

Zn, Mn, Cd, Ca] oder bei den Verbindungen vom Eulytin-Typ. Bei den Seleniten vom Typ $\text{MeSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ konnten die Verbindungen mit $\text{Me} = \text{Mg, Ni, Co, Cu, Zn, Mn}$ in Form von Einkristallen hergestellt werden; die Cu^{2+} -Verbindung kristallisiert rhombisch, während die übrigen Glieder eine triklinische Symmetrie besitzen und isostrukturell zueinander sind. Ähnliche Abweichungen gelten auch für MeSeO_3 , $\text{MeSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MeSe}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ usw.

Die Farbe wasserfreier und nichtbasischer anorganischer Cu^{2+} -Verbindungen hängt von der Art des Anions ab. Werden H_2O -Moleküle oder OH^- -Ionen in die Koordinationssphäre des Kupfers eingebaut (vorwiegend planare Koordination), dann können Farbänderungen nach grün oder blau auftreten. Die Farbe dunkelblauer Cu^{2+} -Verbindungen mit anorganischen Sauerstoffsäuren läßt sich durch eine unsymmetrische Beeinflussung des planaren Kraftfeldes um das Cu^{2+} (Koordinationszahl: $4 + 1$) erklären.

Die Bestimmung der Kristallstrukturen von $\text{NH}_4\text{Cu}_2\text{S}_4$ und NH_4CuS_4 mit Patterson-, Fourier- und Differenz-Synthesen ergab, daß im $\text{NH}_4\text{Cu}_2\text{S}_4$ neben den Resten eines aufgeweiteten Kupfergitters und eines deformierten NH_4HS -Gitters noch statistisch verteilte Cu-Atome vorliegen. Die Struktur des NH_4CuS_4 dagegen wird von S_2^{2-} -Ketten aufgebaut; dieses steht in qualitativer Übereinstimmung zu den IR- und UV-Untersuchungen.

Die durch Direktkalorimetrie bestimmten Bildungsenthalpien im System Cu-Se zeigen, daß auch in der Thermochemie der Kupferverbindungen Besonderheiten auftreten. [VB 510]

GDCh-Ortsverband Nord-Württemberg

Stuttgart, am 20. Juli 1961

K. SCHWABE, Dresden: Über den Lösungsmiteleinfluß bei der Polarographie.

Untersuchungen über den Stromanstieg bei der Verwendung von quartären Ammonium-Verbindungen als polarographische Leitelektrolyte ergaben, daß die Fußpotentiale mit der Größe der Alkylreste im allg. ansteigen, z. B. $\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4^+ - 3,15 \text{ V}$ (gegen ges. Kalomel-Elektrode). Dadurch ließ sich u. a. die polarographische Reduktion des Cyanamids und Acetons genauer untersuchen. Cyanamid wird bei $-2,33 \text{ V}$ (ges. Kalomel-El.) in $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{OH}$ reduziert. Aus der pH -Abhängigkeit der Stufenhöhe folgt, daß nur das Molekül, nicht das Anion, reduzierbar ist; die kinetische Stufe läßt vermuten, daß die Reduktion über die Diimin-Form erfolgt. Aceton ergibt in $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{OH}$ ein pH -unabhängiges Halbstufenpotential von $-2,56 \text{ V}$. Die Verschiebung der irreversiblen Stufe mit dem Leitelektrolyten macht eine Reduktion durch primär abgeschiedene H-Atome wahrscheinlich, Reduktionsprodukt ist nur Isopropanol. Eine größere Anzahl anderer gesättigter aliphatischer Ketone zeigt etwa das gleiche Halbstufenpotential. Am Beispiel der Trichloroessigsäure und des DDT konnte gezeigt werden, daß bei irreversiblen Reduktionen stark adsorbierbare Kationen das Halbstufenpotential nach positiven Werten, stark kapillare Anionen beträchtlich nach negativen Werten verschieben. Die Proportionalität zwischen dem Logarithmus der Leitelektrolytkonzentration und dem Halbstufenpotential weist auf eine starke Veränderung der Elektronenübergangswahrscheinlichkeit hin. p -Chlorphenol- p -chlorbenzolsulfonat (Ovotran) wird nicht in LiCl, dagegen in $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+ \text{OOC-CH}_3$ bei $-1,6 \text{ V}$ reduziert und läßt sich neben DDT sowie γ -Hexachlor-cyclohexan polarographisch bestimmen. Organische Lösungsmittel können aus vielen Ursachen auf das Halbstufenpotential einwirken. Bei irreversiblen Reduktionen, aber auch bei manchen reversiblen Prozessen (z. B. $\text{Cd}^{2+}/\text{CdHg}$) negativieren sie beträchtlich. Im Falle der Trichloroessigsäure verschiebt sich das Halbstufenpotential exponentiell mit der DK des Lösungsmittelgemisches. Bei der reversiblen Reduktion des Chloranils unter Protonenaufnahme läßt sich die Verschiebung des Halbstufenpotentials durch das Lösungsmittel aus der mit Glaselektrode gemessenen pH -Änderung berechnen. [VB 515]

GDCh-Ortsverband Darmstadt

am 4. Juli 1961

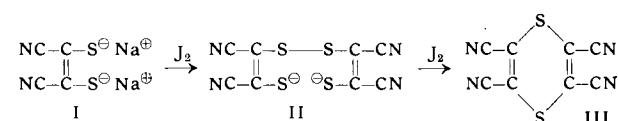
G. BÄHR, Freiburg/Brsg.: Neues aus der Chemie des Schwefelkohlenstoffes¹⁾.

Ergänzend zu früheren Ergebnissen²⁾ wurde gefunden, daß Tetraäthylammonium-cyan-dithioformiat mit Ausbeuten um 80 % in einer „Eintopfreaktion“ aus Schwefelkohlenstoff, Natriumcyanid und Tetraäthylammoniumbromid in Formamid gewinnbar ist; die Umsetzung verläuft sogar beim Schütteln der Salzkomponten mit Schwefelkohlenstoff in Wasser. Die wäßrige Lösung des

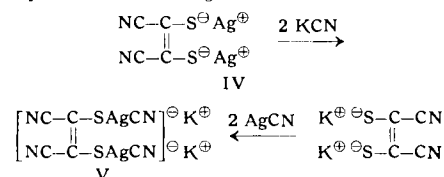
¹⁾ Unter Mitarbeit von W. Bergold, H. Bieling, H. Dame, G. Schleitzer, F. Steiner, E. Stengel und H. Wernet.

²⁾ Angew. Chem. 68, 525 [1956].

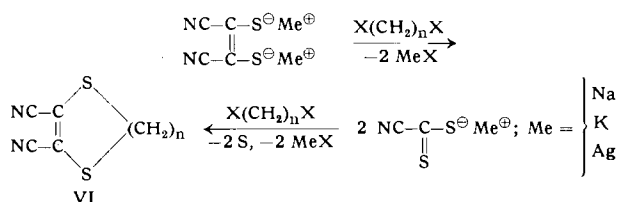
aus Natrium-cyan-dithioformiat unter spontaner Entschwefelung entstehenden Dinatriumsalzes des Dimercapto-maleinsäuredinitrils (I) liefert beim Schütteln mit benzolischer Jodlösung zunächst das Dinatriumsalz eines disulfidischen Anions (II), das weiter zum symmetrisch gebauten Tetracyan-dithiin (III) oxydiert wird:



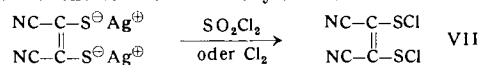
Das sekundäre Bleisalz hingegen wird von Jod in organischen Medien zu einer ringförmigen Verbindung mit einem Schwefelatom mehr als III oxydiert. Das rote, schwerlösliche sekundäre „Silbersalz“ (IV) löst sich leicht in Kaliumcyanid-Lösung unter Bildung des eigenartigen Komplexes V, der auch beim Eintragen von Silbercyanid in die Lösung des sekundären Kaliumsalzes entsteht:



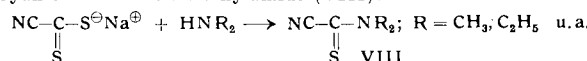
Die cyclischen Produkte VI der Reaktion zwischen den sekundären Salzen und 1,ω-Dihalogenalkanen erhält man auch bei deren Umsetzung mit Cyandithioformiaten unter spontaner Entschwefelung, wobei aber höhermolekulare Nebenprodukte entstehen.



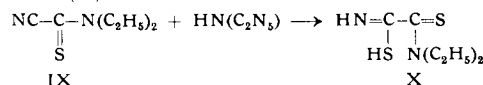
Ähnliche Cyclisierungen gelingen ausgehend von sek. Salzen des Dimercapto-maleinsäuredinitrils, z. B. mit Phosgen, Thiophosgen, Arsenichlorid, Schwefeldichlorid, Thionylechlorid, nicht aber mit Sulfurylchlorid, das, ebenso wie freies Chlor, etwa das Silbersalz (IV) in das auffallend stabile Bis-sulfenylchlorid VII überführt:



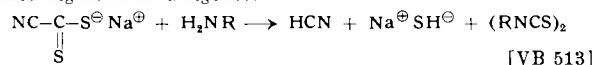
Die Aminolyse von Natrium-cyan-dithioformiat verläuft unterschiedlich. Dimethyl- oder Diäthylamin greift zunächst an der Dithiocarboxyl-Gruppe an unter Bildung der bisher unbekannten Cyan-thioform-N,N-dialkylamide (VIII):



Weiteres Dimethylamin eliminiert den Cyan-Rest, wobei Tetramethyl-thioharnstoff entsteht, während sich Diäthylamin an die Cyan-Gruppe des Cyanthioform-N,N-diäthylamids (IX) anlagert unter Bildung der Iminothiol-Form von Dithiooxalsäure-N,N-diäthyl-diamid (X):



Aus (X) spaltet basisches Bleicarbonat Schwefelwasserstoff ab unter Rückbildung von IX. Primäre aliphatische Amine entfernen zugleich die SH- und die NC-Gruppen und liefern kristallisierende, orangefarbige Verbindungen von der gleichen Zusammensetzung, aber doppelten Molekulargröße wie Senföle, deren Konstitutionsermittlung noch im Gange ist:



am 11. Juli 1961

J. W. LINNETT, Oxford: A Re-examination of the Lewis-Langmuir-Octet-Rule.

Nach Anschauungen von G. N. Lewis besteht das bei einer Verbin-