

Ein weiteres, sehr grundsätzliches Problem, zu dem von unseren Untersuchungen aus nicht Stellung genommen werden kann, ist die Frage nach der Art der chemischen Bindung zwischen Zentralion und Sauerstoff mit den beiden möglichen Grenzformen reiner Elektrovalenz oder vollkommener Kovalenz. Diese Frage ist in neuerer Zeit für den gesamten Bereich der Komplexverbindungen neu zur Diskussion gestellt und in dieser Zeitschrift vor kurzem von Hartmann und Schläfer⁹⁹⁾ eingehend behandelt worden.

Schließlich sei noch eine Beobachtung hervorgehoben. Die Stabilisierung wenig beständiger, im Grenzfall überhaupt nicht darstellbarer binärer Verbindungen (z. B. $PbCl_4 - MnO_3$) durch Komplexbildung ist seit langem hinreichend bekannt. Wir fanden — gewissermaßen in Erweiterung dieser Komplexstabilisierung — wiederholt bei Oxosalz-Reihen eines Base/Säure-Systems, daß die thermische Stabilität der Wertigkeitsstufe des Zentralions mit steigendem Basengehalt wesentlich erhöht wird, wie am Beispiel der Plumbate(IV), Bismutate(V) und Tellurate(VI) gezeigt wurde^{100).} Eine Bestätigung für diese

⁹⁹⁾ H. Hartmann u. H. L. Schläfer, diese Ztschr. 70, 155 [1958].

¹⁰⁰) Vgl. S. 588; S. 590; S. 586.

offenbar ziemlich allgemein gültige Regel könnte wohl durch eine nähere Untersuchung der energetischen Verhältnisse erhalten werden.

Eine eingehende Untersuchung der Struktur- und Bindungsverhältnisse bei Oxosalzen wird mutmaßlich den Nachweis weitreichender Übergänge zwischen den möglichen Grenzzuständen erbringen.

Rückschauend auf die Jahre, in denen durch zahlreiche Einzeluntersuchungen die in diesem Bericht zusammengefaßten Ergebnisse erarbeitet wurden, schulde ich vielfältigsten Dank. Ich danke meinen zahlreichen, jeweils namentlich genannten Mitarbeitern für ihr Verständnis, ihren Fleiß und ihre Begeisterung. Mein ganz besonderer Dank gilt meinen beiden Assistenten, Dr. H. Schwarz und Dr. H. Bauer, die an der Bearbeitung des gesamten Bereichs wesentlichen, nicht zu entbehrenden Anteil haben.

Für die Unterstützung dieser Arbeiten bin ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie des Verbands der Chemischen Industrie zu großem Dank verpflichtet.

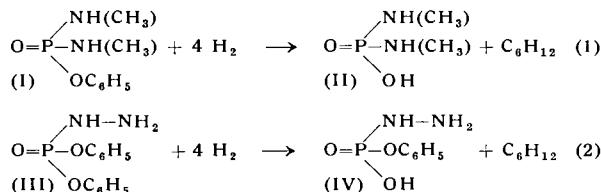
Eingegangen am 13. Mai 1958 [A 887]

Zuschriften

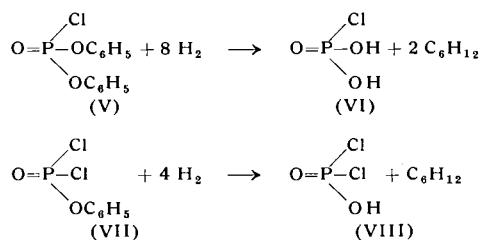
Hydrierung von Phosphorsäure-phenylesterm

Von Dr. J. SAMBETH
und Prof. Dr. MARGOT BECKE-GOEHRING
Chemisches Institut der Universität Heidelberg
I. Abteilung für anorganische und analytische Chemie

Katalytische Hydrierung der Phenylester von Mono- und Di-amidophosphorsäure mit Platinoxyd nach Adams ergibt die freien Säuren¹). Wir untersuchten, ob sich dieses Verfahren auf am Stickstoff substituierte Amido-phosphorsäuren, auf Hydrazido-phosphorsäuren und auf Chlorphosphorsäuren anwenden lässt an I, III, V und VII.



I und III wurden in methanolischer Lösung bei Zimmertemperatur und Normaldruck in mehreren Stunden hydriert. Die Wasserstoff-Aufnahme entsprach bei I der Theorie, erreichte sie aber bei III nicht ganz. Die in Methanol schwerlöslichen freien Säuren wurden aus dem Rückstand mit Wasser herausgelöst, nach Zugebung von Alkohol oder Aceton fiel aus dieser Lösung II aus (Ausb. 75%); IV wurde durch Einengen der wäßrigen Lösung im Vakuum gewonnen (Ausb. 59%).



Lösungen der freien Säuren VI und VIII²), die sich für weitere Umsetzungen eignen, können leicht gewonnen werden, wenn man die Phenylester V und VII in trockenem Tetrahydrofuran mit Platinoxyd nach Adams bei Zimmertemperatur und Normaldruck mit getrocknetem Wasserstoff hydriert. Um Hydrolysereaktionen zu vermeiden, muß man den Katalysator in Tetrahydrofuran vorhydrieren und anschließend sorgfältig trocknen. Die Lösungen kann man vom Platin abdekantieren, durch Eva-

kuieren von etwa gebildeten HCl-Spuren befreien und dann direkt weiterverwenden. In der Lösung von VI wurde ein Atomverhältnis P:Cl = 1:0,9 gefunden, in der Lösung von VIII ein solches P:Cl = 1:2,1.

Eingegangen am 12. September 1958 [Z 669]

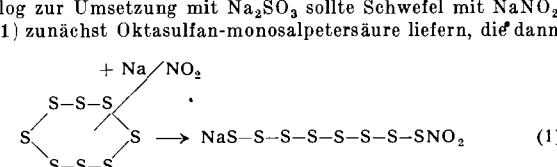
¹⁾ M. Becke-Goehring u. J. Sambeth, Chem. Ber. 90, 2075 [1957]. —

²⁾ H. Grunze u. E. Thilo, diese Ztschr. 70, 73 [1958]; J. Goubeau u. P. Schulz, Z. anorg. allg. Chem. 294, 224 [1958].

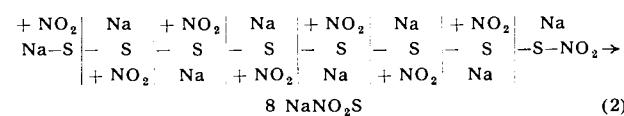
Umsetzung von Schwefel mit Nitrit

Über Säuren des Schwefels, XIII¹⁾)

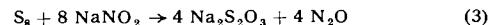
*Von Priv.-Doz. Dr. MAX SCHMIDT
und Dipl.-Chem. R. R. WÄGERLE*



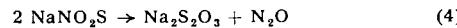
mit weiterem Nitrit über eine Heptasulfan-, Hexasulfan-, Penta-sulfan-, Tetrasulfan-, Trisulfan- und Disulfan-monosalpetersäure schließlich das Salz einer hypothetischen „Monothiosalpetersäure“ bildet.



Wir fanden im Dimethylformamid ein Reaktionsmedium, in dem Schwefel mit Nitrit reagiert. Die quantitative Untersuchung der Reaktion ergab, daß sie unter Luftausschluß verläuft nach



unter Bildung von Thiosulfat und Distickstoffoxyd, wobei die beiden Reaktionsprodukte in 100 % Ausbeute anfallen. Wird S oder NaNO₂ im Überschuß verwendet, so bleibt es bei der Reaktion unverändert. Dieser Befund erklärt sich durch den Zerfall der unbeständigen „Thiosalpetersäure“:



Die Summe (1), (2) und (4) ergibt die gefundene Stöchiometrie der Umsetzung von Schwefel mit Nitrit nach (3). Für den vorgeschlagenen Ablauf der Reaktion (stufenweiser Abbau) spricht auch