181–183° auf. Ausbeute 6 g (49,8% d. Th.). Der Metall-Wasserstoff-Austausch errechnet sich aus 1,16 g C_6H_4NLi und 4,81 g $(C_6H_{11})_2PH$ zu 48,3 Prozent. III gleicht in seinen Löslichkeitseigenschaften I.
 $H_2N-CH_2-CH_2-P(C_6H_{11})_2$ (241,1)
 Ber. P 12,85, Gef. P 12,75.

[2-Methylammoniumjodid-äthyl]-diphenylphosphin (IV): 4,6 g I werden in 20 cm³ Äther gelöst und mit 5,7 g CH_3J in 20 cm³ Äther versetzt. Das Reaktionsgemisch wird kurz unter Rückfluß gekocht und 24 Std. stehen gelassen, wobei IV allmählich auskristallisiert. IV wird über eine G3-Fritte abfiltriert, mit Äther gewaschen und aus Äther/Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 6,4 g (86,3% d. Th.); Zers.-P. 146–148°. IV ist luftbeständig, aber hygroskopisch und löst sich gut in Äthanol und Wasser.

$[(C_6H_5)_2P-CH_2-CH_2-N^+H_2CH_3]J^-$ (371,1)
 Ber. P 8,35 J 34,21, Gef. P 8,59 J 34,28.

[2-Äthylammoniumjodid-äthyl]-diäthylphosphin (V): Analog IV erhält man aus 2,5 g II und 5,62 g C_2H_5J in 20 cm³ Äther nach üblicher Aufarbeitung 4,8 g V (88,7% d. Th.); Zers.-P. 80°. V besitzt die gleichen Eigenschaften wie IV.

$[(C_2H_5)_2P-CH_2-CH_2-N^+H_2C_2H_5]J^-$ (288,9)
 Ber. P 10,72 J 43,92, Gef. P 10,87 J 44,05.

[2-Methylammoniumjodid-äthyl]-dicyclohexylphosphin (VI): Wie zuvor entstehen aus 2,4 g III und 2,8 g CH_3J in 60 cm³ Äther 3 g VI (78,3% d. Th.); Zers.-P. 94–96°. Die Eigenschaften von VI gleichen IV.

$[(C_6H_{11})_2P-CH_2-CH_2-N^+H_2CH_3]J^-$ (383,1)
 Ber. P 8,09 J 33,13, Gef. P 8,14 J 33,21.

Die Darstellung von Heptaschwefelimid aus Chlorsulfan und Ammoniak

F. FEHÉR, R. KREUTZ und FR.-R. MINZ²

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln
 (Z. Naturforsch. 20 b, 918–919 [1965]; eingegangen am 7. Juli 1965)

Die bisher in der Literatur beschriebenen Methoden zur präparativen Darstellung von S_7NH gehen alle von S_2Cl_2 aus, das in verschiedenen Lösungsmitteln bei verschiedenen Temperaturen mit NH_3 umgesetzt wird^{3–9}. Dabei tritt offenbar unter dem Einfluß des Ammoniaks eine Kettenverlängerung ein, die nach Erreichen von acht Gliedern zu einem Ringschluß führt¹⁰. Bei dieser Reaktion entsteht immer auch Tetraschwefeltetranitrid, das offenbar aus dem SCl_2 gebildet wird, welches bei der Kettenverlängerung auftritt. Es lag nahe, diese in etwas unübersichtlicher Reaktion verlaufende Verlängerung durch Anwendung höherer Chlorsulfane, die von vorneherein eine längere Schwefelkette enthalten, zu umgehen, und so eine Verbesserung der Ausbeute an S_7NH , bezogen auf den eingesetzten Schwefel, zu erzielen.

Unter Berücksichtigung und entsprechender Modifizierung der in der Literatur gegebenen Arbeitsvor-

schriften haben wir die höheren Chlorsulfate S_xCl_2 ($x = 3; 4; 5$ und 7)¹¹ mit NH_3 umgesetzt und ebenfalls Heptaschwefelimid erhalten. Tab. 1 zeigt die durchschnittlichen Ausbeuten bei den verschiedenen, in zahlreichen Versuchen eingesetzten Chlorsulfanen, ein-

Chlorsulfan	Ausbeute bez. a. R.-Gl. [%]	bez. a. S [%]
S_2Cl_2	37	21,5
S_3Cl_2	40	30
S_4Cl_2	20	17
S_5Cl_2	12	11
S_7Cl_2	30	30

Tab. 1. Ausbeute an S_7NH .

mal bezogen auf die Reaktionsgleichungen (1)–(5), zum anderen bezogen auf den eingesetzten Schwefel.

¹ 77. Mitt.: H. D. LUTZ, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

² Teil der Dissertation, Köln 1965.

³ M. H. M. ARNOLD, J. A. C. HUGILL u. J. M. HUSTON, J. chem. Soc. [London] 1936, 1645.

⁴ M. H. M. ARNOLD, U. S. Pat. 2.372.046 [1945].

⁵ M. GOEHRING, H. HERB u. W. KOCH, Z. anorg. allg. Chem. 264, 137 [1951].

⁶ A. MEUWSEN u. F. SCHLOSSNAGEL, Z. anorg. allg. Chem. 271, 226 [1953].

⁷ V. BRUSTIER u. GRACIA-FERNANDEZ, Bull. Soc. chim. France (5) 1955, 1299.

⁸ M. BECKE-GOEHRING, H. JENNE u. E. FLUCK, Chem. Ber. 91, 1947 [1958].

⁹ S. MILAGROS VILLENA-BLANCO, UCRL — 11081 M. S. Thesis.

¹⁰ Ein von M. BECKE-GOEHRING vorgeschlagener Reaktionsablauf (Chem. Ber., loc. cit.) sieht die Bildung eines Adduk-

tes von NH_3 mit S_2Si_2 vor:

$S_2Cl_2 + NH_3 \rightarrow (Cl-S_2-NH_3)Cl^+$, das dann unter SCl_2 -Austritt mit überschüssigem Dichlordisulfan weiterreagiert:

$(Cl-S_2-NH_3)Cl^+ + S_2Cl_2 \rightarrow (Cl-S_3-NH_3)Cl^+ + SCl_2$;
 $(Cl-S_3-NH_3)Cl^+ + S_2Cl_2 \rightarrow (Cl-S_4-NH_3)Cl^+ + SCl_2$; usw.
 bis schließlich $(Cl-S_7-NH_3)Cl^+$ gebildet wird, aus dem unter Ringschluß S_7NH entsteht. MILAGROS (loc. cit.) stellt auf Grund seiner Versuchsreihe zur Darstellung von Heptaschwefelimid aus S_2Cl_2 diesen Reaktionsmechanismus in Frage.

¹¹ F. FEHÉR, K. NAUSED u. HE. WEBER, Z. anorg. allg. Chem. 290, 303 [1957]; F. FEHÉR, u. S. RISTIĆ, Z. anorg. allg. Chem. 293, 307 [1958]; F. FEHÉR, H. GOEBEL u. FR.-R. MINZ, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

Die Tatsache, daß die Ausbeute an S_7NH nicht über ca. 40% ansteigt, erklärt sich daraus, daß S_7NH unter der Einwirkung von NH_3 einen alkalischen Abbau erleidet¹². Läßt man z. B. das ausreagierte Umsetzungsgut bei einem pH von > 8 länger als sechs Stdn. ohne Aufarbeitung stehen, so erhält man überhaupt kein S_7NH . Die Ergebnisse der Untersuchungen über die

Kinetik dieses baseninduzierten Abbaus von S_7NH werden wir an anderer Stelle veröffentlichen.

Es sei die interessante zusätzliche Beobachtung vermerkt, daß die Ausbeute an S_4N_4 mit wachsender Kettenlänge des Chlorsulfans deutlich abnimmt und bei Verwendung von S_7Cl_2 fast völlig fehlt.

Die relativ geringe Ausbeute an S_7NH bei Verwendung von S_5Cl_2 erklärt sich daraus, daß eine Kettenverlängerung aus 2 Molekülen Dichlorpentasulfan bereits eine Kette liefert, die mehr als 7 S-Atome enthält. Daß überhaupt Heptaschwefelimid entsteht, ist auf eine Disproportionierung des Chlorsulfans zurückzuführen.

¹² S. MILAGROS (loc. cit.) sieht den Grund für die geringe Ausbeute in der Reaktion von S_2Cl_2 mit S_7NH zu $S_2(S_7N)_2$.

Rhythmische katalytische Mutationen der Ionen Cu^{2+} und $[Fe(CN)_6]^{4-}$ auf Eisen(III)-hydroxid-Trägern verschiedener Zusammensetzung

ALFONS KRAUSE, F. DOMKA und B. MARCINIEC

Institut für anorganische Chemie der Universität Poznań (Polen)

(Z. Naturforsch. 20 b, 919—920 [1965]; eingegangen am 21. Mai 1965)

Beim Auftragen von zwei verschiedenen Ionen auf einen Träger lassen sich, wenn es sich um die katalytische Aktivität solcher Träger/Ionen-Katalysatoren handelt, drei Fälle unterscheiden¹. Entweder können sich Ion_1 und Ion_2 additiv bzw. superadditiv verstärken oder auch gegenseitig in ihrer Wirkung abschwächen (katalytischer Ionenantagonismus). Der dritte Fall betrifft die zeitliche Reihenfolge, in welcher Ion_1 und Ion_2 mit dem Träger in Berührung kommen, wobei gegebenenfalls verschiedene aktive Mehrstoffkatalysatoren in Gestalt von Träger + Ion_1 + Ion_2 oder Träger + Ion_2 + Ion_1 entstehen können. Diese katalytische Mutation ist, obwohl nur auf bestimmte Fälle von Trägern und Ionen beschränkt, in den letzten Jahren mehrfach beschrieben worden². Hier wird über ein neues Beispiel berichtet, das die Ionen Cu^{2+} und $[Fe(CN)_6]^{4-}$

betrifft, falls diese auf einem Eisen(III)-hydroxid-Mischträger untergebracht werden, der aus γ -FeOOH und dem röntgenamorphen Eisen(III)-hydroxid besteht. Als Substrat diente eine $HCOOH/H_2O_2$ -Mischlösung. Wie aus Tab. 1 ersichtlich, wird die Ameisensäure in Gegenwart der vorliegenden Träger/Ionen-Katalysatoren mit einer verschiedenen Geschwindigkeit zu CO_2 oxydiert. Man bemerkt, daß der Katalysator: Träger + $[Fe(CN)_6]^{4-}$ + Cu^{2+} weit besser ist als der in der Reihenfolge: Träger + Cu^{2+} + $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Dieses Ergebnis ist allerdings von der Zusammensetzung des Trägers abhängig. Wenn diese dem Mol-Verhältnis γ -FeOOH: röntgenamorphes Eisen(III)-hydroxid (auf die Oxide gerechnet) = 1:0,75 entspricht, so tritt die erwähnte katalytische Mutation sehr deutlich hervor. Falls das Mol-Verh. der Trägerhydroxide sich auf 1:0,25 beläuft, so machen sich die Mutationserscheinungen merkwürdigerweise im umgekehrten Sinne geltend, indem nunmehr der nach dem Schema: Träger + Cu^{2+} + $[Fe(CN)_6]^{4-}$ erhaltene Katalysator der bevorzugte ist. Dazwischen gibt es auch, wenn nämlich das bewußte Mol-Verh. 1:1 oder 1:0,5 beträgt, praktisch mutationslose Zustände (Tab. 1). Man hat also, um kurz zu wiederholen, bei einem Mol-Verh. der Trägerhydroxide 1:1 praktisch keine Mutation, bei 1:0,75 Mutation, bei 1:0,5 keine Mutation und bei 1:0,25 wieder Mutation. Solche rhythmischen Er-

Zeit [min]	Tr. 1 γ : 1 am.		Tr. 1 γ : 0,75 am.		Tr. 1 γ : 0,50 am.		Tr. 1 γ : 0,25 am.		a + b allein (oder umge- kehrt)	Blind- probe
	+ a + b	+ b + a	+ a + b	+ b + a	+ a + b	+ b + a	+ a + b	+ b + a		
0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
120	12,4	13,6	14,7	8,8	10,1	11,3	12,0	15,3	24,2	24,7
180	5,2	6,5	8,5	1,8	3,5	3,6	4,1	8,7	24,0	24,5

Tab. 1. Katalytische Mutation der Ionen Cu^{2+} (a) und $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (b) auf Eisen(III)-hydroxid-Trägern (Tr.) im System $HCOOH/H_2O_2$ bei 37°. Die Bezeichnung γ : am. bezieht sich auf das Mol-Verh. γ -FeOOH: röntgenamorphes Eisen(III)-hydroxid. — Die Zahlenwerte geben den Verbrauch an 0,02-n-NaOH (in ml) für je 10 ml Reaktionslösung an.

¹ A. KRAUSE, Actes II^{ème} Congr. internat. Catalyse, Paris 1960.

² A. KRAUSE u. Mitarb., C. R. mens. Acad. polon. Sci., Cl. math. natur. No. 5—10, 57 [1951]; Roczniki chem. (Ann. Soc. chim. Polonorum) 29, 3 [1955]; Experientia [Basel] 20, 420 [1964]; Naturwissenschaften 51, 406 [1964].