

UNTERSUCHUNGEN ZUM ABLAUF VON REORGANISATIONSREAKTIONEN ANORGANISCHER PHOSPHORVERBINDUNGEN

Herbert Grunze

Zentralinstitut für anorganische Chemie, Akademie der
Wissenschaften der DDR, 1199 Berlin-Adlershof

Abstract - Concerning the temperatures at which chemical reactions occur, according to VAN WAZER, chemistry can be divided into two broad fields: In the lower temperature range, i.e. the region of "positional synthesis", there is a limited number of reaction paths and mechanisms, and the reactions only rarely lead to equilibria. In the higher temperature range, i.e. the region of "structural reorganisation", there is a lot of reaction pathways, and the reactions finally lead to thermodynamical equilibria; in the course of approaching the equilibria, depending on temperature and reaction duration, various consecutive reaction states are involved, characterized by different kind of molecular species and, therefore, by different distributions of the structural units. Considering this, novel possibilities for chemical syntheses may be achieved, and, e.g. such inorganic phosphorus compounds may be prepared which hitherto were not accessible by means of positional syntheses. For instance, after heating phosphorus(V)oxide with alkali metal fluorides followed by some quenching, from the reaction products new definite oligomeric fluoro-phosphates have been isolated and characterized. Further, by means of a short thermal treatment of mixtures of P_4O_{10} and P_4S_{10} the series of the phosphorus oxidesulphides $P_4O_{10-n}S_n$ with adamantane-like structure ($n = 1 - 9$) has been obtained and investigated as to the structure of the individual compounds.

A statistical distribution of the O and S atoms within the adamantane structure should yield numerous isomers of the nine compounds of the system $P_4O_{10-n}S_n$. However, the structural investigations have established that in the course of the thermal reorganisation reactions between P_4O_{10} and P_4S_{10} only but one definite isomer of the individual compounds $P_4O_{10-n}S_n$ is formed.

From these findings the following selection rules for the adamantane-like phosphorus oxidesulphides being formed via thermal reorganisation may be derived: 1. In the oxidesulphides with $n = 4$ the oxygen atoms occupy the bridging positions, whereas the sulphur is bound as terminal atom on the phosphorus. Only for $n = 4$ sulphur atoms are also inserted in the form of P-S-P-bridges.

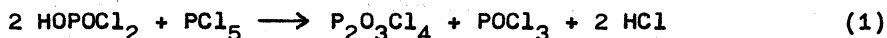
2. In the case of the oxidesulphides with $n = 6$ and surely also with $n = 7$ only such an isomer is formed, which has a P atom being involved in as many as possible P-S-P bonds, i.e. in which one out of the four P atoms is surrounded by as many S atoms as possible.

Many inorganic phosphorus compounds can be prepared both by positional syntheses and by reorganisation reactions. Examples are the pyrophosphoryl chloride $P_2O_3Cl_4$ and the dichlorophosphoric acid $HOPOCl_2$.

In Bezug auf die Temperaturen, bei denen chemische Reaktionen ablaufen, läßt sich die Chemie nach einem Vorschlag von Van Wazer (1) in zwei Bereiche untergliedern.

Im unteren Bereich, dem der "positionalen Synthese", besteht eine beschränkte Zahl von Reaktionswegen und Mechanismen und die Reaktionen führen selten zum Gleichgewichtszustand. Die meisten Reaktionen der organischen Chemie, außer denen der Pyrolyse, sind diesem Bereich zuzuordnen. Im oberen Teil des Temperaturbereiches der Chemie, dem der "strukturellen Reorganisation", sind viele Reaktionswege möglich und die Reaktionen führen letztlich zum thermodynamischen Gleichgewicht, was bedeutet, daß zwischen allen Molekülen, die aus einem gegenseitigen Austausch von Teilen von ihnen resultieren, ein Gleichgewicht besteht.

Viele anorganische Phosphorverbindungen lassen sich - wenn auch mit unterschiedlichen Ausbeuten - sowohl durch positionale Synthese als auch durch Reorganisationsreaktionen herstellen. So wird z.B. das Pyrophosphorylchlorid $P_2O_3Cl_4$ durch Umsetzung von Dichlorophosphorsäure mit Phosphorpentachlorid gemäß Gl. (1) bei Zimmertemperatur in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten (2).



Dagegen führt die bei höheren Temperaturen ablaufende Reaktion zwischen Phosphor-V-oxid und Phosphoroxidchlorid gemäß Gl. (2) nicht zu reinem Pyrophosphorylchlorid sondern zu einem Reorganisationsgleichgewichtsgemisch (3), in dem neben linearen, cyclischen und verzweigten Phosphorylchloriden das Pyrophosphorylchlorid nur zu etwa 25 % enthalten ist (4).

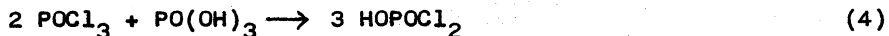


Als weiteres Beispiel seien die Synthesemöglichkeiten der Dichlorophosphorsäure genannt.

Im Sinne einer positionalen Synthese läßt sich durch Einwirkung stöchiometrischer Mengen Wasser gemäß Gl. (3) bei tiefen Temperaturen die P-O-P-Bindung des Pyrophosphorylchlorids spalten und in quantitativer Ausbeute reine, kristallisierbare Dichlorophosphorsäure darstellen (5).



Führt man dagegen bei höheren Temperaturen eine strukturelle Reorganisation durch Ligandenaustausch zwischen Phosphoroxidchlorid und Monophosphorsäure gemäß Gl. (4) durch, so resultiert keine reine Dichlorophosphorsäure sondern ein Gleichgewichtsgemisch, in dem neben den Ausgangskomponenten und merklichen Mengen an polymeren Verbindungen die Dichlorophosphorsäure zu maximal 55 % enthalten ist (6).



Das Reorganisationsgleichgewichtsgemisch wird auch gebildet, wenn man reine Dichlorophosphorsäure im Einschlußrohr erhitzt.

Zur Erreichung des thermodynamischen Gleichgewichts beim Ablauf von Reorganisationsreaktionen muß eine bestimmte Mindesttemperatur überschritten werden. Erst oberhalb dieser Temperatur haben Reaktionsmechanismen für die Art und Menge der gebildeten Reaktionsprodukte keine Bedeutung mehr.

Vor Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts werden in Abhängigkeit von der Temperatur und Reaktionszeit zahlreiche andere Reorganisationszustände durchschritten, in denen andere molekulare Spezies und damit eine andere Verteilung der Struktureinheiten vorliegen. Berücksichtigt man diese Tatsache, so eröffnen sich der Synthesechemie neue Möglichkeiten und es lassen sich u.a. Phosphorverbindungen gewinnen, deren Darstellung durch positionale Synthese bisher nicht möglich war.

Ehe hierfür Beispiele erläutert werden, sei noch etwas näher auf die speziellen Merkmale der Reorganisationsreaktionen bei anorganischen Polymeren eingegangen.

Im Bereich der monomeren anorganischen Verbindungen stellt der Ligandenaustausch beispielsweise zwischen Phosphoroxidchlorid POCl_2 und Phosphoroxidbromid POBr_2 eine Reorganisationsreaktion dar, die - wie Groenweghe und Payne fanden (7) - diejenigen relativen Mengen der 4 verschiedenen Spezies POBr_2 , POCl_2 , POCl_2Br und POCl_3 ergibt, welche bei rein statistischer Umverteilung der Chlor- und Bromatome zu erwarten sind.

Im Bereich der Polymerenchemie verstehen wir unter Reorganisation die Umverteilung bzw. den Funktionswechsel der Struktureinheiten polymerer Moleküle oder Anionen (z.B. die Umwandlung von Mittelgruppen in Endgruppen und Verzweigungsgruppen und umgekehrt).

Auch für diesen Vorgang wurden von Van Wazer Gleichgewichtskonstanten definiert und für verschiedene Systeme bestimmt (1). Dabei zeigte sich, daß im Gebiet der anorganischen Polymeren die statistische Verteilung der Baueinheiten die Ausnahme und nicht die Regel darstellt. In welchem Ausmaß eine Abweichung von der statistischen Verteilung vorliegt, ist stoff- und systembedingt. Die Abweichung ist bei den Polymeren mit ausschließlich kovalenter Bindung geringer als bei den Polymeren, die Polyelektrolyte darstellen, also beispielsweise aus Polyanionen aufgebaut sind, deren Ladung durch Kationen kompensiert wird.

Die Reorganisationsreaktionen anorganischer Polymerer sind zwangsläufig mit der Spaltung von Hauptvalenzbindungen des Polymerenskeletts verbunden, wobei intermediär sehr reaktive monomere Baugruppen in Freiheit gesetzt werden.

Daß dieser Fall bereits beim Übergang einer polymeren Verbindung vom glasigen in den kristallinen Zustand auftreten kann, haben Jost, Worzala und Thilo mit ihren Untersuchungen über die Kristallisation polymerer Arsenatophosphate und Germanatosilikate gezeigt (8).

Während in der Schmelze und im glasigen Zustand die als Zentralatome fungierenden Phosphor- und Arsenatome bzw. die Germanium- und Siliziumatome in ungeordneter statistischer Verteilung in den kettenförmigen Polyanionen vorliegen, sind im kristallinen Zustand die jeweils schweren Zentralatome Arsen bzw. Germanium bevorzugt in den sogenannten "Nasentetraedern" der im Maddrell-Salz-Typ kristallisierenden Arsenatophosphate bzw. Germanatosilikate angeordnet.

Experimentelle Befunde sprechen dafür, daß auch beim Übergang einer Modifikation eines polymeren Phosphates in eine andere intermediär reaktionsfähige monomere $[\text{PO}_3]^-$ Gruppen auftreten.

Sowohl im System der polymeren Natrium- als auch in dem der Kaliumphosphate ist das trimere Cyclophosphat thermisch stabiler als das tetramere, und es findet beispielsweise oberhalb 200°C eine irreversible Umwandlung des wasserfreien Kaliumcyclotetraphosphates $\text{K}_4[\text{P}_4\text{O}_{12}]$ in das Kaliumcyclotriphosphat $\text{K}_3[\text{P}_3\text{O}_9]$ statt, ehe letzteres oberhalb 250°C - wiederum unter Ringspaltung - in das hochmolekulare lineare Kaliumpolyphosphat $[\text{KPO}_3]_x$, das sogenannte Kurrol'sche Kaliumsalz, übergeht.

Entsprechendes gilt für den Übergang von Natriumcyclotetraphosphat $\text{Na}_4[\text{P}_4\text{O}_{12}]$ in das Natriumcyclotriphosphat $\text{Na}_3[\text{P}_3\text{O}_9]$.

Führt man diese Umwandlung nun in Gegenwart von Natriumdiphosphat $\text{Na}_4[\text{P}_2\text{O}_7]$ durch, so wird ein Teil der bei der Ringspaltung des Cyclotetraphosphates gebildeten monomeren, koordinativ ungesättigten $[\text{PO}_3]^-$ - Anionen von den Diphosphatanionen $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ unter Bildung von Tripolyphosphatanionen $[\text{P}_3\text{O}_{10}]^{5-}$ abgefangen. Erhitzt man dagegen bei der gleichen Temperatur ein Gemisch des thermisch stabileren Cyclotriphosphates $\text{Na}_3[\text{P}_3\text{O}_9]$ mit dem Diphosphat, so findet keine Reaktion statt (9).

Die bei der Ringspaltung des Cyclotetraphosphates auftretenden reaktionsfähigen $[\text{PO}_3]^-$ - Gruppen ermöglichen also bei relativ niedrigen Temperaturen die Bildung von Natriumtripolyphosphat aus dem Natriumdiphosphat. Wie gleich gezeigt werden soll, verläuft der Vorgang bei höheren Temperaturen in umgekehrter Richtung.

Hierzu seien kurz die Reorganisationsvorgänge beschrieben, die beim Erhitzen des Natriumtripolyphosphates $\text{Na}_5[\text{P}_3\text{O}_{10}]$ ablaufen, einer Substanz also, in deren Kristallgitter ausschließlich $[\text{P}_3\text{O}_{10}]$ Anionen mit einer Kettenlänge von $n = 3$ vorliegen.

Schmilzt man das Tripolyphosphat oberhalb seiner Liquidustemperatur von 860°C , beispielsweise bei 1000°C auf, so resultiert nach dem Abschrecken ein Glas, in dem Polyphosphatanionen mit Kettenlängen von $n = 2 - 6$ in einem solchen Mengenverhältnis enthalten sind, daß als mittlere Kettenlänge sich wieder der Wert von $\bar{n} = 3$ ergibt (9 u. 10). Zwischen diesen beiden Zuständen, also dem kristallinen Tripolyphosphat mit $n = 3$ und der Hochtemperaturschmelze mit $n = 2 - 6$ werden in Abhängigkeit von der Temperatur zahlreiche andere Reorganisationszustände durchschritten, in denen andere molekulare Spezies und damit eine andere Verteilung der Struktureinheiten vorliegen. Um Aufschluß über die in diesem Temperaturbereich ablaufenden Vorgänge zu erhalten, wurden verschiedene Proben von radioaktiv markiertem Tripolyphosphat $\text{Na}_5[^{32}\text{P}_3\text{O}_{10}]$ je 1 Stunde auf 630° , 650° , 700° , 750° , 800° , 850° , 900° und 1000° erhitzt und nach dem Abschrecken der Schmelzen in Wasser gelöst und papierchromatographisch untersucht (11). Die erhaltenen Ergebnisse sind in Fig. 1. wiedergegeben.

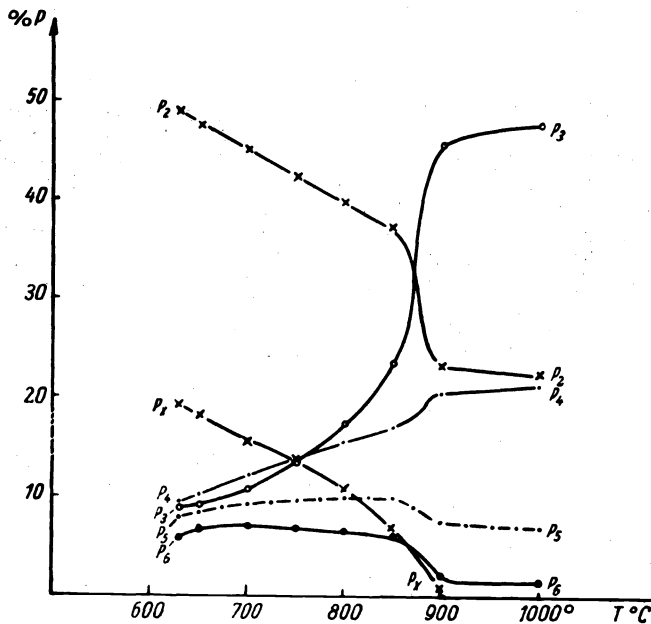
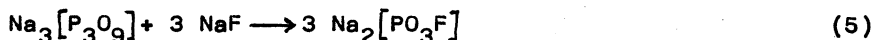


Fig. 1. Zusammensetzung von $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ -Erhitzungsprodukten in Abhängigkeit von der Temperatur.
 $P_2 - P_6$ = Polyphosphate $\text{Na}_{n+2}[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]$ mit $n = 2 - 6$
 P_x = Polyphosphate $\text{Na}_{n+2}[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]$ mit $n = 6$

Auffälligste Befunde dieser Untersuchungen waren die spontane Polymerisation der beim inkongruenten Schmelzen des Tripolyphosphates in Freiheit gesetzten monomeren $[\text{PO}_3]^-$ -Gruppen zu relativ hochmolekularen Polyphosphatanionen, der sehr niedrige Gehalt an niedermolekularen Oligomeren mit Kettenlängen von $n = 3 - 6$ und der hohe Gehalt an dimerem Phosphat, das im unteren Teil des untersuchten Temperaturbereiches größtenteils in kristalliner Form vorliegt. Erst mit steigender Temperatur findet ein kontinuierlicher Abbau der höhermolekularen Polyphosphate unter Verbrauch des Diphosphates $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ statt, ein Vorgang, der sich in der Nähe der Liquidustemperatur stark beschleunigt, bis schließlich die Bildung der oligomeren Anionen mit $n = 2 - 6$ im Reorganisationsgleichgewichtszustand erreicht wird.

Zur weiteren Veranschaulichung des komplexen Charakters der Reorganisationsreaktionen seien die Ergebnisse zweier Reaktionsabläufe gegenübergestellt, bei denen eine Fluorierung von Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen erfolgt.

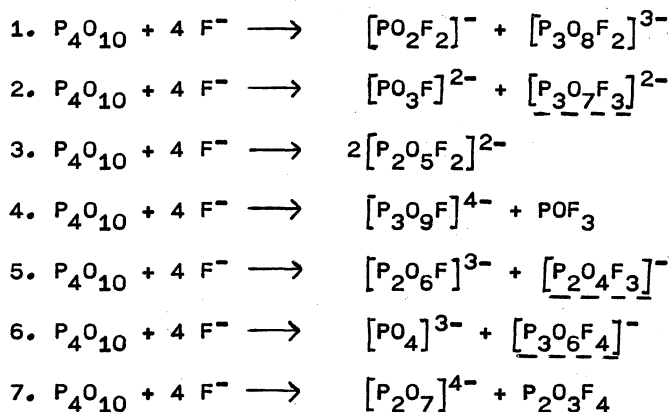
Bei der Reaktion von Natriumcyclotriphosphat $\text{Na}_3[\text{P}_3\text{O}_9]$ mit Natriumfluorid wird gemäß Gl. (5) ganz im Sinne einer positionalen oder gezielten Synthese unter nucleophiler Spaltung der 3 P-O-P-Bindungen des Cyclotriphosphatanions als nahezu einziges Reaktionsprodukt das Natriummonofluorophosphat mit dem sehr stabilen, sulfatanalogen $[\text{PO}_3\text{F}]^{2-}$ -Anion gebildet (12).



Sehr viel komplizierter und schwerer überschaubar verläuft die Reaktion von Phosphor-V-oxid P_4O_{10} mit Alkalifluoriden MF ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$). Hier waren zwar mehr Reaktionsprodukte zu erwarten als im vor-genannten Beispiel, jedoch war die Fülle der tatsächlich sich bildenden Verbindungen nicht von vornherein vorauszusehen.

Beschränkt man sich auf die Betrachtung des Falles, in dem Phosphor-V-oxid und Alkalifluorid im molaren Verhältnis $\text{P}_4\text{O}_{10} : \text{MeF} = 1 : 4$ miteinander reagieren, so lassen sich für die Spaltung des P_4O_{10} -Moleküls durch 4 Fluoridionen die in Tabelle 1 aufgeführten 7 verschiedenen Reaktionen formulieren (13).

TABELLE 1. Primärprodukte bei der Reaktion von P_4O_{10} mit 4F^-



Eine ganze Anzahl der gemäß der in Tabelle 1 aufgeführten Reaktionen gebildeten Verbindungen wurde im Reaktionsprodukt tatsächlich gefunden (insbesondere die der Reaktionen 1 - 4), andere aber wiederum nicht - in Tabelle 1 durch Unterstreichung gekennzeichnet -, weil sie offenbar instabil sind und zu Sekundärreaktionen Anlaß geben, welche zur Bildung höhermolekularer polymerer Verbindungen führen, die im Reaktionsprodukt ebenfalls nachgewiesen wurden und die beim alleinigen Ablauf der in Tabelle 1 aufgeführten Spaltungsreaktionen gar nicht auftreten sollten.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß bei der Reaktion von Phosphor-V-oxid mit Alkalifluoriden Verbindungen gebildet werden, die in Abhängigkeit von der Art des eingesetzten Alkalifluorids und des F : P-Verhältnisses maximal bis zu 4 verschiedenen Polymerhomologenreihen angehören, und zwar den Difluoropolyphosphaten $[P_n O_{3n-1} F_2]^{n-}$, den Monofluoropolyphosphaten $[P_n O_{3n} F]^{(n+1)-}$, den Polyphosphaten $[P_n O_{3n+1}]^{(n+2)-}$ und den Cyclophosphaten $[P_n O_{3n}]^{n-}$ (14,15).

Die Mono- und Difluoropolyphosphate stellen hinsichtlich ihrer Konstitution Polyphosphatketten dar, deren eines Ende bzw. beide Enden durch Fluoratome abgesättigt sind.

Nur Fluoropolyphosphate mit endständigem Fluor sind existenzfähig. Das erklärt auch die Instabilität einiger bei der primären Spaltung des $P_4 O_{10}$ -Moleküls möglicherweise gebildeten Fluorophosphate, wie etwa des $[P_3 O_7 F_3]^{2-}$, des $[P_2 O_4 F_3]^{-}$ und des $[P_3 O_6 F_4]^{-}$ (Tabelle 1), die zu Folgereaktionen führen.

Da die Reaktionsprodukte der Umsetzung von $P_4 O_{10}$ mit Alkalifluoriden sehr viele verschiedene oligomere Anionen enthalten, können sie kein geordnetes Kristallgitter ausbilden und erstarren beim Abkühlen glasartig.

Die in diesen Gläsern enthaltenen Verbindungen lassen sich papierchromatographisch trennen und nachweisen. Um eine sichere Zuordnung von Zusammensetzung und Konstitution der gebildeten Verbindungen zu den Chromatogrammstellen vornehmen zu können, war es erforderlich, einige der Verbindungen der homologen Reihen in reiner Form zu isolieren und zu charakterisieren.

Beim Versuch der Anreicherung einzelner Verbindungen durch Tempern der Gläser zeigte sich jedoch, daß die meisten der ursprünglich gebildeten Verbindungen zerstört wurden, da beim Tempern schon bei 160°C eine erneute strukturelle Reorganisation im Sinne einer Dismutation der Oligomeren in fluorreiche niedermolekulare Verbindungen und fluorfreie polymere Phosphate erfolgt. Nur das Difluoromonophosphat $[PO_2 F_2]^{-}$ und das Difluorodiphosphat $[P_2 O_5 F_2]^{2-}$ werden im Verlauf des Temperns angereichert.

Die Difluoropolyphosphate $[P_n O_{3n-1} F_2]^{n-}$ mit Kettenlängen von $n = 3 - 5$ mußten dagegen aus dem ursprünglich anfallenden Glas isoliert und durch wiederholte fraktionierte Fällungen in kristalline Salze überführt werden (15).

Läßt man bei der Umsetzung von anorganischen Polymeren die Reorganisation bis zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes ablaufen, so resultieren oft unerwünschte und unbrauchbare Reaktionsprodukte. Trägt man aber der Tatsache Rechnung, daß gerade in der Polymerenchemie je nach der angewandten Temperatur ganz beträchtliche Zeiträume bis zur Erreichung des Gleichgewichtes benötigt werden und im Verlaufe dieser Zeit eine Vielfalt von Intermediärverbindungen auftritt, so läßt sich durch eine Begrenzung bzw. Unterbrechung des komplexen Reorganisationsvorganges die Synthese bestimmter gewünschter Verbindungen herbeiführen.

Hierzu abschließend ein Beispiel für den Ablauf von Reorganisationsreaktionen von Phosphorverbindungen mit Käfigstruktur, das einen Ausschnitt der von Wolf, Meisel und Jancke erhaltenen Ergebnisse darstellt (16).

Bei der Reaktion von $P_4 O_{10}$ und $P_4 S_{10}$ im geschlossenen System stellt sich in Abhängigkeit von der Temperatur ein Gleichgewicht zwischen polymerem und käfigartig aufgebautem Phosphoroxidsulfid ein. Erhitzt man die Ausgangsverbindungen im Molverhältnis 3 : 2 längere Zeit auf 400°C, so entsteht vorwiegend ein hochmolekulares, polymeres, nichtdestillierbares Reaktionsprodukt.

Variiert man nun die Versuchsbedingungen in der Richtung, daß nur die Anfangsschritte des Reorganisationsvorganges ablaufen, dann lassen sich in hoher Ausbeute die verschiedenen - nach der Zusammensetzung möglichen - Phosphoroxidsulfide mit Adamantanstruktur destillativ gewinnen.

Außer dem Phosphor-V-oxid $P_4 O_{10}$ und dem Phosphor-V-sulfid $P_4 S_{10}$ waren bisher aus der Literatur die Oxidsulfide $P_4 O_6 S_4$, $P_4 O_4 S_6$ sowie $P_4 O_7 S_3$ bekannt (Fig. 2.).

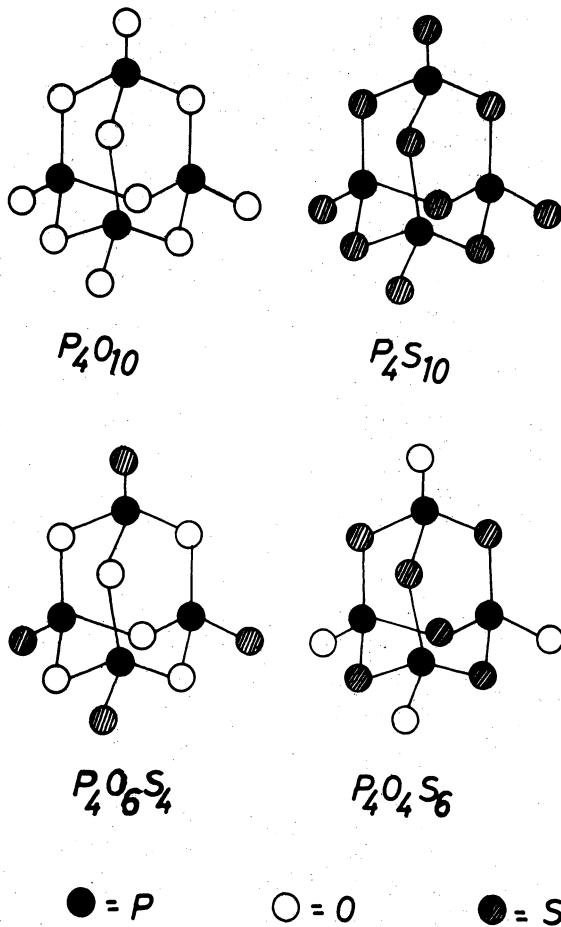


Fig. 2. Käfigstrukturen des Phosphor-V-oxids, Phosphor-V-sulfids und einiger Phosphoroxidsulfide

Das $P_4O_7S_3$ wurde von Walker neben niederwertigen Oxidsulfiden bei der Reaktion von P_4O_7 mit P_4S_{10} erhalten (17).

Das $P_4O_4S_6$ läßt sich nach Abel, Armitage und Bush durch Umsetzung von $POCl_3$ mit Hexamethyldisilthian unter Knüpfung von P-S-P-Bindungen und Abspaltung von Trimethylchlorsilan erhalten (18). Dadurch entsteht ein Phosphoroxidsulfid mit einer Konstitution, in der sämtliche P-Atome über Schwefelbrücken miteinander verbunden sind und die Sauerstoffatome die terminalen Positionen einnehmen.

Auf diesen Umstand sei besonders hingewiesen, da eine solche Struktur nur durch eine positionale, d.h. gezielte Synthese im niedrigen Temperaturbereich, nicht aber durch Ablauf von Reorganisationsreaktionen zu realisieren ist.

Für die Bildung des Phosphoroxidsulfids $P_4O_6S_4$ waren bisher zwei Methoden bekannt:

1. Die Umsetzung von P_4O_6 mit Schwefel. Dabei werden schrittweise die terminalen Positionen $4O_6$ an den P-Atomen von S-Atomen besetzt. Diese Methode von Thorpe und Tutton (19) wurde von Heinz und Mitarb. (20) zu einem kontinuierlichen Verfahren ausgearbeitet.

2. Die Umsetzung von P_4O_{10} und P_4S_{10} nach Pernert und Brown (21). Hierbei werden P_4O_{10} und P_4S_{10} im molaren Verhältnis 3 : 2 mehrere Stunden auf $350 - 500^\circ C$ erhitzt und erst anschließend das gebildete $P_4O_6S_4$ abdestilliert.

Bei letzterem Verfahren entstehen größere Mengen nicht destillierbarer polymerer Produkte, was darauf zurückzuführen ist, daß die Reorganisationsreaktion weitgehend zu dem entsprechenden Gleichgewichtszustand geführt hat. Daher resultieren nach diesem Verfahren nur Ausbeuten von 56 % an Phosphoroxidsulfid-Rohprodukt bzw. 30 % an reinem $P_4O_6S_4$.

Wolf und Meisel konnten die Ausbeuten an destillierbaren Phosphoroxidsulfiden auf praktisch 100 % erhöhen, indem sie zwar bei einer noch etwas höheren Temperatur von $450 - 500^\circ C$ arbeiteten, aber die Kontaktzeiten zwischen den Reaktionspartnern P_4O_{10} und P_4S_{10} auf Sekunden beschränkten und die gebildeten Verbindungen sofort abdestillierten (16).

Der wesentliche Befund dieser Untersuchungen war aber, daß bei der Reaktion zwischen P_4O_{10} und P_4S_{10} nicht nur das $P_4O_6S_4$ gebildet wird, sondern primär ein $P_4O_{10-n}S_n$ Gemisch von Phosphoroxidsulfiden der allgemeinen Formel $P_4O_{10-n}S_n$ mit $n = 1 - 9$, wobei allerdings bei einem Ausgangsverhältnis von $P_4O_{10} : P_4S_{10} = 3 : 2$ als Hauptanteil $P_4O_6S_4$ anfällt.

Aus dem abdestillierten Gemisch wurden die sauerstoffreicheren Verbindungen mit $n = 1 - 6$ durch fraktionierte Destillation im Vakuum voneinander getrennt, wobei in völlig reiner Form bisher die Oxidsulfide mit $n = 3 - 6$ erhalten wurden. Die schwefelreicheren Verbindungen lassen sich durch stufenweise Extraktion mit CS_2 in einzelnen Fraktionen anreichern.

Einige Bemerkungen zur Konstitution der neu hergestellten Phosphoroxidsulfide.

Geht man von der Annahme aus, daß sich die Sauerstoff- und Schwefelatome in statistisch-zufälliger Weise in der Adamantanstruktur anordnen, d.h. keine Bevorzugung der terminalen oder Brückenpositionen durch eine der beiden Atomarten erfolgt, so lassen sich für die in Tabelle 2 aufgeführten 11 verschiedenen Verbindungen des Systems $P_4O_{10-n}S_n$ insgesamt 86 verschiedene Isomere errechnen.

TABELLE 2. Zahl der möglichen Isomeren im System $P_4O_{10-n}S_n$

$P_4O_{10-n}S_n$	Bei statistischer S-Verteilung	Bei S in terminaler Position
n = 0	1	1
1	2	1
2	5	1
3	10	1
4	17	1
5	16	1
6	17	2
7	10	3
8	5	2
9	2	1
10	1	1
	<u>86</u>	<u>15</u>

So könnte beispielsweise das $P_4O_6S_4$ in 17 verschiedenen Formen auftreten. Das Kernresonanzspektrum dieser $P_4O_6S_4$ Verbindung weist jedoch nur ein einziges Signal auf, was bedeutet, daß alle P-Atome im Adamantankäfig chemisch

gleichartig gebunden sind und mithin nur die eine Form des $P_4O_6S_4$ auftritt, in der sämtliche 6 Sauerstoffatome als Brückenbildner fungieren und die 4 Schwefelatome die terminalen Positionen am Phosphor besetzen.

Dadurch werden allgemeine Erfahrungen bestätigt, die u.a. auch bei früheren Untersuchungen über Thiooxophosphorylchloride gemacht wurden (22), wonach bei Reorganisationsreaktionen in P, O und S enthaltenden Systemen, die zur Bildung polymerer Verbindungen führen, die O-Atome zunächst die Brückenpositionen besetzen, während die S-Atome terminal am Phosphor gebunden werden. Erst bei S : P-Verhältnissen größer als 1 werden die S-Atome auch unter Bildung von P-S-P-Brücken eingebaut.

Die daraus gezogene verallgemeinernde Schlußfolgerung, daß sich die Molekelstrukturen der Phosphoroxidsulfide bis hin zum $P_4O_6S_4$ von der Struktur des P_4O_{10} durch einen ausschließlichen Ersatz der terminalen O-Atome durch S-Atome ableiten, wurde durch kernmagnetische Untersuchungen und hydrolytische Spaltungsreaktionen in vollem Umfange bestätigt.

Gemäß dieser Auswahlregel verringert sich aber die Zahl der möglichen Isomeren auf insgesamt nur 15, und zwar sind unter diesen Voraussetzungen beim $P_4O_4S_6$ noch 2, beim $P_4O_3S_7$ noch 3, beim $P_4O_2S_8$ noch 2 Isomere und bei allen übrigen Phosphoroxidsulfiden nur noch jeweils eine Form möglich (Tabelle 2).

Jedoch ist die Zahl der durch thermische Reorganisation gebildeten Phosphoroxidsulfid-Isomeren wahrscheinlich noch geringer.

Die Untersuchung der Konstitution des Phosphoroxidsulfids der Zusammensetzung $P_4O_4S_6$ führte nämlich zu einem überraschenden, nicht voraussehbaren Ergebnis (Fig. 3.).

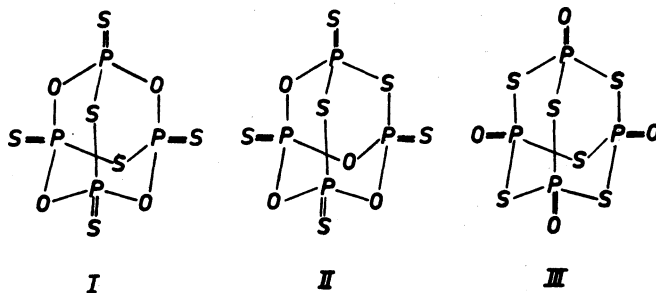


Fig. 3. Strukturisomere des $P_4O_4S_6$

Bereits an früherer Stelle war erwähnt worden, daß die in Fig. 3. als Form III aufgeführte Konstitution des $P_4O_4S_6$ mit 6 P-S-P-Brücken nur durch eine gezielte positionale Synthese bei Normaltemperatur, nicht aber durch Reorganisation bei höherer Temperatur zu erhalten ist. Als Alternative für die Konstitution des durch Reorganisation gebildeten $P_4O_4S_6$ kamen unter Voraussetzung der Gültigkeit der ersterwähnten Auswahlregel nur die beiden Formen I und II in Betracht.

In der Form I wären die beiden P-S-P-Brücken symmetrisch angeordnet, so daß jedes Phosphoratom die gleiche Umgebung hätte und im NMR-Spektrum ein Singulett (A_4) auftreten müßte.

Überraschenderweise wurde jedoch kein Singulett, sondern ein Spektrum höherer Ordnung vom Typ AB_2C erhalten, was eindeutig für das Vorliegen

der asymmetrischen Form II spricht, in der benachbarte P-S-P-Brücken, d.h. solche, die von einem Phosphoratom ausgehen, vorhanden sind. Dieser Befund läßt die Annahme einer zweiten Auswahlregel zu, die besagt, daß sich der Schwefel bei den schwefelreicheren Phosphoroxidsulfiden nicht statistisch auf die käfigbildenden Brückenbindungen verteilt, sondern die Verbindungen gebildet werden, bei denen von einem P-Atom möglichst viele P-S-P-Bindungen ausgehen, d.h. daß eines der 4 P-Atome von möglichst vielen Schwefelatomen umgeben ist. Aus beiden Auswahlregeln würde dann letztlich die Tatsache resultieren, daß durch Reorganisationsreaktionen zwischen P_4O_{10} und P_4S_{10} von den Verbindungen der Reihe $P_4O_{10-n}S_n$ nur je ein Isomeres gebildet wird.

Untersuchungen zur Kinetik von Reorganisationsreaktionen (1), die Aufklärung der vor Erreichung des thermodynamischen Gleichgewichts auftretenden Reorganisationszustände und -Produkte sowie die Auffindung daraus ableitbarer Auswahlregeln, eröffnen den auf dem Gebiete der anorganischen Polymeren tätigen Forschern ein weites Arbeitsfeld.

LITERATUR

1. I.R. Van Wazer, Amer. Scientist **50**, 450 (1962).
2. H. Grunze, Z. Chem. **2**, 313 (1962); Z. anorg. allg. Chem. **324**, 1 (1963).
3. W.E. Morgan, T. Glonek und I.R. Van Wazer, Inorg. Chem. **13**, 1832 (1974).
4. H. Grunze, Z. anorg. allg. Chem. **296**, 63 (1958).
5. H. Grunze, Z. anorg. allg. Chem. **298**, 152 (1959).
6. H. Grunze, Mber. Dt. Akad. Wiss. **5**, 636 (1963).
7. L.C.D. Groenweghe und I. H. Payne, I. Am. Chem. Soc. **81**, 6357 (1959).
8. K.H. Jost, H. Worzala und E. Thilo, Z. anorg. allg. Chem. **325**, 98 (1963); **332**, 216 (1964).
9. H. Grunze, Silikattechn. **7**, 134 (1956).
10. I.R. Van Wazer, I. Am. Chem. Soc. **72**, 644 (1950);
A.E.R. Westman und I.T. Crowther, I. Am. Ceram. Soc. **37**, 420 (1954).
11. H. Grunze und E. Thilo, Mber. Dt. Akad. Wiss. **1**, 510 (1959).
12. O.F. Hill und C.F. Audrieth, I. Phys. Colloid Chem. **54**, 690 (1950).
13. H. Grunze und F. Möwius, unveröffentlicht;
Dissertation F. Möwius 1975, AdW der DDR, Berlin.
14. H. Grunze und I. Grunze, Z. Naturforsch. **23 b**, 746 (1968);
Bull. Soc. chim. France **1968**, 1675.
15. H. Grunze, J. Neels und I. Grunze, Z. anorg. allg. Chem. **400**, 137 (1973).
16. G.-U. Wolf, M. Meisel und W. Jancke, bisher unveröffentlicht.
17. M.L. Walker, Dissertation 1976, Texas Tech. University.
18. E.W. Abel, D.A. Armitage und R.P. Bush, I. chem. Soc. London **1964**, 5584.
19. T.E. Thorpe und A.E.H. Tutton, I. chem. Soc. **59**, 1019 (1891);
Z. anorg. Chem. **1**, 5 (1892).
20. D. Heinz, M. Bäcker, R. Kurze und D. Radeck, DDR-Patent 101368.
21. I.C. Pernert und I.H. Brown, US-Patent 2577207;
I.C. Pernert, Chem. Engg. News **27**, 2143 (1949).
22. H. Grunze und M. Meisel, unveröffentlicht;
M. Meisel, Dissertation 1968, Humboldt-Universität Berlin.