Erste Molmasse-Bestimmungen an derartigen Lösungen wurden mit Hilfe der analytischen Ultrazentrifuge⁷ nach dem ARCHIBALD-Verfahren (Modifikation nach TRAUTMANN)⁸ durchgeführt. Zur Kontrolle wurde unter den gleichen Bedingungen eine Lösung des gut bekannten Kaliumsilio-12-wolframat $K_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot aq$ ^{9, 10} untersucht.

Die Konzentrationen wurden von $0,3 - 1,0 \cdot 10^{-2}$ g/ml variiert, die Meßtemperatur war $20,0^\circ C$. Als Lösungsmittel diente jeweils eine 0,2-m. KCl-Lösung, um Störungen durch spezifische Ladungseffekte auszuschließen.

Konzentrations-Abweichungen von der Einwaage durch nicht vollständiges Lösen der Substanz konnten durch Brechungsindex-Differenz-Messungen korrigiert werden. dn/dc wurde durch Referenzläufe bei niedrigen Umdrehungsgeschwindigkeiten mit einer Überschichtungszelle bestimmt und erwies sich für die jeweilige Substanz als praktisch konstant. Ebenso liegt die Konzentrations-Abhängigkeit der ermittelten apparenten Mol.-Gew. innerhalb der Fehlergrenzen der Meßgenauigkeit.

Bei partiellen spezifischen Volumina von $V_2 = 0,14 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ und $0,15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ergeben sich die Molmassen-Werte $M = 3280 \pm 10\%$ (theor. 2874) für das Silicowolframat-Anion und $M = 6450 \pm 10\%$ (ber. für $[W_{24}O_{72}(OH)_{12}]^{12-} = 4 \cdot [H_3W_6O_{21}]^{3-} : 5770$) für das ψ -Metawolframat-Anion. Auf Grund der Ergebnisse hat das ψ -Metawolframat mit Sicherheit etwa die doppelte Molmasse des Silicowolframat.

Die gemessenen Werte weichen in beiden Fällen in gleicher Richtung und um etwa den gleichen Betrag von den theoretisch erwarteten ab (Silicowolframat +14%; ψ -Metawolframat: +12%); in Anbetracht der mehrfach erprobten Verlässlichkeit des Standards Silicowolframat¹⁰ scheint diese Differenz im Meßverfahren begründet zu sein.

Unter der plausiblen Voraussetzung annähernder Molekulareinheitlichkeit¹¹ ist demnach das ψ -Metawolframat in Lösung ein 24-Wolframat. Damit ist zum ersten Male der hohe Aggregationsgrad 24 bei den Isopolywolframaten nachgewiesen worden.

Wir danken Herrn Dr. G. TRÄXLER und der Fa. Beckman Instruments GmbH, München, für ihre Hilfe bei den Ultrazentrifugen-Messungen.

⁷ Spinco Modell E mit Schlierenoptik; Rotor An-D; 4° , 12-mm-Zelle.

⁸ H. G. ELIAS, Angew. Chem. **73**, 209 [1961]; H. G. ELIAS, Ultrazentrifugen-Methoden, Beckman Instruments, München 1961.

⁹ M. C. BAKER, P. A. LYONS u. S. J. SINGER, J. Amer. chem. Soc. **77**, 2011 [1955].

¹⁰ J. S. JOHNSON, K. A. KRAUS u. G. SCATCHARD, J. phys. Chem. **64**, 1867 [1960].

¹¹ Das Vorliegen einer Mischung aus einem niederen und einem noch höheren Polymeren besitzt eine geringe Wahrscheinlichkeit.

Zur Kenntnis der Thiotrithiazyl-Verbindungen IV¹

MARGOT BECKE-GOEHRING und GERHARD MAGIN
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg
(Z. Naturforsch. **20 b**, 493—494 [1965]; eingegangen am 19. März 1965)

Wie schon lange vermutet² und jetzt durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen³, stellt das den Thiotrithiazyl-Verbindungen, S_4N_3X (X = anionischer Rest), zugrunde liegende Kation $[S_4N_3]^+$ ein ebenes 7-gliedriges Ringsystem dar.

$[S_4N_3]^+$ läßt sich in das 8-gliedrige System des S_4N_4 überführen. Dies gelingt sowohl bei der vorsichtigen Hydrolyse über intermediär gebildetes Hydroxid, S_4N_3OH ⁴, wie auch bei der Umsetzung mit NH_3 über primär gebildetes Amid, $S_4N_3NH_2$ ¹. Diese Umsetzungen stellen aber nicht glatte Ringerweiterungs-Reak-

tionen dar; ein Teil des Thiotrithiazyl-Schwefels wird bei diesen Umsetzungen zu Schwefel niedriger Oxydationsstufe reduziert.

Wir versuchten, das 7-gliedrige Ringsystem des Thiotrithiazyl-Kations durch eine glatte Ringerweiterungs-Reaktion in das 8-gliedrige Käfigsystem des S_4N_4 ⁵ überzuführen. Hierzu erwies sich die Reaktion mit Aluminiumazid als besonders geeignet. Wir verwendeten zu der Reaktion S_4N_3Cl und eine Lösung von $Al[N_3]_3$ in Tetrahydrofuran. Es mußte überschüssiges Azid eingesetzt werden. Sofort beim Eintragen des S_4N_3Cl in die Lösung von Aluminiumazid setzte eine Stickstoffentwicklung ein, die durch halbstündiges Erwärmen des Reaktionsgemisches auf $40 - 50^\circ$ noch vervollkommen wurde. Es konnte dann vom nicht umgesetzten S_4N_3Cl abfiltriert und die Tetrahydrofuranlösung bis zur Trockne eingedampft werden. Mit

¹ III. Mitt.: M. BECKE-GOEHRING u. H. P. LATSCHA, Z. anorg. allg. Chem. **333**, 181 [1964].

² M. GOEHRING u. D. SCHUSTER, Z. anorg. allg. Chem. **271**, 281 [1953].

³ J. WEISS, Angew. Chem. **74**, 216 [1962]; Z. anorg. allg. Chem. **333**, 314 [1964].

⁴ A. MEUWSEN u. O. JAKOB, Z. anorg. allg. Chem. **263**, 200 [1950].

⁵ Zur Konstitution von S_4N_4 vgl. M. BECKE-GOEHRING, Progr. inorg. Chem. Vol. I, 207 [1959]; B. D. SHARMA u. J. DONOHUE, Acta crystallogr. **16**, 891 [1963].

⁶ E. WIBERG u. H. MICHAUD, Z. Naturforsch. **9 b**, 495 [1954]. Das Reagenz muß frisch bereitet sein.

heißem Benzol ließ sich aus dem verbleibenden Rückstand S_4N_4 ausziehen und nach Abdampfen des Lösungsmittels in reiner Form gewinnen. Die Ausbeute betrug entsprechend der Gleichung

85–90% der Theorie⁷. Es läßt sich also auf diese

Weise eine der wenigen in der anorganischen Chemie denkbaren Ringerweiterungs-Reaktionen verwirklichen:

⁷ Umsetzung mit LiN_3 in Acetonitril lieferte nur Ausbeuten von etwa 70% d. Theorie.

Beiträge zur Chemie des Phosphors XXIII¹

Diphosphor-tetraisocyanat und Diphosphor-tetracyanid

M. BAUDLER und E. SCHREIBER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln
(Z. Naturforschg. 20 b, 494 [1965]; eingegangen am 7. April 1965)

Diphosphor-tetrajodid reagiert mit Silbercyanat bzw. Silbercyanid beim Schütteln in inerten Solventien bei Raumtemperatur zu einem Gemisch der Verbindungen $P_2(NCO)_{4-n}J_n$ bzw. $P_2(CN)_{4-n}J_n$ ($n < 4$). Ein Überschuß des Silbersalzes und die Anwendung von stärker polaren Lösungsmitteln, wie Dichloräthan, begünstigen die Substitution des Jods. Ein beträchtlicher Teil des eingesetzten Phosphors liegt nach der Reaktion im Silbersalzrückstand vor, der neben Silberjodid und überschüssigem Silberpseudohalogenid nach analytischen und IR-spektroskopischen Befunden eine Komplexverbindung der angenäherten Zusammensetzung $[Ag(P_2X_{4-n}J_n)]X_n$ ($X = NCO$ bzw. CN) enthält, in der die P-Atome des Liganden an Silber gebunden sind. Aus den gelben bis farblosen Reaktionslösungen läßt sich durch fraktionierte Kristallisation oder Fällung mit Petroläther in ca. 5-proz. Ausbeute reines Diphosphor-tetraisocyanat bzw. Diphosphor-tetracyanid isolieren. Beide Verbindungen sind weiß und zersetzen sich vor Erreichen eines Schmelz- oder Sublimationspunktes unter Disproportionierung und Polymerisation, wobei eine Verfärbung über gelb nach dunkelrot eintritt; sie sind extrem oxydations- und hydrolyseempfindlich. Die IR-Spektren zeigen folgende Absorptionen: $P_2(NCO)_4$: 533 schw, 605 m, 763 m, 1008 schw, 1072 m, 1218 m (Lsgm.), 1420 m, 1712 m (Zers.), 2268 st. $P_2(CN)_4$: 462 schw, 628 st, 1302 m (Zers.), 1613 m(?), 2199 m, 2275 schw.

Die Banden des $P_2(NCO)_4$ bei 1420 und 763 cm^{-1} weisen auf das Vorliegen der *iso*-Cyanat-Struktur hin,

während beim $P_2(CN)_4$ die Frequenzen 2199, 2275 und 628 cm^{-1} auf die *n*-Cyanid-Struktur schließen lassen.

Experimentelles

Sämtliche Arbeiten müssen unter sorgfältigstem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt werden.

1. *Diphosphor-tetraisocyanat*. Eine Suspension von 95,94 g frisch dargestelltem Silbercyanat (8-fache stöchiometrische Menge) in 200 ml Dichloräthan wird mit einer Suspension von 11,39 g Diphosphor-tetrajodid in 500 ml Dichloräthan versetzt und 3–4 Tage geschüttelt. Nach Filtration des gelben Silbersalzes, das sich bei Berührung mit Luft rasch dunkelbraun färbt, befinden sich 46% des eingesetzten Phosphors in der schwach gelben bis farblosen Reaktionslösung. Durch Absaugen des Lösungsmittels im Vakuum engt man bis zur eben beginnenden Kristallisation ein, gibt Petroläther im Verhältnis 1 : 1 zu und läßt einige Stdn. stehen. Ausbeute 0,22 g $P_2(NCO)_4$ entspr. 5% der Theorie. Durch weitere Zugabe von Petroläther zum Filtrat kann eine zweite, häufig jedoch etwas jodhaltige Fällung erhalten werden.

Im Hinblick auf die extreme Sauerstoff-Empfindlichkeit wurde die Substanz Lösungsmittel-feucht analysiert; Atomverhältnis P : NCO = 1 : 1,84.

2. *Diphosphor-tetracyanid*. Die Umsetzung von 85,69 g Silbercyanid (Fa. Schuchardt) mit 11,39 g Diphosphor-tetrajodid und die Aufarbeitung der gelblichen Reaktionslösung werden in analoger Weise wie unter 1. angegeben durchgeführt. Ausbeute 0,17 g $P_2(CN)_4$ entspr. 5% der Theorie.

Atomverhältnis P : CN = 1 : 1,95.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

¹ XXII. Mitt.: M. BAUDLER, H. STÄNDEKE, M. BORGARDT u. H. STRABEL, Naturwissenschaften, im Druck.