan-diphosphonsäuren

Verbindung	Einwaage mg	Verbrauch (ccm) an 0.1 n <i>Jod</i> für		Verhältnis $S^{2-} : S_2O_3^{2-}$	S
		$S^{2-}$	$S_2O_3^{2-}$		
$S_3(PO_3H_2)_2$	205	14.4	14.9	0.96 : 2	Ber. 37.3 Gef. 34.5
$S_4(PO_3H_2)_2$	238	16.2	24.4	1 : 3	Ber. 44.5 Gef. 43.6
$S_5(PO_3H_2)_2$	273	16.4	33.8	0.97 : 4	Ber. 50.0 Gef. 49.2
$S_6(PO_3H_2)_2$	279	13.2	40.3	0.82 : 5	Ber. 54.5 Gef. 53.8
$S_7(PO_3H_2)_2$	248	12.7	38.7	1 : 6	Ber. 58.2 Gef. 57.4
$S_8(PO_3H_2)_2$	310	14.2	51.9	0.96 : 7	Ber. 61.5 Gef. 60.9
$S_9(PO_3H_2)_2$	307	13.2	54.4	0.97 : 8	Ber. 64.2 Gef. 63.5
$S_{10}(PO_3H_2)_2$	332	13.7	61.7	1 : 9	Ber. 66.6 Gef. 66.2

*Cyanidabbau der Sulfan-diphosphonsäuren:* 1 g Kaliumcyanid und 1 g Kaliumhydroxid werden in 100 ccm Wasser gelöst und mit der zu untersuchenden Säure versetzt. Nach 15 Min. wird, wie beim Sulfitabbau beschrieben, durch Zusatz von Cadmiumcarbonat das gebildete Sulfid gebunden, abgetrennt und bestimmt. Im Filtrat wird zunächst überschüss. Cyanid mit 0.1 n AgNO<sub>3</sub> nach LIEBIG abtitriert, dann ein gemessener Überschuß an 0.1 n AgNO<sub>3</sub> zugegeben, mit Salpetersäure angesäuert und filtriert. In diesem Filtrat wird nach Zugabe von NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12H<sub>2</sub>O mit 0.1 n KSCN überschüss. AgNO<sub>3</sub> nach VOLHARD zurücktitriert (Tab. 4).

Tab. 4. Analysenwerte zum Cyanidabbau der Sulfan-diphosphonsäuren

Verbindung	Einwaage mg	Verbrauch (ccm) an 0.1 n		Verhältnis	S
		Jod für S <sup>2-</sup>	AgNO <sub>3</sub> für SCN <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup> : SCN <sup>-</sup>	
S <sub>3</sub> (PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	189	13.2	14.3	0.93 : 2	Ber. 37.3 Gef. 35.4
S <sub>4</sub> (PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	206	12.2	22.2	0.82 : 3	Ber. 44.5 Gef. 44.1
S <sub>5</sub> (PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	234	13.8	28.6	0.96 : 4	Ber. 50.0 Gef. 48.7
S <sub>6</sub> (PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	202	10.7	28.2	0.95 : 5	Ber. 54.5 Gef. 53.3
S <sub>7</sub> (PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	328	16.9	51.2	0.99 : 6	Ber. 58.2 Gef. 58.0
S <sub>8</sub> (PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	290	14.3	48.7	1.02 : 7	Ber. 61.5 Gef. 61.8
S <sub>9</sub> (PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	209	9.1	37.1	0.98 : 8	Ber. 64.2 Gef. 63.9
S <sub>10</sub> (PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	349	14.0	64.9	0.97 : 9	Ber. 66.6 Gef. 66.1