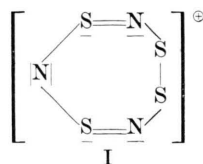


in glatter Reaktion gewonnen werden. So konnten wir z. B. mit KBr orangefarbenes $[S_4N_3]Br$, mit NH_4SCN bronzefarbenes $[S_4N_3]SCN$ und mit $Na[B(C_6H_5)_4]$ rotbraunes $[S_4N_3][B(C_6H_5)_4]$ ausfällen. Die Umsetzung von $[S_4N_3]Cl$ mit $SbCl_5$ in Ameisensäure ergab gelbes $[S_4N_3]SbCl_6$. Mit überschüssigem $SbCl_3$ entstand hellgelbes $[S_4N_3]SbCl_4$. Die Umsetzung von $SbCl_3$ mit überschüssigem $[S_4N_3]Cl$ lieferte dunkelgelbes $[S_4N_3]_2SbCl_5$. Die Existenz des zuletzt genannten Salzes weist darauf hin, daß es vielleicht ein Ion $[SbCl_5]^{2\ominus}$ gibt, zumal die Debyeogramme zeigen, daß $[S_4N_3]_2SbCl_5$ nicht etwa ein Gemisch von $[S_4N_3]SbCl_4$ mit $[S_4N_3]Cl$ ist. Alle erhaltenen Thiotri-thiazylsalze sind gut kristallisiert.

In dem Ion $[S_4N_3]^\oplus$ sind die 4 S-Atome chemisch nicht äquivalent. Dies wurde bereits früher¹ durch die Umsetzung mit Piperidin, bei der sich aus 1 Mol S_4N_3Cl maximal 1 Mol $[C_5H_{10}N]_2S$ bildet, deutlich.

Jetzt zeigte sich, daß sich in polaren Lösungsmitteln mit thiophilen Reagentien leicht ein S-Atom aus S_4N_3Cl herauslösen läßt. Mit Überschuß CN^\ominus entstand CNS^\ominus , und mit $P(C_6H_5)_3$ entstand $S=P(C_6H_5)_3$. Aber diese Umsetzung fand stets nur im Molverhältnis 1 : 1 statt.

Uns erscheint heute von den früher diskutierten Formeln¹ vor allem I mit einer S-S-Bindung denkbar. Diese Formel wird all den bisher beobachteten Ergebnissen gerecht. Dies ist freilich nur eine der denkbaren mesomeren Formen.



Die Verbindung mit der Zusammensetzung P_2NCl_7

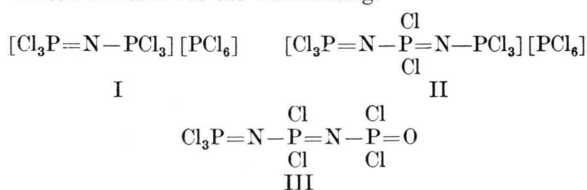
VON MARGOT BECKE-GOEHRING, EKKEHARD FLUCK
und WENDEL LEHR

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg
(Z. Naturforschg. 17 b, 126 [1962]; eingegangen am 10. Oktober 1961)

Bei der Umsetzung zwischen PCl_5 und NH_4Cl in polaren Lösungsmitteln bei tiefer Temperatur entsteht mit hoher Ausbeute P_3NCl_{12} , dem die Formel I zukommt¹. I setzt sich mit NH_4Cl weiter um, wenn man in Tetrachloräthan bei etwa 150° reagieren läßt. Es entsteht eine kristallisierte Substanz der Zusammensetzung P_2NCl_7 . Die gleiche Substanz wurde früher schon² aus dem Reaktionsgemisch isoliert, das man erhält, wenn man S_4N_4 mit PCl_3 umsetzt.

P_2NCl_7 löst sich in Nitrobenzol³; die kryoskopische Bestimmung ergibt einen Wert von 330 für ein scheinbares Molekulargewicht. Die elektrische Leitfähigkeit einer Nitromethanolösung zeigt Dissoziation in zwei einwertige Teilchen an. Dies schien uns für eine wirkliche Molekulargröße zu sprechen, die auf die Formel $P_4N_2Cl_{14}$ hindeutet, der Stoff sollte salzartig sein im Sinne von II.

Die Messung der kernmagnetischen Resonanz von P^{31} ⁴ ergab 3 Resonanzbande, mit den chemischen Verschiebungen A $-12,7 \cdot 10^{-6}$, B $+13,8 \cdot 10^{-6}$ und C ca. $+303 \cdot 10^{-6}$. Die Resonanzbande A ist zu einem Dublett aufgespalten, die Bande B stellt ein Triplett dar und C ist ein Singulett. Die Intensitäten von A und B verhalten sich wie 2 : 1. Dieses Spektrum beweist Formel II für die Verbindung.



Bande A rührt von den endständigen P-Atomen des Kations von II her, Bande B von dem mittelständigen P-Atom, und Bande C wird vom Anion hervorgerufen. C tritt auch im Spektrum von I auf, das ja das gleiche Anion besitzt. Die Formeln, die GROENEVELD² und GLEMSER³ für die Verbindung der Zusammensetzung P_2NCl_7 angegeben haben, stehen mit den experimentellen Befunden nicht im Einklang.

Bei der Umsetzung von II mit SO_2 erhält man neben $OSCl_2$ und $OPCl_3$ die Verbindung III.

¹ M. BECKE-GOEHRING u. W. LEHR, Chem. Ber. 94, 1591 [1961].

² W. L. GROENEVELD, J. H. VISSER u. A. M. J. H. SEUTER, J. Inorg. Nucl. Chem. 8, 245 [1958].

³ O. GLEMSER u. E. WYSZOMIRSKI, Naturwissenschaften 48, 25 [1961].

⁴ Die Messung wurde von E. FLUCK in den University Chem. Laboratories, Cambridge, England, durchgeführt. Für die Ermöglichung dieser Messung sind wir sehr dankbar.