

Darstellung neuer Alkali- und Thallium(I)-thiomonophosphate

Von G. LADWIG

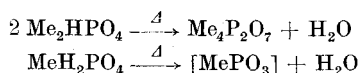
Mit 4 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es werden die Darstellung und Eigenschaften folgender Salze beschrieben: $\text{KH}_2\text{PO}_3\text{S}$, $\text{RbH}_2\text{PO}_3\text{S}$, $\text{CsH}_2\text{PO}_3\text{S}$; $\text{K}_2\text{HPO}_3\text{S}$; $\text{Na}_3\text{PO}_2\text{S}_2$; $\text{Ti}_3\text{PO}_3\text{S}$, Ti_3POS_3 ; $\text{TiH}_2\text{PO}_3\text{S}$, $\text{Ti}_2\text{HPO}_2\text{S}_2$. Für $(\text{NH}_4)_3\text{POS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wird eine vereinfachte Darstellungsvorschrift mitgeteilt.

A. Allgemeiner Teil

Von den vier Thiomonophosphorsäuren $\text{H}_3\text{PO}_3\text{S}$, $\text{H}_3\text{PO}_2\text{S}_2$, H_3POS_3 und H_3PS_4 , die kürzlich von M. SCHMIDT und WIEBER als freie Säuren, in Aceton gelöst, erhalten wurden¹⁾, ist eine Reihe mehr oder weniger beständiger Salze bekannt. Im Zusammenhang mit der Darstellung von Salzen kondensierter Thiophosphorsäuren²⁾ haben wir versucht³⁾, weitere, insbesondere wasserfreie saure Thiomonophosphate zu isolieren, um zu prüfen, ob die in der Chemie schwefelfreier Phosphate üblichen Wege zu Salzen kondensierter Säuren



auch zur Darstellung von kettenförmig aufgebauten Thiopoly- bzw. ringförmigen Thiometaphosphaten geeignet sind (hochkondensierte Salze der analytischen Zusammensetzung MePO_3 werden in dieser Arbeit durch die vereinfachte Formel $[\text{MePO}_3]$ wiedergegeben).

Die bisher bekannten sauren Thiomonophosphate schienen hierfür nicht geeignet zu sein: $\text{Na}_2\text{HPO}_3\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 5$, TRIDOT und TUDO⁴⁾; $x = 6,5$, M. SCHMIDT u. WÄGERLE⁵⁾)

¹⁾ M. SCHMIDT u. M. WIEBER, Z. anorg. allg. Chem. **326**, 182 (1963).

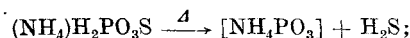
²⁾ E. THILO u. G. LADWIG, Mber. Dt. Akad. Wiss. **4**, 720 (1962).

³⁾ E. THILO u. G. LADWIG, Angew. Chem. **72**, 636 (1960).

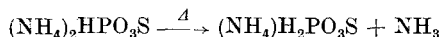
⁴⁾ G. TRIDOT u. J. TUDO, Bull. Soc. chim. France **1960**, 1231.

⁵⁾ M. SCHMIDT u. R. R. WÄGERLE, Naturwiss. **50**, 662 (1963).

läßt sich nicht ohne hydrolytische H_2S -Abspaltung entwässern; $\text{Na}_2\text{HPO}_3\text{S}$, von STOCK beschrieben⁶⁾, ist nur in unreiner Form bekannt; das an sich definierte und wasserfreie Salz $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_3\text{S}$ zersetzt sich nach STOCK⁶⁾ in der Hitze gemäß



und für das sekundäre Ammoniumsalz $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3\text{S}$ ⁴⁾⁷⁾ ist in Analogie zum entsprechenden schwefelfreien Phosphat $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ der Übergang in das primäre Salz



und damit die nachfolgende Bildung von $[\text{NH}_4\text{PO}_3]$ und H_2S zu erwarten.

Außerdem wurde der relativ großen Beständigkeit der bisher bekannten Thallium(I)-thiophosphate $\text{Tl}_3\text{PO}_2\text{S}_2$ und Tl_3PS_4 wegen auch die Isolierung weiterer Thalliumsalze versucht.

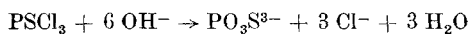
Primäre Alkalimonothiomonophosphate

$\text{KH}_2\text{PO}_3\text{S}$

FEHÉR und VIAL⁸⁾⁹⁾ haben die Eigenschaften des von THILO und SCHÖNE¹⁰⁾ bei der Oxydation der Monothiomonophosphorsäure mit Jod erhaltenen Kaliumsalzes der analytischen Zusammensetzung $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6\text{S}_2$ näher untersucht und nachgewiesen, daß hier nicht ein Salz der „Dithiodiphosphorsäure“ $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6\text{S}_2$ vorlag, sondern das zweifach saure Salz der Monothiomonophosphorsäure, $\text{KH}_2\text{PO}_3\text{S}$, das sich vom vermeintlichen $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6\text{S}_2$ um ein H-Atom pro Atom Phosphor unterscheidet.

Im Rahmen der nunmehr erfolgten Darstellung echter Salze der Disulfandiphosphonsäure $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6\text{S}_2$ ³⁾, über die an anderer Stelle ausführlich berichtet wird¹¹⁾, haben auch wir die Eigenschaften des $\text{KH}_2\text{PO}_3\text{S}$ untersucht.

Während FEHÉR und VIAL dieses Salz durch Hydrolyse von Thiophosphorylchlorid, PSCl_3 , mit Kalilauge



und nachfolgende fraktionierte Abtrennung vom mitgebildeten KCl bei geeignetem pH darstellten, gingen wir von der freien Thiosäure aus; dazu wurde aus $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$ mit Hilfe eines Kationenaustauschers bei 0°C eine verdünnte wäßrige Lösung der Monothiomonophosphorsäure hergestellt, diese mit KOH bis pH 4,5 abgestumpft und das nun in der Lösung enthaltene saure Kaliumsalz mit Methanol-Äther ausgefällt. Die sich dabei kristallin ausscheidende Verbindung $\text{KH}_2\text{PO}_3\text{S}$ wird so in 73proz. Ausbeute analysenrein erhalten. Sie besteht aus luftbeständigen, keilförmig zugespitzten farblosen

⁶⁾ A. STOCK, Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 1967 (1906).

⁷⁾ R. KLEMENT u. O. KOCH, Ber. dtsh. chem. Ges. **87**, 333 (1954).

⁸⁾ F. VIAL, Diplomarbeit, Universität Köln, 1952.

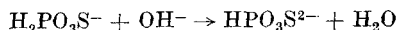
⁹⁾ F. VIAL, Dissertation, Universität Köln, 1954.

¹⁰⁾ E. THILO u. E. SCHÖNE, Z. anorg. Chem. **259**, 225 (1949).

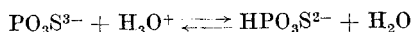
¹¹⁾ G. LADWIG u. E. THILO, Z. anorg. allg. Chem. **335**, 126 (1965).

Kristallen, ist in Säuren und Laugen sehr leicht, in reinem Wasser nur mäßig löslich und schwerlöslich in nicht besonders getrockneten Alkoholen, Aceton und Äther.

Die gesättigte wäßrige Lösung hat einen pH-Wert von 4,5. Wie bei dem unsubstituierten Phosphat KH_2PO_4 wird durch Titration mit Lauge gegen Phenolphthalein eines der beiden abdissoziierbaren Wasserstoffionen entsprechend

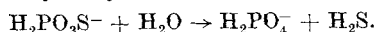


neutralisiert. Eine direkte Titration der dritten Stufe der Monothiomonophosphorsäure ist wie bei der schwefelfreien Monophosphorsäure wegen des Protolysegleichgewichtes



nicht möglich.

$\text{KH}_2\text{PO}_3\text{S}$ ist in wäßriger Lösung bei 0 °C mehrere Stunden ohne merkliche hydrolytische Zersetzung haltbar. Bei Zimmertemperatur tritt nach einiger Zeit ein deutlicher Geruch von Schwefelwasserstoff auf. In kochender Lösung erfolgt schnelle Hydrolyse nach



Das trockene Salz bleibt bei 24stündigem Erhitzen auf 110 °C unverändert; bei höherer Temperatur zersetzt es sich (s. u.).

$\text{KH}_2\text{PO}_3\text{S}$ besitzt einen anderen Gittertyp als KH_2PO_4 . Dagegen ist es mit dem schon lange bekannten zweifach sauren Kaliumsalz der Monothiomonoarsensäure, $\text{KH}_2\text{AsO}_3\text{S}$ ¹²⁾, und den nachfolgend beschriebenen Salzen $\text{RbH}_2\text{PO}_3\text{S}$ und $\text{TlH}_2\text{PO}_3\text{S}$ nach Ausweis von Pulveraufnahmen isotyp (Abb. 1).

$\text{RbH}_2\text{PO}_3\text{S}$

Primäres Rubidiummonothio-phosphat fällt aus einer konzentrierten, mit Salzsäure auf pH 4 eingestellten Lösung von $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$ bei Zugabe einer RbCl -Lösung als kristalliner farbloser Niederschlag aus. In Kristallform, Gittertyp (s. Abb. 1), Beständigkeit und den

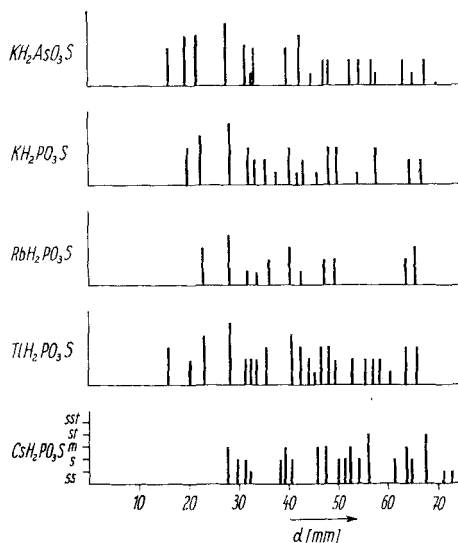


Abb. 1. Linienabstände und -intensitäten der Pulveraufnahmen von primären Monothio-phosphaten und $\text{KH}_2\text{AsO}_3\text{S}$

¹²⁾ L. W. McCAY, Amer. chem. J. 10, 463 (1888).

Eigenschaften seiner wäßrigen Lösung ($\text{pH} \approx 4$) entspricht es dem $\text{KH}_2\text{PO}_3\text{S}$.

$\text{CsH}_2\text{PO}_3\text{S}$

$\text{CsH}_2\text{PO}_3\text{S}$ läßt sich aus einer schwach salzsauren Lösung von $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$ und CsCl durch Aceton ausfällen. Im Unterschied zum entsprechenden K- und Rb-Salz wird es hierbei in Kristallblättchen erhalten; seine Pulveraufnahme spricht für einen von $\text{KH}_2\text{PO}_3\text{S}$ verschiedenen Gittertyp (s. Abb. 1). In seinen sonstigen Eigenschaften ähnelt $\text{CsH}_2\text{PO}_3\text{S}$ jedoch den beiden anderen Verbindungen.

$\text{NaH}_2\text{PO}_3\text{S}$

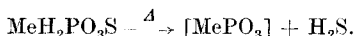
Versetzt man eine wäßrige Lösung von $\text{NaH}_2\text{PO}_3\text{S}$, die durch Neutralisieren der freien Thiosäure mit Natronlauge bis pH 4,5 erhalten wird, mit überschüssigem Äthanol oder Aceton, dann scheidet sich eine ölige, monothiophosphathaltige farblose Phase ab.

Es gelang nicht, aus diesem Öl kristallines Na-Dihydrogenmonothiophosphat zu gewinnen. Bei dem Versuch, durch Aufbewahren des Öls bei 0°C eine Kristallisation herbeizuführen, wurde das Thiophosphation allmählich zu unsubstituiertem Phosphat und H_2S hydrolysiert.

Versucht man, das wasser- und $\text{NaH}_2\text{PO}_3\text{S}$ -haltige Öl (ähnlich wie bei der Darstellung von $\text{K}_2\text{HPO}_3\text{S}$, s. u.) mit absolutem Methanol zu entwässern, so löst es sich auf. Dies zeigt, daß die Löslichkeit der Alkalisalze der Formel $\text{MeH}_2\text{PO}_3\text{S}$ vom Natrium zu den schwereren Alkalimetallen hin ähnlich abgestuft ist wie bei anderen Salzreihen der Alkalimetalle, z. B. den Perchloraten.

Thermische Zersetzung

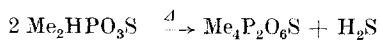
Die drei in fester Form isolierten primären Salze $\text{KH}_2\text{PO}_3\text{S}$, $\text{RbH}_2\text{PO}_3\text{S}$ und $\text{CsH}_2\text{PO}_3\text{S}$ zersetzen sich beim trockenen Erhitzen auf 200°C nach



Wie beim $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_3\text{S}$ (s. S. 118), das ebenfalls zwei saure Wasserstoffatome pro Thio-Gruppe besitzt, wird also bei der thermischen Kondensation nicht Wasser (unter Bildung kondensierter Thio-oxophosphate gemäß $\text{MeH}_2\text{PO}_3\text{S} \xrightarrow{\Delta} [\text{MePO}_2\text{S}] + \text{H}_2\text{O}$), sondern H_2S als leichter flüchtige Verbindung abgegeben. Dabei bilden sich die bekannten hochkondensierten schwefelfreien Polyphosphate der analytischen Zusammensetzung MePO_3 . Bei $\text{KH}_2\text{PO}_3\text{S}$ bleibt als Rückstand, wie Pulveraufnahmen und Chromatogramme zeigten, das KURROLSche Kaliumsalz $\text{KPO}_3(\text{C})$; $\text{RbH}_2\text{PO}_3\text{S}$ und $\text{CsH}_2\text{PO}_3\text{S}$ liefern ebenfalls hochkondensierte Polyphosphate mit Kettenanionen.

Sekundäre Alkalimonothiomonophosphate

Da zu vermuten war, daß wasserfreie sekundäre Salze der Monothiomonophosphorsäure bei geeigneter thermischer Kondensation entsprechend



nur die Hälfte des Schwefels als H_2S abgegeben würden, wurde auch ihre Darstellung versucht. Es gelang, das wasserfreie Kaliumsalz zu isolieren.

$\text{K}_2\text{HPO}_3\text{S}$

Sekundäres Kaliummonothiophosphat erhält man analog zum primären Salz $\text{KH}_2\text{PO}_3\text{S}$ über die freie Thiosäure nach Zusatz von Kalilauge bis pH 9 und Aceton als Fällungsmittel. Es resultiert zunächst ein farbloses Öl, das beim Übergießen mit Methanol bei 0°C in eine rein weiße Kristallmasse aus wasserfreiem $\text{K}_2\text{HPO}_3\text{S}$ übergeht.

Das Salz ist hygroskopisch, löst sich sehr leicht in Wasser, und seine Lösung reagiert schwach alkalisch (pH \approx 9).

Das Pulverdiagramm auch dieses Thiophosphates ist verschieden von dem des entsprechenden schwefelfreien Phosphates K_2HPO_4 .

Trockenes $\text{K}_2\text{HPO}_3\text{S}$ zersetzt sich beim Erhitzen auf 135°C nach der oben angegebenen Bruttogleichung.

$\text{NaH}_2\text{PO}_3\text{S}$

Der Versuch, analog zur $\text{K}_2\text{HPO}_3\text{S}$ -Darstellung das reine wasserfreie Natriumsalz zu isolieren, scheiterte. Nach Behandlung der zunächst erhaltenen öligen Phase mit absolutem Methanol bleibt ein in bezug auf Kation:Anion-Verhältnis zwar stöchiometrischer, jedoch noch wasserhaltiger Festkörper der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{HPO}_3\text{S} + 0,7 \text{H}_2\text{O}$, der stark hygroskopisch ist (gef.: Na:P:S = 2,01:1:0,97), zurück. Die weitere Entwässerung im Vakuum bei Zimmertemperatur führt in Übereinstimmung mit TRIDOR und TUDO⁴⁾ sowie M. SCHMIDT und WÄGERLE⁵⁾, die $\text{Na}_2\text{HPO}_3\text{S} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ bzw. das 6,5-Hydrat zu entwässern versuchten, zu partieller H_2S - und Na_2HPO_4 -Bildung. Nach STEGER und MARTIN soll dagegen ein kürzlich beschriebenes 6-Hydrat über konzentrierter Schwefelsäure ins wasserfreie $\text{Na}_2\text{HPO}_3\text{S}$ übergehen¹³⁾.

Alkalidithiomonophosphate

Saure Salze

Versuche, auch reine saure Alkalisalze der Dithiomonophosphorsäure $\text{H}_3\text{PO}_2\text{S}_2$ aus wässriger Lösung zu erhalten, waren ohne Erfolg. Wegen der gegenüber der Monothiosäure größeren Hydrolysegeschwindigkeit der Dithiosäure waren alle Produkte entsprechender Ansätze mit Monothiophosphat verunreinigt. Gleiches gilt für Hydrogentriothiophosphat-Ansätze (über $\text{Ti}_2\text{HPO}_2\text{S}_2$ als bisher einziges definiertes Hydrogensalz einer schwefelreicheren Thiophosphorsäure s. S. 123).

$\text{Na}_3\text{PO}_2\text{S}_2$

Das gut bekannte $\text{Na}_3\text{PO}_2\text{S}_2 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ wird bei Zimmertemperatur auch unter Luftabschluß allmählich zersetzt. Ebenso wie $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ unter absolutem Methanol glatt ins wasserfreie Salz übergeht (YASUDA und LAM-

¹³⁾ E. STEGER u. K. MARTIN, Z. anorg. allg. Chem. **323**, 108 (1963).

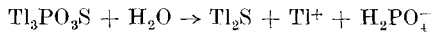
BERT¹⁴), wandeln sich aber die prismatischen Kristalle von $\text{Na}_3\text{PO}_2\text{S}_2 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ unter Methanol in ein stabiles mikrokristallines Pulver der Zusammensetzung $\text{Na}_3\text{PO}_2\text{S}_2$ um¹⁵).

$\text{Na}_3\text{PO}_2\text{S}_2$ zieht im Gegensatz zu $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$ an normaler Atmosphäre wieder Wasser an; im Unterschied zum Dithiophosphat-11-Hydrat ist es aber bei Zimmertemperatur unter Luftabschluß beständig. Sein Pulverdiagramm ist von dem des Monothiosalzes $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$ verschieden.

Thallium-(I)-thiomonophosphate

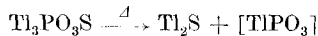
$\text{Tl}_3\text{PO}_3\text{S}$

Versetzt man eine wäßrige Lösung von $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$ mit einer neutralen Thallium(I)-salzlösung, so fällt $\text{Tl}_3\text{PO}_3\text{S}$ in rhombischen, schwach gelben Kristallen aus. Dieses ist bei Zimmertemperatur nur begrenzt haltbar. Sowohl in trockenem Zustand als auch in wäßriger Suspension färbt es sich langsam dunkelbraun. In kochendem Wasser erfolgt nach



schnelle Hydrolyse zu Thalliumsulfid und schwefelfreiem primärem Thalliummonophosphat, welches bei genügender Konzentration nach Abfiltrieren des Sulfids in perlmuttglänzenden Blättchen auskristallisiert.

Beim trockenen Erhitzen auf 500 °C bilden sich



Thalliumsulfid und wasserlösliches hochmolekulares Thalliumpolyphosphat, das papierchromatographisch erkannt wurde.

$\text{Tl}_3\text{PO}_3\text{S}$ löst sich in starken Säuren auf. Bei allmählicher Säurezugabe entsteht zwischendurch im mäßig sauren Bereich ein schwerlösliches, fast farbloses Hydrogensalz, das — wie nachstehend beschrieben — auch durch direkte Ausfällung zu gewinnen ist.

$\text{TIH}_2\text{PO}_3\text{S}$

Rührt man eine eiskalte, mit verdünnter Salpetersäure auf pH 2 eingestellte Lösung von $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$ in eine neutrale TlNO_3 -Lösung ein, dann scheidet sich ein zuerst farbloser, nach Isolierung und Trocknung schwach hellbrauner Niederschlag aus. Er hat die Zusammensetzung $\text{TIH}_2\text{PO}_3\text{S}$.

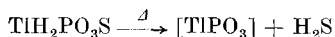
¹⁴) S. K. YASUDA u. I. L. LAMBERT, Inorg. Synthesis 5, 102 (1957).

¹⁵) Die wasserentziehende Wirkung des Methylalkohols läßt sich auch — wie wir fanden — zur schonenden Entwässerung anderer Thiosalz-Hydrate benutzen; so wird z. B. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ unter Methanol in millimetergroße $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Kristalle von vorzüglicher Reinheit überführt.

Wie Pulveraufnahmen zeigen, ist $\text{TlH}_2\text{PO}_3\text{S}$ mit $\text{KH}_2\text{PO}_3\text{S}$, $\text{RbH}_2\text{PO}_3\text{S}$ und $\text{KH}_2\text{AsO}_3\text{S}$ isotyp (Abb. 1). $\text{TlH}_2\text{PO}_3\text{S}$ wird beim Kochen seiner wäßrigen Suspension zunächst braun und löst sich dann langsam unter H_2S -Abgabe auf. Aus der entstehenden Lösung ($\text{pH} \approx 3$) kristallisiert bei genügendem Einengen und Abkühlung TlH_2PO_4 aus:



Die Hydrolyse verläuft also wie bei $\text{KH}_2\text{PO}_3\text{S}$. Auch beim Erwärmen des trockenen Thiophosphates auf über 100°C entsteht Schwefelwasserstoff. Die Substanz wird dabei zunächst kräftig gelb. Bei 180°C tritt nach 45stündigem Erhitzen im Wasserstrahlvakuum und unter Feuchtigkeitsausschluß keine weitere H_2S -Abgabe ein. Der Gewichtsverlust kommt dann dem Wert nahe, der für eine (wie bei den primären Alkalisalzen beobachtete) vollständige Kondensation gemäß



zu erwarten ist (Δ gef. = $10,2\%$; Δ theor. = $10,75\%$). Als Rückstand bleibt kristallines $[\text{TlPO}_3]$ (schwerlöslich in Wasser; laut Papierchromatographie nach Umwandlung ins Na-Salz mit Hilfe von Na_2S -Lösung ein hochmolekulares Polyphosphat), das hier noch Spuren eines gelben Thiophosphates enthält.

$\text{Tl}_2\text{HPO}_2\text{S}_2$

Das schwerlösliche gelbe tertiäre Dithiosalz $\text{Tl}_3\text{PO}_2\text{S}_2$, dessen Darstellung von NEOGI und GHOSH ohne Angaben über die Löslichkeit in Säuren beschrieben wurde¹⁶⁾, wandelt sich in verdünnter Salpetersäure in eine weißgelbe Substanz um.

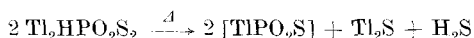
Diese erhält man in mikroskopischen Stäbchen und Nadeln, wenn zu einer Lösung von $\text{Na}_3\text{PO}_2\text{S}_2$ oder $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_2\text{S}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, die unter Kühlung mit verdünnter Salpetersäure auf $\text{pH} 1-2$ gebracht wurde, überschüssige TlNO_3 -Lösung gegeben wird. Es ist das bisher einzige beständige saure Dithiophosphat $\text{Tl}_2\text{HPO}_2\text{S}_2$.

$\text{Tl}_2\text{HPO}_2\text{S}_2$ wird durch verdünnte Salpetersäure bei $\text{pH} 1$ und Zimmertemperatur nicht angegriffen. Konzentrierte HNO_3 löst es oxydativ auf. Laugen rufen (wahrscheinlich durch Bildung eines tertiären Salzes) eine oberflächliche Gelbfärbung hervor; durch verdünnte Säure werden die Kristalle wieder farblos.

In siedender wäßriger Suspension des Salzes bildet sich schwarzbraunes Tl_2S . Auch beim trockenen Erhitzen wird $\text{Tl}_2\text{HPO}_2\text{S}_2$ dunkel; dabei wird Schwefelwasserstoff abgegeben.

¹⁶⁾ P. NEOGI u. M. C. GHOSH, J. Indian chem. Soc. 6, 599 (1929).

Bei 180 °C (Wasserstrahlvakuum, Feuchtigkeitsausschluß) ist die H₂S-Abgabe nach 15 Stunden beendet. Der Gewichtsverlust ($\Delta_{\text{gef.}} = 3,2\%$) entspricht dann der Gleichung:



($\Delta_{\text{theor.}} = 3,17\%$). Aus dem schwarzen wasserunlöslichen Zersetzungsprodukt wird mit verdünnter HNO₃ Thalliumsulfid herausgelöst; es bleibt ein olivgelbes Thalliumthiophosphat, dessen Konstitution noch untersucht wird.

Tl₃POS₃

Tertiäres Thalliumtrithiomonophosphat entsteht als flockiger gelber Niederschlag beim Eintragen einer frischen kalten Lösung von Na₃POS₃ · 11H₂O oder (NH₄)₃POS₃ · H₂O in überschüssige TlNO₃-Lösung.

Tl₃POS₃ ist in Wasser und verdünnten Säuren schwerlöslich und bei Zimmertemperatur beständig. Trockenes Erhitzen führt zur Dunkelfärbung.

Beständigkeit der Tl-Thiophosphate

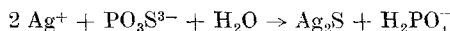
Aus Tab. 1 ist zu ersehen, daß nun alle vier tertiären Thallium(I)-thiomonophosphate bekannt sind. Sie sind im Gegensatz zu den Alkalisalzen schwerlöslich, farbig und um so hydrolysenbeständiger, je höher ihr Schwefelgehalt ist (Tl₃PS₄ ist auch thermisch beständig¹⁷⁾).

Tabelle 1

Tertiäre Silber(I)- und Thallium(I)-thiomonophosphate und ihre Hydrolysenbeständigkeit in Wasser bei Zimmertemperatur

	Ag ⁺	Tl ⁺	
PO ₃ S ³⁻	— (momentane Hydrolyse)	Tl ₃ PO ₃ S (gelblichweiß, relativ beständig)	Zunahme der Hydrolysenbeständigkeit ↓
PO ₂ S ₂ ²⁻	— (gelb; bei 0 °C schnelle Hydrolyse)	Tl ₃ PO ₂ S ₂ (gelb, beständig)	
POS ₃ ³⁻	Ag ₃ POS ₃ (ockerfarben, beständig)	Tl ₃ POS ₃ (gelb, beständig)	
PS ₄ ³⁻	Ag ₃ PS ₄ (hellgelb, beständig)	Tl ₃ PS ₄ (gelb, beständig)	

Eine entsprechende Zunahme der Hydrolysenbeständigkeit tritt in der Reihe der instabileren Silbersalze auf (s. Tab. 1): Das PO₃S³⁻-Ion wird in Gegenwart von Silberionen sofort nach



¹⁷⁾ E. GLATZEL, Z. anorg. allg. Chem. 4, 186 (1893).

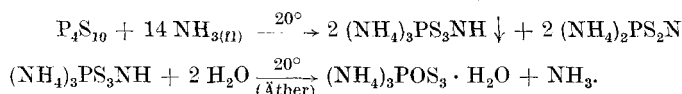
hydrolysiert; Ag-Dithiophosphat ist bei 0 °C nur kurze Zeit beständig (gelb, schwerlöslich) und nicht isolierbar; Ag₃POS₃¹⁸⁾ und Ag₃PS₃¹⁹⁾ dagegen sind durch Fällung aus wäßrigem Medium als stabile Verbindungen zu erhalten.

Es ist anzunehmen, daß dieses Verhalten sowie die Schwerlöslichkeit und Farbe der Thallium- und Silberthiomonophosphate durch weitgehend kovalente Metall—Schwefel-Bindungen verursacht werden. Entsprechende Unterschiede zwischen Alkali- und Schwermetallsalzen sind bei hochkonzentrierten Thiophosphaten der Zusammensetzung [Me^IPS₃] zu beobachten²⁾

Ammoniumthiophosphate

(NH₄)₃POS₃ · H₂O

Tertiäres NH₄-Trithiomonophosphat-1-Hydrat war bisher nur durch Umsetzung von Phosphor(V)-sulfid mit wasserfreiem flüssigem Ammoniak und nachfolgende vorsichtige Hydrolyse des Imidothiophosphates (NH₄)₃PS₃NH erhalten worden (Stock⁶⁾):



Es wurde nun in einem Reaktionsschritt, durch direkte Hydrolyse von Phosphor(V)-sulfid mit wäßrigem Ammoniak, dargestellt.

Dazu trägt man P₄S₁₀ bei 0–25 °C in überschüssige konzentrierte Ammoniaklösung ein. Bei 0 °C scheidet sich sofort (NH₄)₃POS₃ · H₂O ab, bei Zimmertemperatur erfolgt die Kristallisation im Laufe mehrerer Stunden.

Das so erhaltene Salz ist laut Pulveraufnahmen identisch mit dem nach Stock dargestellten. Es besteht je nach den Abscheidungsbedingungen aus feinen farblosen Nadeln (0 °C) oder derben, bis zu 1 cm langen Prismen (20 °C). Es ist nicht hygroskopisch, zersetzt sich aber bei Zimmertemperatur langsam unter laufender Abgabe von H₂S. An der Luft färbt es sich dabei gelb. Im verschlossenen Gefäß ist (NH₄)₃POS₃ · H₂O bei 0 °C mehrere Wochen haltbar.

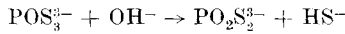
(NH₄)₃POS₃ · H₂O läßt sich — im Gegensatz zur Angabe von Stock — bei Zimmertemperatur im Vakuum (~ 3 mm Hg) über konzentrierter Schwefelsäure nicht ins wasserfreie Salz überführen. Auch nach acht Tagen ist noch keine Gewichtskonstanz festzustellen, und der Gewichtsverlust spricht dann dafür, daß nicht allein Wasser abgegeben wird ($\Delta_{gef.} = 10,8\%$; $\Delta_{theor.} = 8,28\%$).

Das Salz ist in Wasser leicht, in kalter konzentrierter NH₃-Lösung mäßig löslich und schwerlöslich in Äthanol und Aceton. Eine frisch hergestellte wäßrige Lösung reagiert alkalisch; beim Stehenlassen nimmt der pH-Wert ab. Aus frischer Lösung von (NH₄)₃POS₃ · H₂O fällt mit BaCl₂

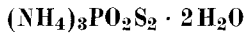
¹⁸⁾ R. KLEMENT, Z. anorg. Chem. **253**, 237 (1947).

¹⁹⁾ C. KUBIERSCHKY, J. prakt. Chem. **31**, 93 (1885).

der für Trithiomonophosphate charakteristische Niederschlag (vgl. S. 127); erfolgt der Zusatz von Bariumionen erst nach etwa zehn Minuten, dann scheiden sich die Tafeln des Ba-Dithiophosphates ab. Die hierdurch angezeigte Hydrolyse des Trithioions



tritt auch beim Stehenlassen fester $(\text{NH}_4)_3\text{POS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Kristalle unter konzentrierter Ammoniaklösung ein: Bei Zimmertemperatur wandeln sich die Nadeln bzw. Prismen des Trithiosalzes im Laufe von zwei Tagen in oktaederähnliche Kristalle von reinem Dithiomonophosphat, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_2\text{S}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, um.



Dieses Salz — erstmals von KUBIERSCHKY¹⁹) isoliert — wurde durch ammoniakalische Hydrolyse von P_4S_{10} bei 40–50 °C oder — wie oben beschrieben — aus $(\text{NH}_4)_3\text{POS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hergestellt.

Auch dieses Hydrat läßt sich bei 3 mm Hg über konzentrierter Schwefelsäure nur unter gleichzeitiger geringer NH_3 - und H_2S -Abgabe entwässern. Bei 1 °C ist die Gewichtsabnahme nach 21 Tagen noch nicht beendet; die gelb gewordene Substanz weist dann bei einem Gewichtsverlust von zwar $\Delta_{\text{gef.}} = 16,5\%$ (theor. H_2O -Verlust: $\Delta_{\text{theor.}} = 16,60\%$) das für einen weitergehenden Abbau sprechende Atomverhältnis N:P:S = 2,89:1:1,93 auf. Nach 25 Tagen ist der Gewichtsverlust auf 17,6% angestiegen.

Qualitativer Nachweis von Thiomonophosphationen

Zur qualitativen Identifizierung von PO_3S^{3-} -, $\text{PO}_2\text{S}_2^{3-}$ - und POS_3^{3-} -Ionen wurden einerseits die von KUBIERSCHKY¹⁹) beobachteten Farbreaktionen mit Co(II)-Ionen benutzt, andererseits mikroanalytische Fällungsreaktionen mit BaCl_2 und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ in neutraler oder schwach alkalischer Lösung durchgeführt. In Tab. 2 sind diese zusammengestellt.

Tabelle 2

Reaktionen von Thiomonophosphationen mit $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -, BaCl_2 - und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ -Lösung in neutralem und schwach alkalischem wäßrigem Medium

	$[\text{PO}_3\text{S}]^{3-}$	$[\text{PO}_2\text{S}_2]^{3-}$	$[\text{POS}_3]^{3-}$
Co^{2+}	intensiv blaue Lösung	smaragdgrüne Lösung	braune Lösung
Ba^{2+}	farbl. voluminöser Niederschlag	farbl. seidenglänz. Blättchen	farbl. hantelförmige Nadelbüschel
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	gelbl. Schneeflocken und Tetraeder	gelbl. flockiger Niederschlag	gelbl. flockiger Niederschlag

Charakteristische kristalline Niederschläge sind die an sich bekannten Bariumsalze¹⁸⁾¹⁹⁾ $\text{Ba}_3(\text{PO}_2\text{S}_2)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ba}_3(\text{POS}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ sowie die aus $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ - und PO_3S^{3-} -Ionen entstehende Fällung (Abb. 2—4).

Die Bildung dieser Niederschläge wird nicht wie die $\text{Co}(\text{II})$ -Reaktionen durch freie Sulfidionen (Fällung von kolloidem Kobaltsulfid) gestört. Di- und Trithiomonophosphat lassen sich mit BaCl_2 auch nebeneinander nachweisen. Zu beachten ist, daß sich die Ba-Trithiophosphat-Kristalle unter der Reaktionslösung langsam in die Dithiophosphat-Tafeln umwandeln.

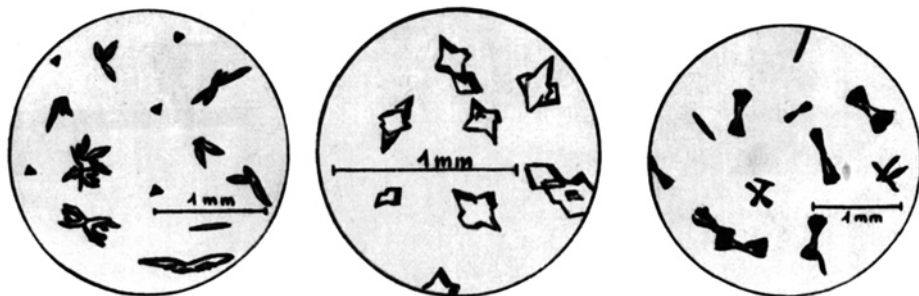


Abb. 2. Aus $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ - und $[\text{PO}_3\text{S}]^{3-}$ -Ionen entstehender Niederschlag Abb. 3. $\text{Ba}_3(\text{PO}_2\text{S}_2)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ Abb. 4. $\text{Ba}_3(\text{POS}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

B. Experimenteller Teil

Bei den quantitativen Analysen wurden die Elemente wie folgt bestimmt: N volumetrisch nach Destillation als NH_3 ; Na und Cs volumetrisch nach Überführung in die freie Base mit Hilfe eines Anionenaustauschers; K und Rb gravimetrisch als $\text{Me}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^{20)}$; Tl bromatometrisch²¹⁾ oder durch Auswaage als $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{TlCl}_6]^{22)}$; P gravimetrisch als $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ oder NH_4 -Mo-Phosphat.

Schwefel wurde entweder nach Oxidation mit Br_2 oder HNO_3 als BaSO_4 oder nach der von ZINTL und BERTRAM²³⁾ zur Analyse von $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$ angegebenen jodometrischen Methode bestimmt, die — wie sich zeigte — ganz allgemein zur Schnellbestimmung des Schwefelgehaltes wasserlöslicher Thiomono- und Thiopolyphosphate angewendet werden kann. Dazu werden 30—70 mg Thiophosphat in etwa 100 ml H_2O gelöst, 1—2 g festes NaOH zugegeben und die Lösung mit überschüssiger $n/10$ -Jodlösung versetzt (bei Ammoniumsalzen fällt hierbei schwarzvioletter Jodstickstoff aus, der sich bald wieder auflöst). Nach 5 Minuten wird mit verdünntem H_2SO_4 angesäuert und das unverbrauchte Jod mit Thio-sulfat zurücktitriert. Jede Thiogruppe verbraucht momentan 8 Äquivalente Jod.

Die papierchromatographische Identifizierung der durch thermische Zersetzung der $\text{MeH}_2\text{PO}_3\text{S}$ -Salze entstehenden Polyphosphate $[\text{MePO}_3]$ erfolgte nach der Arbeitsvorschrift von GRUNZE und THILO²⁴⁾.

²⁰⁾ W. GELLMANN u. W. GEBAUHR, Z. analyt. Chem. **139**, 161 (1953).

²¹⁾ G. ZINTL u. G. RIENÄCKER, Z. anorg. allg. Chem. **153**, 278 (1926).

²²⁾ G. SPACU u. A. POP, Z. analyt. Chem. **120**, 322 (1940).

²³⁾ G. ZINTL u. A. BERTRAM, Z. anorg. allg. Chem. **245**, 16 (1940).

²⁴⁾ H. GRUNZE u. E. THILO, Die Papierchromatographie der kondensierten Phosphate, Berlin 1954.

$\text{KH}_2\text{PO}_3\text{S}$

2,5 g frisch umkristallisiertes $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ²⁵⁾ bzw. 1,14 g $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}^{14)}$ werden in 25 ml H_2O gelöst und die auf 0 °C abgekühlte Lösung durch eine mit Eiswasser gekühlte Kationenaustauschersäule (Füllung 30 ml Wofatit F in H-Form) geschickt. Das durch Waschen der Säule mit kaltem Wasser auf 60 ml verdünnte Eluat wird sofort unter Eiskühlung mit 2 n-KOH bis pH 4,5 neutralisiert, dann mit 100 ml Methanol und 120 ml Äther versetzt und 5 Stunden bei -10 °C stehengelassen. Das auskristallisierende $\text{KH}_2\text{PO}_3\text{S}$ wird danach abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0,7 g (73% d. Th.).

$\text{KH}_2\text{PO}_3\text{S}$ (MG 152,2)

ber.: K 25,7; P 20,4; S 21,1; H 1,32; Δ 22,4%;

gef.: K 25,6; P 20,4; S 21,4 (K:P:S = 0,99:1:1,01);

H (titrierbar gegen Phenolphthalein) 0,66; Δ 22,2%.

 $\text{RbH}_2\text{PO}_3\text{S}$

4 g $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$ in 20 ml H_2O werden bei 0 °C mit konz. HCl bis zum pH 4,5 versetzt und zu einer eiskalten Lösung von 4 g RbCl in 10 ml H_2O gegeben. Das ausfallende Salz wird nach einer halben Stunde abgesaugt, nacheinander mit wenig eiskaltem H_2O , Methanol sowie Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0,9 g (20% d. Th.).

$\text{RbH}_2\text{PO}_3\text{S}$ (MG 198,6)

ber.: Rb 43,0; P 15,61; S 16,16; Δ 17,17%;

gef.: Rb 43,5; P 15,76; S 16,10; (Rb:P:S = 1,00:1:0,99); Δ 17,2%.

 $\text{CsH}_2\text{PO}_3\text{S}$

8 g $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$ in 20 ml H_2O werden bei 0 °C mit konzentrierter HCl versetzt, bis ein pH von 4,0 erreicht ist. Danach wird eine Lösung von 10 g CsCl in 20 ml H_2O zugegeben, die Mischung langsam mit 50 ml Aceton versetzt und 1 Stunde unter Eis-Kochsalz-Kühlung stehengelassen. Das ausgefallene Salz wird abfiltriert, dreimal mit 50proz. und dreimal mit reinem Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 8,2 g (75% d. Th.).

$\text{CsH}_2\text{PO}_3\text{S}$ (MG 246,0)

ber.: Cs 54,0; P 12,6; S 13,0; Δ 13,85%;

gef.: Cs 54,3; P 12,7; S 13,0 (Cs:P:S = 1,00:1:0,99); Δ 13,7%.

 $\text{K}_2\text{HPO}_3\text{S}$

2,5 g $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$ in 50 ml H_2O werden unter Eiskühlung mit Wofatit F in eine verdünnte $\text{H}_3\text{PO}_3\text{S}$ -Lösung (Endvolumen nach Auswaschen des Ionenaustauschers: 100 ml) überführt. Mit 2 n-KOH wird bis zur beginnenden Rotfärbung von Phenolphthalein und danach mit 400 ml Aceton versetzt. Nachdem sich das hierbei ausfallende Öl über Nacht bei 0 °C abgesetzt hat, dekantiert man die überstehende Flüssigkeit ab, wäscht das Öl mit 100 ml absolutem Methanol und übergießt es nach Abdekantieren der Waschflüssigkeit mit weiteren 200 ml Methanol. Nach 24 Stunden bei 0 °C wird das kristallin gewordene $\text{K}_2\text{HPO}_3\text{S}$ unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit abgesaugt, mit absolutem Methanol gewaschen und 5 Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 1,3 g (49% d. Th.).

²⁵⁾ M. A. WURTZ, Ann. chim. Physique [3] **20**, 473 (1847).

K₂HPO₃S (MG 190,3)

ber.: K 40,05; P 16,30; S 16,85%.

gef.: K 39,7; P 16,4; S 16,4% (K:P:S = 1,95:1:0,98).

Na₃PO₂S₂

16,1 g Na₃PO₂S₂ · 11 H₂O¹⁹⁾ werden unter Rühren langsam mit 250 ml absolutem Methanol übergossen und die Suspension 3 Stunden gerührt. Nach Absetzen des zu einem mikrokristallinen Pulver zerfallenen Thiophosphates wird die überstehende Flüssigkeit abdekantiert und nochmals mit 250 ml absolutem Methanol 3 Stunden gerührt. Danach wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 6,5 g (81% d. Th.).

Na₃PO₂S₂ (MG = 196,1)

ber.: S 32,71%;

gef.: S 32,7%.

Tl₃PO₃S

2,0 g Na₃PO₃S in 50 ml H₂O werden tropfenweise zu einer neutralen Lösung von 4,5 g TlNO₃ in 100 ml H₂O gegeben. Der entstehende Niederschlag wird abgesaugt, mit H₂O, Methanol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 2,7 g (74% d. Th.).

Tl₃PO₃S (MG = 724,2)

ber.: Tl 84,7; P 4,28; S 4,44%;

gef.: Tl 84,8; P 4,24; S 4,47% (Tl:P:S = 3,02:1:1,01).

TlH₂PO₃S

Eine eiskalte, mit verdünntem HNO₃ auf pH 2 eingestellte 10proz. wäßrige Lösung von 18,0 g Na₃PO₃S wird unter Rühren in eine neutrale Lösung von 53,3 g TlNO₃ in 1 l H₂O gegeben. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit H₂O, Äthanol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 28,2 g (89% d. Th.).

TlH₂PO₃S (MG 317,5)

ber.: Tl 64,4; P 9,75; S 10,10%;

gef.: Tl 64,4; P 9,71; S 10,03% (Tl:P:S = 1,00:1:0,99).

Tl₂HPO₂S₂

4,0 g Na₃PO₂S₂ in 200 ml H₂O werden bei 0°C tropfenweise mit verdünntem HNO₃ bis pH 2 angesäuert und dann sofort in eine Lösung von 15 g TlNO₃ in 200 ml H₂O unter kräftigem Rühren eingegossen. Der ausfallende Niederschlag wird nach ¼ Stunde abgesaugt, mit H₂O, Methanol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 10,4 g (94% d. Th.).

Tl₂HPO₂S₂ (MG 536,9)

ber.: Tl 76,1; P 5,77; S 11,95%;

gef.: Tl 76,1; P 5,78; S 11,98% (Tl:P:S = 1,99:1:2,00).

Tl₃POS₃

4,1 g frisch hergestelltes Na₃POS₃ · 11 H₂O¹⁹⁾ werden in 30 ml eiskaltem H₂O gelöst, 2 Plätzchen NaOH zugegeben und unter kräftigem Rühren zu einer kalten Lösung von

10 g TlNO_3 in 150 ml H_2O getropft. Danach wird mit verdünntem HNO_3 bis pH 3 angesäuert (um eventuell ausgefallenes Tl_2S aufzulösen), der Niederschlag abgesaugt, mit H_2O und Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 7,4 g (98% d. Th.).

Tl_3PO_3 (MG 756,4)

ber.: Tl 81,0; P 4,10; S 12,71%;

gef.: Tl 79,5; P 4,14; S 12,54% (Tl:P:S = 2,91:1:2,93).

$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

40 g aus CS_2 umkristallisiertes und danach gepulvertes P_4S_{10} werden unter starkem Rühren und Eis-Kochsalz-Kühlung portionsweise in 100 ml konz. wäßrige NH_3 -Lösung eingetragen. Die Temperatur darf dabei 20°C nicht übersteigen. Nach völliger Auflösung des Sulfids wird auf 0°C abgekühlt und die Lösung, aus der manchmal schon bei 20°C Kristalle ausfallen, mehrere Stunden stehengelassen. Es scheiden sich feine Nadeln oder lange Säulen ab. Diese sind bei Verwendung von handelsüblichem P_4S_{10} („für wiss. Zwecke“, VEB Berlin-Chemie) durch Schwermetallsulfid verunreinigt und daher unkristallisieren. Sie werden dazu in so wenig wie möglich kaltem H_2O gelöst und die Lösung nach Filtration mit dem doppeltem Volumen eiskalter konzentrierter NH_3 -Lösung versetzt. Nach 1 Stunde wird das unter Eiskühlung wieder auskristallisierte Salz abfiltriert, mit konzentrierter NH_3 -Lösung, Äthanol und Äther gewaschen und zwischen Filterpapier getrocknet.

Tabelle 3

Linienabstände und -intensitäten von Pulveraufnahmen saurer Monothio-phosphate

$\text{KH}_2\text{PO}_3\text{S}$	$\text{RbH}_2\text{PO}_3\text{S}$	$\text{CsH}_2\text{PO}_3\text{S}$	$\text{TlH}_2\text{PO}_3\text{S}$	$\text{K}_2\text{HPO}_3\text{S}$
19,7 m	22,8 m	27,8 m	15,8 m	17,6 m(d)
22,3 st	28,2 st	29,8 s	20,2 s	24,0 m
28,4 sst	31,7 ss	31,4 s	23,0 st	25,3 m
32,0 m	33,7 ss	32,4 ss	28,2 sst(d)	28,7 sst(d)
33,5 s	36,1 s	38,4 s	31,4 s	30,5 ss
35,4 s	40,4 m	39,3 m	32,5 s	31,2 s
37,4 ss	42,5 ss	40,6 s	33,6 s	31,9 m
40,2 m	47,8 s	45,7 m	36,1 m	36,0 st
41,8 ss	49,4 s	47,5 m	40,6 st	37,7 m
43,1 s	63,7 s	50,1 s	42,5 m	42,0 m
45,8 ss	65,5 m	51,4 s	44,2 s	43,7 s
48,2 m		52,5 m	45,3 ss	46,5 m(d)
49,9 m		54,1 s	46,5 m	51,2 ss
53,8 ss		56,0 st	47,7 m	53,0 m
56,4 s		61,3 s	49,5 s	59,2 s
57,7 m		63,8 m	52,9 s(d)	60,7 s
64,4 s		64,8 s	55,5 s	62,8 m
66,8 s		67,6 st	57,0 s	
69,2 s		71,1 ss	58,3 s(d)	
		72,7 ss	60,5 ss(d)	
		74,8 s	63,5 m	
			65,8 m	

$(\text{NH}_4)_3\text{POS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (MG 215,3)

ber.: N 19,53; P 14,4; S 44,7%;

gef.: N 19,49; P 14,5; S 44,3% (N:P:S = 2,97:1:2,96).

$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_2\text{S}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Aus P_4S_{10} : Die Hydrolyse wird wie zur Darstellung von $(\text{NH}_4)_3\text{POS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ durchgeführt, nur mit dem Unterschied, daß bei 40–50 °C gearbeitet wird. Abscheidung und Umkristallisieren ebenfalls wie dort angegeben.

Aus $(\text{NH}_4)_3\text{POS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Das feste Trithiosalz oder eine filtrierte konzentrierte wäßrige Lösung des teilweise zersetzten Salzes wird mit der doppelten Gewichtsmenge bzw. dem doppelten Volumen konzentrierter NH_3 -Lösung versetzt und 2–3 Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen. Das Dithiophosphat wird dann abgesaugt, mit konzentrierter NH_3 -Lösung, Äthanol und Äther gewaschen und zwischen Filtrierpapier getrocknet.

$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_2\text{S}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (MG 217,3)

ber.: N 19,37; P 14,30; S 29,6%;

gef.: N 19,34; P 14,46; S 29,8% (N:P:S = 2,96:1:1,99).

Tabelle 4
Linienabstände und -intensitäten von Pulver-
aufnahmen verschiedener Thiophosphate

$\text{Na}_3\text{PO}_2\text{S}_2$	$\text{Tl}_2\text{HPO}_2\text{S}_2$	$(\text{NH}_4)_3\text{POS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
15,5 s	15,6 s	14,5 sst
19,5 st	20,1 ss	17,0 st(d)
24,5 m	21,1 ss	20,2 ss
30,0 st	22,7 s	22,8 m
31,6 st	23,5 s	25,7 m
35,1 ss	24,3 s	27,5 st
41,0 ss	27,6 ss	30,1 sst
44,5 m	28,7 m	32,5 m
50,5 ss	31,2 ss	35,7 st
53,7 ss	32,1 st	37,7 ss
	33,7 m	40,2 s
	34,9 ss	44,6 m
	37,9 ss	48,9 s(d)
	40,2 m	51,6 ss
	41,9 s	53,5 s
	43,9 ss	57,4 s
	45,1 s	60,6 s
	46,1 ss	62,9 ss
	47,3 m	
	48,9 s	
	55,2 s	
	57,2 s(d)	
	58,9 ss	
	60,6 ss	
	63,4 s	

DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen

Aufnahmebedingungen: Cu—K_α-Strahlung, Ni-gefiltert; 40 kV, 14 mA; Kameradurchmesser 57,28 mm. Linienabstände gleicher Interferenzen in mm (= doppelte Glanzwinkel θ in Grad); geschätzte Intensitäten: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach; d = diffus.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. THILO danke ich herzlich für die stete Unterstützung dieser Arbeit.

Berlin-Adlershof, Institut für anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Forschungsgemeinschaft.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Februar 1964.