

Marianne Baudler, Hans-Werner Valpertz und Käthe Kipker

## Notiz zur Darstellung von Tetraphosphor-trithio-dijodid aus Diphosphor-tetrajodid<sup>1)</sup>

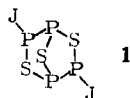
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln

(Eingegangen am 22. November 1966)

Das Phosphorthiojodid  $P_4S_3J_2$  (**1**) wurde erstmals von *Ouvrard*<sup>2)</sup> durch folgende Umsetzungen erhalten: 1) Einwirkung von trockenem Schwefelwasserstoff auf Diphosphor-tetrajodid bei  $110-120^\circ$  („etwas oberhalb des Schmelzpunktes“<sup>1)</sup>) unter langsamer Jodwasserstoff-Abspaltung; 2) Vereinigung stöchiometrischer Mengen der Elemente in Schwefelkohlenstoff, Abdampfen des Lösungsmittels, Erhitzen des Rückstandes auf  $120^\circ$  und Umkristallisieren der erkalteten Schmelze aus Schwefelkohlenstoff; 3) Reaktion von Jod mit einer in Schwefelkohlenstoff gelösten Substanz der Zusammensetzung  $P_2S_3$ .

Eine Überprüfung durch *Topsom* und *Wilkins*<sup>3)</sup> ergab, daß **1** nur bei Verfahren 2) entsteht; nach Reaktion 1) wurde lediglich roter Phosphor und ein Gemisch von Phosphorsulfiden erhalten.

Aufgrund der thermischen Instabilität des Diphosphor-tetrajodids<sup>4)</sup> ist bei Umsetzungstemperaturen oberhalb von  $100^\circ$  von vornherein die Bildung von Zersetzungsprodukten zu erwarten. Wir fanden nun, daß die Jodwasserstoff-Abspaltung bei Reaktion 1) bereits in siedender benzolischer Lösung mit befriedigender Geschwindigkeit erfolgt. Dabei entsteht das Thiojodid **1** als Hauptprodukt (Ausb. 59–64%). Daneben findet in untergeordnetem Maße ein Angriff des gebildeten Jodwasserstoffs auf die P–P-Bindung des Diphosphor-tetrajodids statt.



Nach der von *Wright* und *Penfold*<sup>5)</sup> röntgenographisch bestimmten Molekelstruktur von **1** werden bei der Bildung aus Diphosphor-tetrajodid offenbar aus zwei Molekeln  $P_2J_4$  je drei Jodatome abgespalten und durch Schwefelbrücken substituiert.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>1)</sup> Beiträge zur Chemie des Phosphors, XXXIII. — XXXII. Mitteil.: M. Baudler, K. Kipker und H.-W. Valpertz, *Naturwissenschaften* **54**, 43 (1967).

<sup>2)</sup> L. *Ouvrard*, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **115**, 1301 (1892); *Ann. Chim. Phys.* [7] **2**, 212 (1894).

<sup>3)</sup> R. D. *Topsom* und C. J. *Wilkins*, *J. inorg. nuclear Chem.* **3**, 187 (1956).

<sup>4)</sup> A. *Besson*, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **124**, 1346 (1897); F. E. E. *Germann* und R. N. *Traxler*, *J. Amer. chem. Soc.* **49**, 307 (1927).

<sup>5)</sup> D. A. *Wright* und B. R. *Penfold*, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **12**, 455 (1959).

### Beschreibung der Versuche

Alle Operationen müssen wegen der Empfindlichkeit des Diphosphor-tetrajodids unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt werden.

In einem Rundkolben mit eingeschmolzenem, bis auf den Boden reichenden Gaseinleitungsrohr werden 11.4 g (0.02 Mol)  $P_2J_4$  unter Rühren in 180 ccm Benzol suspendiert und unter raschem Durchleiten von Schwefelwasserstoff 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach etwa 1 Stde. ist alles  $P_2J_4$  gelöst. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wird eine geringfügige Trübung durch eine G3-Fritte abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. vollständig entfernt. Dann wird der Rückstand mit 10 ccm Schwefelkohlenstoff aufgenommen, wobei die Hauptmenge der orangegelben Kristalle ungelöst bleibt. Beim Stehenlassen über Nacht bei  $-20^\circ$  und anschließenden 2stdg. Abkühlen auf  $-40^\circ$  nimmt die Kristallisation weiter zu; Ausb. 3.0 g l vom Schmp.  $118-120^\circ$ .

$J_2P_4S_3$  (473.9) Ber. J 53.56 P 26.14 S 20.30 Gef. J 53.29 P 26.05 S 20.35

[493/66]