

Alkylierte Di-schwefel(IV)-nitride

Von Prof. Dr. Margot Becke-Goehring
und Dipl.-Chem. H. P. Latscha

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

Eine neue Art von Schwefel-Stickstoff-Verbindungen mit dem Kation $[(CH_3)_2S-N-S(CH_3)_2]^+$ wurde bei der Umsetzung von Trithiazylchlorid, $[NSCl]_3$, mit Dimethylsulfoxyd gefunden:



I

Ausbeute an (I) etwa 60 %. Verbindung (I) kristallisiert in farblosen Nadeln, die sich bei etwa 80 °C zersetzen. Sie ist löslich in Dimethylsulfoxyd, in der Hitze in Tetrachloräthan, Acetonitril und Nitrobenzol; sie ist unlöslich in Benzol, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff. Die Lösung in Dimethylsulfoxyd ist elektrisch leitfähig. Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Dimethylsulfoxyd deutet auf eine etwa 70-proz. Dissoziation (1,4-proz. Lösung).

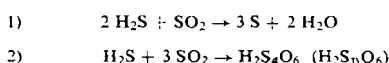
Eingegangen am 2. August 1962 [Z 322]

Das Zwischenprodukt der Wackenroderschen Reaktion

Von Prof. Dr. P. W. Schenk und cand. chem. W. Kretschmer

Institut für Anorganische Chemie
der Freien Universität Berlin

Nach den bisher gültigen Auffassungen verlaufen bei der Umsetzung von H_2S mit SO_2 in wäßrigem Medium zwei Reaktionen nebeneinander:

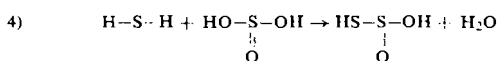


Das Entstehen der verschiedenen Polythionsäuren kann durch die Gleichung

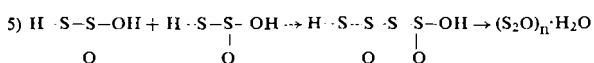


interpretiert werden. Während hinsichtlich der Vorgänge, die durch Gl. 3 wiedergegeben werden, weitgehend Klarheit herrscht, gehen die Meinungen über die einleitenden Vorgänge auseinander [1]. Da manchmal dem nach Gl. 1 gebildeten Schwefel eine bedeutsame Rolle zugeschrieben wird [2], prüften wir, ob bei der Umsetzung von H_2S mit SO_2 tatsächlich elementarer Schwefel ausfällt. Die auffällig goldgelbe Farbe des Niederschlages ließ mit der Möglichkeit rechnen, daß es sich um Polyschwefeloxysulfide handeln könnte [3, 4]. An sich war mit dieser Reaktion nicht zu rechnen, da monomeres S_2O außerordentlich wasserempfindlich ist [5].

Wir leiteten in eine eisgekühlte, zur leichteren Flockung mit etwas NaCl und HCl versetzte Schwefligsäurelösung H_2S ein, saugten den goldgelben Niederschlag rasch ab und trockneten schnell im Hochvakuum. Anschließend zersetzten wir durch rasches Erhitzen. Die massenhaft freiwerdenden Gase, die sich in flüssiger Luft zu einem kirschroten Kondensat verdichteten, wurden abgepumpt. Das UV-Spektrum des Gases zeigte die Banden des S_2O . Damit ist sichergestellt, daß bei der Wackenroder-Reaktion primär $H_2S_2O_2$ entsteht:



Es kann zu Polyschwefeloxysulfiden weiterreagieren, deren Zusammensetzung sich der Idealformel $(S_2O)_n$ nähert:



Die Bildung der Polyschwefeloxysulfide ist nicht durch Polymerisation des Anhydrids der $H_2S_2O_2$ zu deuten, da monomeres S_2O mit Wasser rasch zu $H_2S + SO_2$ reagiert.

Eingegangen am 2. August 1962 [Z 326]

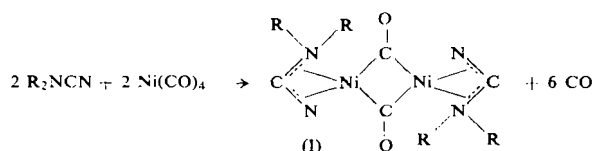
- [1] H. Stamm, M. Becke-Goehring u. M. Schmidt, Angew. Chem. 72, 34 (1960).
- [2] M. Schmidt u. H. Heinrich, Angew. Chem. 70, 572 (1958).
- [3] M. Becke-Goehring, Z. anorg. allg. Chem. 257, 227 (1948).
- [4] P. W. Schenk, Z. anorg. allg. Chem. 265, 177 (1951).
- [5] P. W. Schenk u. H. Platz, Z. anorg. allg. Chem. 215, 126 (1933).

Nickel(O)-dialkylcyanamid-carbonyle

Von Dr. H. Bock

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

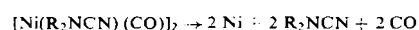
Nickel(O)-dialkylcyanamid-carbonyle (I) entstehen bei der Reaktion von Dialkylcyanamiden mit $Ni(CO)_4$ -Überschuß



analysenrein als luftempfindliche orangefarbene Kristalle (Ia, $R = CH_3$, Zers.-Punkt: 98 °C; Ib, $R = (CH_2)_5$, Zers.-Punkt: 118 °C).

Die Struktur folgt aus Elementaranalyse, Molekulargewicht, Diamagnetismus und IR-Spektren [1]: zwischen 2300 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} finden sich drei gleichstarke Banden (Ia: 2037 (a), 2004 (b) und 1790 (c) cm^{-1} ; Ib: 2037 (a), 1980 (b) und 1790 (c) cm^{-1}). Diese Banden lassen sich den durch Komplexbildung nach niedrigeren Frequenzen verschobenen Schwingungen des $N-C-N$ -Gerüsts (a und b) sowie den Brückencarbonyl-Gruppen (c) zuordnen. Die Nitrilbanden der freien Cyanamide liegen bei 2217 cm^{-1} .

Eine weitere Bestätigung der vorgeschlagenen Struktur liefert die quantitative thermische Zersetzung bei 10⁻⁴ Torr:



Eingegangen am 1. August 1962 [Z 320]

[1] Die Diskussion der IR-Spektren verdanke ich Herrn Dr. H. P. Fritz; die magnetischen Messungen wurden von Herrn cand. phys. H. Mödl im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule München ausgeführt.

Anorganische Redoxite [*]

Von Dr. B. Sansoni und Dipl.-Chem. O. Sigmund

Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Als erstes rein anorganisches Gegenstück zu organischen Redox-Harzen wurde das Tonmineral Nontronit [1] untersucht [2]. Al in den starren Doppeloktaederschichten ist teilweise isomorph durch $Fe^{2+/3+}$ -Ionen ersetzt. Diese lassen sich nach Weiss und Hofmann [3] mit Sulfid und Wasserstoffperoxyd zum Teil reduzieren bzw. oxydieren. Es handelt sich nach unserer Definition um einen Redoxit [4].

Körnig-bröckelige, grüngelbe Aggregate der Grube Ficht (Oberpfalz) wurden zerkleinert, auf 0,5 bis 0,6 mm gesiebt und geschlämmt. Analyse: 3,83 % Fe_2O_3 ; 94,8 % SiO_2 ; etwa 1,1 % CaO und 0,6 % MgO; Spuren Al^{3+} , K^+ , Cl^- . Nach Debye-Scherrer-Aufnahmen ist die Substanz stark quarzhaltig. Die mit wässriger Dithionitlösung reduzierte Form ist tief dunkelgrün, die mit stark verdünntem H_2O_2 oxydierte honiggelb. Die Reflexionsspektren beider Formen zeigen schwach ausgeprägte Banden, die ungefähr denen in festem Fe(II)- oder