

Chalkogenokohlensäuren und ihre Anionen

VON M. DRÄGER UND G. GATTOW[*]

Kohlensäure, deren Sauerstoff vollständig oder teilweise durch Schwefel, Selen und/oder Tellur ersetzt ist, wird als „Chalkogenokohlensäure“ bezeichnet. Die Absicht dieses Aufsatzes ist es, unser Wissen darüber zusammenzufassen und dadurch eine Basis für weitere systematische Synthesen zu schaffen. Ferner sollen auch die zur Synthese von Chalkogenokohlensäuren benötigten Anionen kurz charakterisiert werden.

1. Einleitung

Derivate der „freien Kohlensäure OC(OH)_2 “ und ihrer Schwefel-, Selen- und Tellur-Analoga sind in großer Anzahl bekannt und immer wieder eingehend untersucht worden^[1]. Über Abkömmlinge mit saurem Wasserstoff, gebunden an O, S, Se oder Te, lassen sich dagegen mit wenigen Ausnahmen nur unbefriedigende Angaben finden; oft wurden diese Verbindungen ohne genauere Diskussion als instabil abgetan.

2. Darstellungsmöglichkeiten

Zur Synthese von Chalkogenokohlensäuren gibt es theoretisch vier einfache Möglichkeiten.

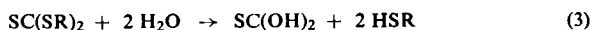
1. Addition zweier Moleküle zur gewünschten Chalkogenokohlensäure, z. B.:



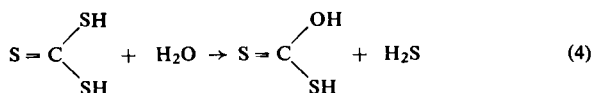
2. Addition von Protonen an das jeweilige Anion, z. B.:



3. Spaltung von Esterbindungen in einem Chalkogenokohlensäureester, z. B.:



4. Umchalkogenierung einer vorliegenden Chalkogenokohlensäure, z. B.:



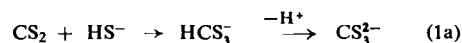
[*] Dipl.-Chem. M. Dräger und Prof. Dr. G. Gattow
Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie
der Universität
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 24

[1] Zusammenfassende Darstellungen: R. Howe in E. H. Rodd: Chemistry of Carbon Compounds. 2. Aufl., Elsevier Publ. Comp., Amsterdam 1965, Bd. I/C, S. 268 ff.; S. Petersen u. H.-F. Piepenbrink in Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. Thieme-Verlag, Stuttgart 1952, Bd. VIII, S. 75 ff.; M. Bögemann, S. Petersen, O.-E. Schultz u. H. Söll, ibid. Bd. IX, 1955, S. 773 ff.; H. Reinboldt, ibid., S. 1180 ff.

Reaktion (1) ist in einigen Fällen thermodynamisch möglich, läuft aber nur in alkalischem Medium genügend schnell ab. Ebenso lassen sich Reaktion (3) und (4) nur in alkalischem Medium als direkte Substitutionen durchführen, wobei seit längerem eine primäre Addition zu einem Orthokohlensäurederivat mit anschließender Eliminierung diskutiert wird, aber noch nie eindeutig bewiesen werden konnte^[2,3]; in saurem Medium findet dagegen als Primärschritt allgemein eine Spaltung zu den Ausgangsstoffen der Reaktion (1) statt.

Bei (1), (3) und gegebenenfalls auch (4) entsteht demnach das Anion der Säure, so daß sich nur Reaktion (2) als wirklich säurebildend anbietet. Dieser Syntheseweg ist bisher auch bei allen eindeutigen Darstellungen einer Chalkogenokohlensäure beschritten worden. Das Hauptproblem für weitere derartige Synthesen ist das Arbeiten bei einer Temperatur und in einem Medium, die gleichzeitig ein genügend rasches Ablaufen der Reaktion (2) und thermodynamische Stabilität der entstehenden Säure gewährleisten, oder – falls dies nicht möglich ist – die Konstruktion einer Vorrichtung, um die entstehende Säure schnell in einen thermodynamisch stabilen oder zumindest metastabilen Zustand zu überführen. Ein weiteres Problem ist die Reinigung einer so gewonnenen „Rohsäure“.

Die zur Darstellung der Säure benötigten Anionen werden zumeist gemäß Reaktion (1) in alkalischem Medium gewonnen, z. B.:



3. Unsubstituierte Trichalkogenokohlensäuren

3.1. Einfache Anionen

Nur die in Tabelle 1 aufgeführten Trichalkogenocarbonationen sind bisher eindeutig nachgewiesen worden; Striche weisen auf weitere mögliche Kombinationen hin. Salze der Ionen CO_3^{2-} , CS_3^{2-} , CSe_3^{2-} und $\text{CS}_2\text{Se}^{2-}$ können in reiner Form gewonnen werden; CO_2S^{2-} konnte polarographisch in wäßriger Lösung,

[2] G. Ingram u. B. A. Toms, J. chem. Soc. (London) 1957, 4328; 1961, 117.

[3] B. Philipp u. C. Fichte, Faserforsch. u. Textiltechn. 11, 118, 172 (1960).

Tabelle 1. Trichalkogenocarbonationen CX_3^{2-} .

	X_3	X_2			X_1					
	—	S	Se	Te	S_2	SSe	STe	Se_2	SeTe	Te ₂
O	CO_3^{2-}	CO_2S^{2-}			COS_2^{2-}					
S	CS_3^{2-}		CS_2Se^{2-}					$CSSe_2^{2-}$		
Se	CSe_3^{2-}									
Te										

COS_2^{2-} UV-spektroskopisch in wäßriger Lösung und $CSSe_2^{2-}$ IR-spektroskopisch in Mischkristallen mit CSe_3^{2-} festgestellt werden.

Alle diese Ionen bilden sich gemäß Gl. (1a) aus CO_2 , COS , CS_2 oder CSe_2 und OH^- , SH^- oder SeH^- [4]; entsprechende Umsetzungen mit $COSe$, $CSSe$, $CSTe$ und HTe^- sind offensichtlich noch nicht versucht worden.

Carbonate und Trithiocarbonate [7–14] sind seit langem bekannt. Vom CSe_3^{2-} -Ion wurden das Barium- [15–17] und Kaliumsalz [15], vom CS_2Se^{2-} -Ion das Barium- [15, 16, 18], Kalium- [15] und Natrium- [15] hergestellt. Bariumsalze können in wäßrigem Medium, Alkalimetallsalze dagegen nur in alkoholischer Lösung mit anschließender Ausfällung durch Äther gewonnen werden. Außer in einfachen Salzen mit einem Metallkation tritt CS_3^{2-} auch vielfach als Ligand in komplexen Übergangsmetallanionen auf [19, 20]. Von Bis(tetraphenylarsonium)-bis(trithio-

[4] Entgegen früheren Annahmen konnte jetzt von *Hovenkamp* [5] nach einer Neuabschätzung der 2. Dissoziationskonstante von H_2S zu ca. 10^{-20} die Rolle des agierenden Ions eindeutig HS^- zugewiesen werden. Für H_2Se , K_2 ca. 10^{-15} [6], ist dagegen ein Reaktionsverlauf über das aktivere Se^{2-} -Ion nicht auszuschließen.

[5] S. G. *Hovenkamp*, Dissertation, Universität Delft, 1965.

[6] R. H. *Wood*, J. Amer. chem. Soc. 80, 1559 (1958).

[7] Grundlegende Arbeit zur Darstellung von Trithiocarbonaten und Perthiocarbonaten siehe E. W. *Yeoman*, J. chem. Soc. (London) 119, 38 (1921).

[8] Na_2CS_3 und Hydrate: P. *Silber* u. M. *Maurin*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 247, 602 (1958); M. *Maurin*, Ann. Chimie 6, 1221 (1961); M. *Maurin*, Dissertation, Universität Montpellier, 1962.

[9] K_2CS_3 und Hydrate: M. *Maurin*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 254, 4470 (1962); M. *Maurin* u. P. *Silber*, Rev. Chim. minérale 1, 99 (1964).

[10] Rb_2CS_3 und Cs_2CS_3 : P. *Silber*, E. *Philippot* u. M. *Maurin*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 261, 4126 (1965).

[11] Ammoniakat-Addukte von Alkalimetalltrithiocarbonaten: M. *Maurin*, E. *Philippot* u. P. *Silber*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 262, 110 (1966); E. *Philippot*, Rev. Chim. minérale 4, 643 (1967); E. *Philippot*, Dissertation, Universität Montpellier, 1967.

[12] Tl_2CS_3 : M. *Picon* u. H. *Le Chatelier*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 195, 1274 (1932); M. *Picon*, Bull. Soc. chim. France (4) 53, 248 (1933).

[13] $In_2(CS_3)_3$: G. J. *Sutton*, Roy. Austral. chem. Inst. J. Proc. 1950, 249.

[14] $PbCS_3$: U. *Gerwarth*, Diplomarbeit, Universität Göttingen, 1965; vgl. auch [25].

[15] H. *Seidel*, Naturwissenschaften 52, 539 (1965).

[16] N. *Hofmann-Bang* u. B. *Rasmussen*, Naturwissenschaften 52, 660 (1965).

[17] G. *Gattow* u. M. *Dräger*, Z. anorg. allg. Chem. 348, 229 (1966).

[18] G. *Gattow* u. M. *Dräger*, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[19] J. P. *Fackler jr.* u. D. *Coucovanis*, Chem. Commun. 1965, 556; J. Amer. chem. Soc. 88, 3913 (1966); Proc. 9. int. Conf. Coordinat. Chem., St. Moritz-Bad 1966, 300; K. N. *Johri* u. K. *Singh*, Indian J. appl. Chem. 30, 1 (1967).

[20] D. *Coucovanis* u. J. P. *Fackler jr.*, J. Amer. chem. Soc. 89, 1346 (1967).

carbonato)niccolat(II) liegt auch die bisher einzige Kristallstrukturbestimmung eines Trithiocarbonats vor [21]; CS_3^{2-} ist wie CO_3^{2-} und CSe_3^{2-} planar.

Neben dem thermischen Abbau einiger Trithiocarbonate [8–10, 22] und von $BaCSe_3$ [23], aus dem die Stabilitätsgrenzen verschieden stark hydratisierter Phasen und einige Bildungsenthalpien bestimmt werden konnten, und dem Verhalten der Chalkogenocarbonationen in wäßriger Lösung (vgl. Abschnitt 3.3.) wurden insbesondere die Schwingungs- [24–26] und Elektronenanregungsspektren [27] der Ionen CO_3^{2-} , CS_3^{2-} und CSe_3^{2-} zur Strukturaufklärung herangezogen. Diese Ionen haben im freien Zustand D_{3h} -Symmetrie, erfahren im Kristallverband aber eine Symmetrierniedrigung („site-Effekt“). Ferner wurden auch Spektren von Komplexsalzen [20, 28] und Gitterschwingungen [29] untersucht. Die Grundschnwingungen der Ionen sind in Tabelle 2 angegeben.

Aus den Spektren konnten für ein allgemeines Valenzkraftsystem [26, 30] und für ein Urey-Bradley-Potential [26, 31] voll-

Tabelle 2. Grundschnwingungen (cm^{-1}), Valenzkraftkonstanten f_r (mdyn/Å), Bindungsgrade N der C-Chalkogen-Bindungen nach *Siebert* [33], Bindungslängen $r_{\text{spektr.}}$ (Å) nach *Badger* [35], Bindungslängen $r_{\text{röntg.}}$ (Å) [21, 36, 37] für CO_3^{2-} , CS_3^{2-} und CSe_3^{2-} [38].

	ν_s	γ	ν_{as}	δ
CO_3^{2-}	1063	880	1415	680
CS_3^{2-}	520	505	905	320
CSe_3^{2-}	316	420	802	185

	f_r	N	$r_{\text{spektr.}}$	$r_{\text{röntg.}}$
CO_3^{2-}	7,66	1,42	1,30	1,294
CS_3^{2-}	3,72	1,16	1,68	1,68–1,70
CSe_3^{2-}	3,36	1,17	1,78	1,82

[21] J. S. *McKechnie*, S. L. *Miesel* u. I. C. *Paul*, Chem. Commun. 1967, 152; E. *Philippot* u. M. *Maurin*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 266, 1290 (1968).

[22] G. *Gattow*, Naturwissenschaften 45, 623 (1958); 46, 72 (1959); Pure appl. Chem. 2, 121 (1961); E. *Philippot* u. M. *Maurin*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 266, 1499 (1968); K. N. *Johri*, N. K. *Kaushik* u. K. *Singh*, Current Sci. 36, 458 (1967); N. K. *Kaushik*, K. *Singh* u. K. N. *Johri*, ibid. 36, 515 (1967).

[23] G. *Gattow* u. M. *Dräger*, noch unveröffentlicht.

[24] CO_3^{2-} : S. D. *Ross* u. J. A. *Goldsmith*, Spectrochim. Acta 20, 781 (1964), hier Zusammenfassung der älteren Literatur; J. A. *Goldsmith* u. S. D. *Ross*, ibid. 22, 1069 (1966); zur γ -Schwingung in ^{13}C - und ^{14}C -markierten Carbonaten vgl. W. *Sterzel* u. E. *Chorinsky*, ibid. Part A 24, 353 (1968).

[25] CS_3^{2-} : H. *Seidel*, Naturwissenschaften 52, 257 (1965); B. *Krebs*, G. *Gattow* u. A. *Müller*, Z. anorg. allg. Chem. 337, 279 (1965); B. *Krebs*, A. *Müller* u. G. *Gattow*, Z. Naturforsch. 20b, 1017 (1965); A. *Müller* u. M. *Stockburger*, ibid. 20a, 1242 (1965); A. *Müller* u. B. *Krebs*, Spectrochim. Acta 22, 1535 (1966).

[26] CSe_3^{2-} : H. *Seidel*, Naturwissenschaften 52, 539 (1965); A. *Müller*, G. *Gattow* u. H. *Seidel*, Z. anorg. allg. Chem. 347, 24 (1966).

[27] A. *Müller*, H. *Seidel* u. W. *Rittner*, Spectrochim. Acta 23A, 1619 (1967); A. *Müller* u. B. *Krebs*, Mh. Chem. 98, 1540 (1967).

[28] B. *Krebs* u. A. *Müller*, Z. Naturforsch. 20a, 1664 (1965); A. *Müller* u. B. *Krebs*, Z. anorg. allg. Chem. 345, 165 (1965).

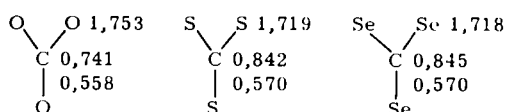
[29] E. E. *Angino*, Amer. Mineralogist 52, 137 (1967).

[30] C. W. F. T. *Pistorius*, J. chem. Physics 29, 1174 (1958); J. A. *Ladd*, W. J. *Orville-Thomas* u. B. C. *Cox*, Spectrochim. Acta 20, 1771 (1964); L. *Beckmann*, L. *Gutjahr* u. R. *Mecke*, ibid. 21, 141 (1965); B. *Krebs* u. A. *Müller*, Z. Naturforsch. 20a, 1124 (1965); A. *Fadini*, A. *Müller* u. B. *Krebs*, ibid. 20a, 1241 (1965); A. *Müller* u. A. *Fadini*, Z. physik. Chem. N.F. 54, 129 (1967); A. *Fadini* u. A. *Müller*, Z. physik. Chem. (Leipzig) 236, 309 (1967).

[31] G. J. *Janz* u. Y. *Mikawa*, J. molecular Spectroscopy 5, 92 (1960); E. C. *Curtis*, ibid. 17, 108 (1965); B. *Krebs* u. A. *Müller*, Spectrochim. Acta 22, 1532 (1966).

ständige Sätze von Kraftkonstanten sowie mittlere Schwingungsamplituden^[32] berechnet werden. Werte für die Valenzkraftkonstante f_r , die linear von den Paulingschen Elektronegativitäten der Atome O, S und Se abhängt, finden sich ebenfalls in Tabelle 2. Ferner sind angegeben der aus f_r berechnete Bindungsgrad N der C-Chalkogen-Bindungen^[33, 34] und die gleichfalls aus f_r errechneten Bindungslängen $r_{\text{spektr.}}$ ^[35], die sich mit $r_{\text{röntg.}}$ für C–O in Calcit^[36], C–S im Bis(trithiocarbonato)niccolat(II)-Ion^[21] und C–Se in *N*-Benzoyl-*N'*-phenylselenoharnstoff^[37] vergleichen lassen. Die Banden in den Elektronenanregungsspektren der Ionen CO_3^{2-} , CS_3^{2-} und CSe_3^{2-} in wäßriger Lösung ließen sich anhand eines MO-Schemas und einer einfachen HMO-Rechnung zuordnen^[27].

Die aus der HMO-Rechnung erhaltenen π -Elektronendichten und π -Bindungsordnungen finden sich in Schema 1. Die π -Bindungsordnungen zeigen den umgekehrten Gang wie die Bindungsgrade N nach Siebert.



Schema 1.

Bei Versuchen zur Darstellung von BaCSSe_2 ^[18] läßt sich stets nur ein Stoff gewinnen, dessen IR-Spektrum auf ein Gemisch aus BaCS_3 und BaCSSe_2 schließen läßt^[39], da die nach Eliminierung des CSe_3^{2-} -Spektrums verbleibenden Banden in vernünftiger Relation zu den entsprechenden Banden des $\text{CS}_2\text{Se}^{2-}$ -Ions stehen und sich für beide Ionen sämtliche Banden widerspruchsfrei den erwarteten sechs Grundschnungen eines Ions CX_2Y mit C_{2v} -Symmetrie zuordnen lassen^[18]; diese sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3. Grundschnungen der Ionen $\text{CS}_2\text{Se}^{2-}$ und $\text{CSe}_2\text{S}^{2-}$ (cm^{-1}).

CX_2Y	$\text{CS}_2\text{Se}^{2-}$	$\text{CSe}_2\text{S}^{2-}$
$\nu(\text{CY})$	842	930
$\nu_s(\text{CX})$	478	455
δ_s	299	193
γ	443	421
$\nu_{\text{as}}(\text{CX})$	930	898
δ_{as}	335	315

Die Ionen CO_2S^{2-} und COS_2^{2-} sind die primären Reaktionsprodukte von COS und CS_2 mit OH^- -Ionen in wäßriger Lösung^[40, 41]; COS_2^{2-} bildet sich auch beim Zerfall einfacher Xanthogenate im stark alkalischen

Medium^[3]. COS_2^{2-} läßt sich durch seine charakteristische UV-Absorption bei 272 nm, CO_2S^{2-} durch sein polarographisches Verhalten eindeutig nachweisen. In 5 N Natronlauge haben verdünnte COS_2^{2-} -Lösungen (10^{-4} M) bei Zimmertemperatur eine mittlere Lebensdauer von ca. 50 Std.; Lösungen höherer Konzentration lassen sich nicht herstellen, da COS_2^{2-} mit überschüssigem CS_2 schnell zu CS_3^{2-} weiterreagiert. Verdünnte CO_2S^{2-} -Lösungen in 5 N Natronlauge haben dagegen bei Zimmertemperatur nur eine Halbwertszeit von ca. 5 min, lassen sich aber durch Abkühlen auf -30°C (Gefrierpunktserniedrigung der wäßrigen Lösung durch Zugabe von NaClO_4) für einige Stunden stabilisieren. In schwächer alkalischen Lösungen zerfallen beide Ionen schnell. Aus COS_2^{2-} entsteht zunächst COS, das mit OH^- CO_2S^{2-} bildet; CO_2S^{2-} zerfällt zu SH^- und CO_3^{2-} . Eine Rückbildung von CS_2 tritt nicht auf^[40, 41].

3.2. Hydrogenanionen HCX_3^-

In wäßrigen Lösungen der in Tabelle 1 aufgeführten Anionen oder der entsprechenden Säuren liegen auch stets die jeweiligen monoprotonierten Formen im Dissoziationsgleichgewicht (vgl. Abschnitt 3.3.) vor. Da aber der Zerfall von CO_2S^{2-} ^[40] und CS_3^{2-} ^[42] sowie wahrscheinlich auch von $\text{CS}_2\text{Se}^{2-}$ ^[18] über die Hydrogenanionen HCX_3^- verläuft, ist es nicht verwunderlich, daß bisher von keinem dieser Ionen Salze gewonnen werden konnten.

Nur Hydrogencarbonate sind seit langem bekannt, bei denen aber auch keine freien HCO_3^- -Gruppen, sondern durch Wasserstoffbrücken zusammengehaltene unendliche Ketten^[43] oder Dimere^[44] vorliegen; die Stabilität derartiger Salze ist also primär durch die starke $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Brückenbindung bedingt. Nicht mehr durch Wasserstoffbrücken verbundene HCO_3^- -Gruppen im kristallinen Zustand bilden sich beim Erhitzen von Hydrogencarbonatproben in Alkalihalogenidpreßlingen auf 480°C ^[45]; beim Abschrecken auf Raumtemperatur bleiben sie erhalten und lassen sich

[41] Reaktion von CS_2 mit OH^- : E. Treiber, W. Lang u. E. Mader, *Holzforchung* 8, 97 (1954), hier Zusammenstellung der älteren Literatur; B. Philipp, *Faserforsch. u. Textiltechn.* 6, 433, 509 (1965); M. Wronski, *Zeszyty naukowe Uniw. Łódzkiego, Ser. II* 2, 107 (1956); *Faserforsch. u. Textiltechn.* 7, 175 (1956); 8, 32 (1957); *Roczniki Chem. (Ann. Soc. chim. Polonorum)* 32, 849 (1958); *Z. physik. Chem. (Leipzig)* 211, 118 (1959); H. Schmiedeknecht u. W. Claus, *Faserforsch. u. Textiltechn.* 14, 386 (1963); S. G. Hovenkamp, *J. Polymer Sci., Part C* 2, 341 (1963); *Faserforsch. u. Textiltechn.* 17, 100, 139 (1966); vgl. auch [5]; B. Philipp u. H. Dautzenberg, *Mber. dtsh. Akad. Wiss. Berlin* 6, 148 (1964); *Faserforsch. u. Textiltechn.* 17, 1 (1966).

[42] G. Gattow u. B. Krebs, *Z. anorg. allg. Chem.* 323, 13 (1963); S. G. Hovenkamp, *Faserforsch. u. Textiltechn.* 17, 305, 370, 400 (1966); J. R. Mickelsen u. T. H. Norris, *Inorg. Chem.* 5, 917 (1966); vgl. auch [5].

[43] R. L. Sass u. R. F. Scheuermann, *Acta crystallogr.* 15, 77 (1962); R. Brooks u. T. C. Alcock, *Nature (London)* 166, 435 (1950).

[44] C. J. Brown, H. S. Peiser u. A. Turner-Jones, *Acta crystallogr.* 2, 167 (1949); G. E. Bacon u. N. A. Curry, *ibid.* 9, 82 (1956); I. Nitta, Y. Tomiie u. C. H. Koo, *ibid.* 5, 292 (1952); P. Herpin u. P. Meriel, *J. Physique* 25, 484 (1964); B. Pedersen, *Acta crystallogr. B* 24, 478 (1968).

[45] D. L. Bernitt, K. O. Hartman u. I. C. Hisatsune, *J. chem. Physics* 42, 3553 (1965).

durch ihr IR-Spektrum nachweisen, das alle neun Grundschrwingungen des HCO_3^- -Ions zeigt. Eine Kraftkonstanten-Bestimmung ergab f#r die Valenzkraftkonstante f_r 9,12 mdyn/Å^[45], f#r den Siebertschen Bindungsgrad N 1,53^[33] und f#r die L#nge $r_{\text{spektr.}}$ der beiden freien C–O-Bindungen 1,27 Å^[38].

3.3. S#uren

In stark alkalischer w#ssriger L#sung und Stickstoffatmosph#re sind die Anionen der Tabelle 1 alle leidlich stabil, w#hrend sie in saurer L#sung schnell teils #ber die undissoziierte S#ure teils #ber das Hydrogenanion zerfallen, z. B.:



(5) ist eine sehr schnelle Reaktion, die wegen ihrer praktischen Bedeutung ebenso wie die langsame Gegenreaktion der CO_2 -Hydratisierung aufs genaueste untersucht worden ist^[46]. Die ebenfalls sehr schnellen Reaktionen (6) und (7) sind noch nicht in saurer L#sung verfolgt worden^[40, 41]. Der schnelle Verlauf der Reaktionen (5) bis (7) schlie#t eine Gewinnung dieser S#uren aus w#ssriger Phase von vornherein aus.

Gleiches gilt f#r H_2CSe_3 , das in 10^{-3} M L#sung bei 0 °C zwar noch eine Halbwertszeit von 15 sec aufweist und damit Leitf#higkeitsmessungen gestattete, in konzentrierteren L#sungen aber sehr schnell unter Bildung noch nicht n#her untersuchter C–Se-Polymerisate zerf#llt [Reaktion (10)]^[17, 47]. Eine Gewinnung aus w#ssriger L#sung scheidet deshalb auch f#r H_2CSe_3 aus. H_2CS_3 ^[42] und $\text{H}_2\text{CS}_2\text{Se}$ ^[18] zerfallen dagegen #ber ihre Hydrogenanionen und sind deshalb in stark saurer, nicht allzu verd#nnter L#sung immerhin so stabil, da# in Verbindung mit ihrer geringen Wasserl#slichkeit eine Abscheidung der freien S#uren aus w#ssrigen L#sungen ihrer Salze gelingt.

Die umfangreichen Messungen an w#ssrigen L#sungen von Salzen und freien S#uren haben zu den Werten der Tabelle 4 f#r die Konstanten der elektrolytischen Dissoziation gef#hrt; zum Vergleich wurden die Konstanten der Perthiokohlens#ure H_2CS_4 ^[49] aufgenommen.

[46] D. M. Kern, J. chem. Educat. 37, 14 (1960): umfassende Darstellung der Reaktionen zwischen CO_2 , H_2O , H_2CO_3 , HCO_3^- und CO_3^{2-} ; vgl. auch [66].

[47] G. Gattow u. M. Dr#ger, Z. anorg. allg. Chem. 349, 202 (1967).

[48] K. F. Wissbrun, D. M. French u. A. Patterson, J. physic. Chem. 58, 693 (1954); H. S. Harned u. S. R. Scholes, J. Amer. chem. Soc. 63, 1706 (1941).

[49] G. Gattow u. J. Wortmann, Z. anorg. allg. Chem. 345, 137, 172 (1966).

Tabelle 4. Dissoziationskonstanten K_1 bei 0 °C und K_2 bei 25 °C.

	H_2CO_3 [48]	H_2CS_3 [42]	H_2CSe_3 [47]	$\text{H}_2\text{CS}_2\text{Se}$ [18]	H_2CS_4 [49]
K_1	$1,55 \cdot 10^{-4}$	1,2 [a]	$6,9 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$ [b]
K_2	$4,69 \cdot 10^{-11}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$ [a]	$6,9 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$	$5,75 \cdot 10^{-8}$

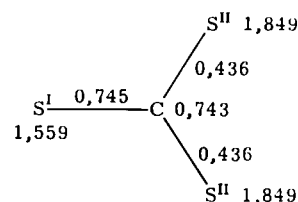
[a] Wert f#r 20 °C. [b] Wert f#r 2 °C.

Freies H_2CS_3 bildet sich bei Umsetzung einer BaCS_3 -Suspension in Wasser mit Salzs#ure bei 0 °C als rotes #l, das sich ohne wesentliche Zersetzung von der w#ssrigen Phase abtrennen, trocknen und bei –78 °C aufbewahren l#sst^[50]. Von der bei –26,9 °C erstarrenden Substanz konnten viele physikalische und thermodynamische Konstanten bestimmt werden^[50, 51]. Eine R#ntgenstrukturanalyse^[52] bei –100 °C zeigte, da# festes H_2CS_3 in Form isolierter Molek#le vorliegt, die #ber Wasserstoffbr#cken zu einander umschlingenden Doppelspiralen mit abwechselndem Rechts-Links-Drehsinn verbunden sind. Die CS_3 -Gruppe ist planar, die unterschiedlichen C–S-Abst#nde sind in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5. C–S-Abst#nde in festem H_2CS_3 bei –100 °C [52].

C=S	S als H-Br#ckenacceptor	1,69–1,70 Å
C–S–H	S als H-Br#ckendonor	1,75–1,77 Å
C–S–H	S nicht durch H-Br#cke gebunden	1,71–1,73 Å

Die in festem und fl#ssigem H_2CS_3 vorliegenden Wasserstoffbr#cken werden im IR-Spektrum^[50, 53] durch eine S–H-Valenzschwingungsbande bei ca. 2500 cm^{-1} angezeigt, die beim #bergang zu verd#nnten L#sungen von H_2CS_3 in CCl_4 und damit verbundener Aufl#sung der H-Br#cken durch eine scharfe aufgespaltene Bande bei 2550 cm^{-1} ersetzt wird. Auch die #brigen IR-Banden lie#en sich den Grundschrwingungen des $\text{SC}(\text{SH})_2$ -Molek#ls zuordnen^[54]. F#r das CS_3 -Ger#st der S#ure ergaben HMO-Rechnungen^[54, 55] die in Schema 2 aufgef#hrten Werte der π -Elektronendichte und π -Bindungsordnung.



Schema 2.

Die Bedeutung von H_2CS_3 als pr#paratives Reagens ist gering. Au#er der Umsetzung mit Oxalylchlorid zu 4,5-Dioxo-2-thioxo-1,3-dithiolan^[56], der Reaktion mit Chlorsulfanen

[50] G. Gattow u. B. Krebs, Z. anorg. allg. Chem. 321, 143 (1963).

[51] G. Gattow u. B. Krebs, Z. anorg. allg. Chem. 322, 113 (1963).

[52] B. Krebs u. G. Gattow, Naturwissenschaften 51, 554 (1964); Z. anorg. allg. Chem. 340, 294 (1965).

[53] P. A. Tice u. D. B. Powell, Spectrochim. Acta 21, 835 (1965).

[54] A. M#ller, B. Krebs u. G. Gattow, Z. anorg. allg. Chem. 349, 74 (1967).

[55] J. Fabian, A. Mehlborn, A. Bormann u. R. Mayer, Wiss. Z. Techn. Univ. Dresden 14, 285 (1965).

[56] B. Krebs u. G. Gattow, Angew. Chem. 75, 978 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 618 (1963); A. M#ller, B. Krebs u. R. Ahlrichs, Z. Naturforsch. 21b, 389 (1966).

S_xCl_2 zu $(CS_{3+x})_n$ (n ca. 10, $x = 1$ bis 6)^[57] und der Oxidation durch Brom bei $-30^\circ C$ zu $(CS_3)_n$ ^[58] (n ca. 9) sind bisher keine Reaktionen unter Erhaltung der CS_3 -Gruppierung bekannt. In allen anderen Fällen entstehen Produkte, die auch aus analogen Reaktionen mit H_2S erhältlich sind^[62]. H_2CS_3 ist manchmal allerdings reaktiver^[59]. Schwermetalltrithiocarbonate lassen sich bequem in reiner Form durch Umsetzung der Acetate mit H_2CS_3 in Dimethylsulfoxid gewinnen^[14].

Freies H_2CS_2Se kann wie H_2CS_3 durch Umsetzung einer Suspension des Bariumsalzes in Wasser mit Salzsäure als blaustichig-rotes Öl gewonnen werden^[18], das sich wegen schneller Zersetzung nicht als reine Substanz, sondern nur nach Aufnahme in eine stabilisierende organische Phase abtrennen läßt. In dieser ist es nach Trocknung bei tiefer Temperatur beständig. H_2CS_2Se liegt wahrscheinlich in der asymmetrischen Form (1) vor, da sich bei seiner Zersetzung stets nur H_2Se und CS_2 nachweisen lassen und bei der Methylierung von CS_2Se^{2-} der asymmetrische Dimethylester (2)^[64] entsteht.



Die übrigen Trichalkogenokohlensäuren sind dagegen nur in nichtwäßriger Lösung, d.h. ausgehend von den wasserfreien Salzen, darstellbar, so daß H_2CO_2S und H_2COS_2 , deren Anionen nur in wäßriger Lösung bekannt sind, noch nicht gewonnen werden konnten.

Freie Kohlensäure bildet sich als Dimethyläther-Monoaddukt $H_2CO_3 \cdot O(CH_3)_2$ bei der Umsetzung von trockenem Na_2CO_3 mit HCl in Dimethyläther bei $-35^\circ C$; überschüssiger Dimethyläther wird bei $-80^\circ C$ im Vakuum abgesaugt^[65, 66]. Das weiße kristalline Addukt schmilzt bei $-47^\circ C$ unter Polymerisation und zersetzt sich oberhalb $-26^\circ C$ zu H_2O , CO_2 und $O(CH_3)_2$. 1H -NMR-Untersuchungen zeigten, daß $C-O-H$ -Protonen vorliegen^[66]. Dampfdruckmessungen ermöglichten die Bestimmung einiger thermodynamischer Daten^[65-67]. Ein früher beschriebenes Mono-

addukt des Diäthyläthers^[68] konnte von anderer Seite^[66] nicht eindeutig bestätigt werden. Die Versuchsbeschreibung^[68] läßt das Vorliegen einer Additionsverbindung wechselnder Zusammensetzung^[69] vermuten.

Entsprechende Umsetzungen einer $BaCSe_3$ -Suspension in Diäthyläther mit HCl bei $-30^\circ C$ führen zur Bildung eines dunkelroten hochviskosen Öls, das sich oberhalb $-10^\circ C$ sehr schnell zersetzt^[17]. Die geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ließ eine Abtrennung des H_2CSe_3 von gleichzeitig gebildetem $BaCl_2$ bisher nicht zu.

4. Monoalkylierte Trichalkogenokohlensäuren

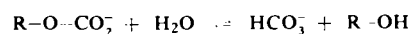
Tabelle 6 gibt eine Übersicht über die Monoalkyltrichalkogenokohlensäuren und -carbonate. Die Alkylgruppe kann an unterschiedliche Chalkogenatome gebunden sein. Am besten untersucht sind jeweils die Äthylverbindungen.

Tabelle 6. Monoalkyltrichalkogenokohlensäuren und -carbonate, Existenz eingeklammerter Verbindungen noch zweifelhaft (Beispiele für R : C_2H_5 , CH_3).

Anionen	Säuren
CO_2-OR^-	$[CO(OH)-OR]$
$COS-OR^-$	—
$[CO_2 \cdot SR^-]$	$[CO(OH)-SR]$
CS_2-OR^-	$CS(SH)-OR$
$COS-SR^-$	—
CS_2-SR^-	$CS(SH)-SR$
—	$[CO(SeH)-OR]$
$CSSe-OR^-$	$[CS(SeH)-OR]$
CSe_2-OR^-	

4.1. Anionen

Monoalkyltrichalkogenocarbonate werden allgemein durch Umsetzung von CO_2 , COS , CS_2 , $CSSe$ und CSe_2 mit Alkoholen oder Thiolaten dargestellt^[11]; Reaktionen mit Selenolaten oder Tellurolaten sind noch nicht versucht worden. Ferner können auch Umesterungen und partielle Verseifungen von Dialkylverbindungen zur Synthese herangezogen werden. In wäßrigen Lösungen von Alkylcarbonaten besteht das Gleichgewicht



Bei $0^\circ C$ beträgt die Gleichgewichtskonstante für die Methylverbindung $K = 12$, für die Äthylverbindung $K = 23$ ^[70]. Salze können deshalb nur in alkoholischen

[57] M. Schmidt, Angew. Chem. 73, 394 (1961).

[58] B. Krebs u. G. Gattow, Z. anorg. allg. Chem. 338, 225 (1965). Durch Umsetzung von Na_2CS_3 oder Na_2S mit Thiophosgen konnte außerdem polymeres $(CS_{2,5})_n$ mit n ca. 8–9 hergestellt werden.

[59] Vgl. die Bildung von dimerem und polymerem Thiomalonsäureanhydrid bei der Umsetzung mit Malonylchlorid [60] und die Reaktion mit dimeren Thiophosgen zu 4,4-Dichlor-1,3-dithia-2-cyclobutanthion [61], das mit Na_2S , Thiole oder Aminen Derivate der Ditrithiokohlensäure bildet [61].

[60] B. Krebs u. G. Gattow, Angew. Chem. 78, 210 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 250 (1966).

[61] J. Wortmann, G. Kiel u. G. Gattow, Z. Naturforsch., im Druck.

[62] Thiobernsteinsäureanhydrid [63], sehr reines Al_2S_3 [63], Thiophthalsäureanhydrid [61], Chlorthiolessigsäure [61], Thioterephthalsäure [61], Thiolisophthalsäure [61].

[63] B. Krebs u. G. Gattow, Angew. Chem. 77, 1086 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1090 (1965).

[64] M. Dräger u. G. Gattow, noch unveröffentlicht.

[65] G. Gattow u. U. Gerwarth, Angew. Chem. 77, 132 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 149 (1965).

[66] G. Gattow u. U. Gerwarth, Z. anorg. allg. Chem. 357, 78 (1968).

[67] Berechnung thermodynamischer Funktionen für den idealen Gaszustand aus angenommenen Molekülparametern: A. A. Antonov u. P. G. Maslov, Russ. J. inorg. Chem. (engl. Übers. von Z. neorg. Chim.) 38, 318 (1964).

[68] A. G. Galinos u. A. A. Carotti, J. Amer. chem. Soc. 83, 752 (1961).

[69] W. Hempel u. J. Seidel, Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 2997 (1898).

[70] C. Faurholt, Z. physik. Chem. 126, 72, 85, 211, 227 (1927); C. Faurholt u. I. C. Jespersen, ibid. 165, 79 (1933); C. Faurholt, K. Noiesen u. F. Rath, Dansk. Tidskr. Farmaci 11, 267 (1937); C. Faurholt u. K. P. Hansen, ibid. 16, 73 (1942); C. Faurholt u. J. C. Gjaldbaek, ibid. 17, 213 (1943); 19, 255 (1945); V. Lund, J. C. Gjaldbaek u. C. Faurholt, ibid. 21, 243 (1947); H. Soling u. C. Faurholt, ibid. 25, 89 (1951).

Lösungen gewonnen werden. Im sauren und im alkalischen Medium liegt das Gleichgewicht stark auf der Seite der Zerfallsprodukte; es stellt sich in saurer Lösung sehr rasch, in alkalischer dagegen langsam ein^[70]. Während Erdalkali-alkylcarbonate einen hohen CO₂-Partialdruck haben, sind trockene Alkalisalze recht stabil^[70]. Alkylcarbonate werden als Carboxylierungsmittel verwendet^[71, 72].

O-Alkylmonothiocarbonate entstehen beim Einleiten von COS in alkoholische Alkoholatlösungen^[1]; am bekanntesten ist Kalium-O-äthyl-monothiocarbonat (Benders Salz)^[73]. Der schnelle Zerfall in wäßriger Lösung verläuft über die freie O-Äthylmonothiohohlensäure. Infolgedessen nimmt die Zerfallsgeschwindigkeit oberhalb pH 9 ständig ab, während sie unterhalb pH 9 steil ansteigt^[3, 74]. Angaben zu den IR-Spektren der Alkylmonothiocarbonate finden sich in Tabelle 7^[75]. – S-Alkylmonothiocarbonate sind wesentlich instabiler und konnten bisher nur in Lösung erhalten werden. Sie entstehen aus Alkylcarbonaten durch Umesterung mit Thiolaten^[71].

O-Alkyldithiocarbonate, allgemein als Xanthogenate bekannt, sind die am besten untersuchte und technisch wichtigste Gruppe der Alkylchalkogenocarbonate. Sie bilden sich durch Umsetzung von CS₂ mit Alkoholen^[1, 76]. In wäßriger Lösung sind Xanthogenate von pH 7 bis 14 relativ stabil^[3], außerhalb dieses Bereiches zerfallen sie schnell^[77, 78]. Der Zerfall verläuft in saurem Medium^[77] über die freie Xanthogensäure zu Alkohol und CS₂ (vgl. Abschnitt 4.2.), in alkalischer Lösung^[78] über ein Dithiocarbonat zu Sulfid und Carbonat.

Kristallstrukturbestimmungen^[79] zeigten, daß die ionischen Alkalimetallxanthogenate aus isolierten Kationen und

Xanthogenatgruppen bestehen, während in den Xanthogenaten des Arsens und Antimons sowie der Übergangsmetalle Komplexmoleküle vorliegen, in denen der Xanthogenat-Schwefel planar-quadratisch um M^{II} bzw. verzerrt oktaedrisch um M^{III} angeordnet ist^[80]. In den ionischen Xanthogenaten sind beide C–S-Bindungen gleichwertig (C–S = 1,68 Å); in komplexen Xanthogenaten lassen sich eine kurze (1,56–1,65 Å) und eine lange (1,70–1,79 Å) C–S-Bindung unterscheiden. Der CS₂O-Teil ist in allen Xanthogenaten planar. Die Untersuchung des IR-Spektrums^[80, 81] (s. Tabelle 7) führte zu keiner eindeutigen Unterscheidung von C=S- und C–O–C-Schwingungen, da diese weitgehend miteinander koppeln. Im Elektronenanregungsspektrum liegen starke Absorptionsmaxima bei 301 und 226 nm vor^[82].

Tabelle 7. IR-Banden von Alkylchalkogenocarbonaten.

ν (cm ⁻¹)	COS–OR [75]	CS ₂ –OR [80, 81]	COS–SR [84]	CS ₂ –SR [81]	CSe ₂ –C [88]
ν_{CO}	1570–1580		1560		
ν_{CS}	1025–1040	1020–1070	950–960	1000–1050	
ν_{CSe}					940–950
ν_{COC}	1090–1120	1100–1280			

Auch bei den Dithiocarbonaten sind die S-Alkylverbindungen wesentlich instabiler als die O-Alkylverbindungen. Sie bilden sich bei vorsichtiger Verseifung von O,S-Dialkyldithiocarbonaten mit tert.-Aminen in organischen Lösungsmitteln unterhalb Zimmertemperatur^[83] und zerfallen in wäßrigem Medium in COS und Alkylthiol.

Die Alkyltrithiocarbonate, die durch Umsetzung von Alkylthiolaten mit CS₂ erhalten werden^[1], bilden selbst in wäßriger Lösung relativ stabile Salze^[81, 82].

An selenhaltigen Alkylcarbonaten sind die den Xanthogenaten entsprechenden Verbindungen O-Alkylthioselenocarbonat^[85] und O-Alkyldiselenocarbonat.

Kristallphysik, Kristallchem. 118, 378 (1963); As-Äthyl-: G. Carrai u. G. Gottardi, *ibid.* 113, 373 (1960); Sb-Äthyl-: G. Gottardi, *ibid.* 115, 451 (1961); Ni-Äthyl-: M. Franzini, *ibid.* 118, 393 (1963); Mo-Äthyl- (zweikernig): A. B. Blake, F. A. Cotton u. J. S. Wood, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 3024 (1964); Cd-n-Butyl-: H. M. Rietveld u. E. N. Maslen, *Acta crystallogr.* 18, 429 (1965); Zn-Äthyl-: T. Ikeda u. H. Hagihara, *ibid.* 21, 919 (1966); Pb-Äthyl-: H. Hagihara u. S. Yamashita, *ibid.* 21, 350 (1966); Pb-n-Butyl-: H. Hagihara u. Y. Watanabe, *ibid.* B 24, 960 (1968); Te-Äthyl-: S. Husebye, *Acta chem. scand.* 21, 42 (1967).

[80] Darstellung und IR-Spektrum von komplexen Übergangsmetall-Xanthogenaten: G. W. Watt u. B. J. McCormick, *J. inorg. nuclear Chem.* 27, 898 (1965); Spectrochim. Acta 21, 753 (1965); U. Agarwala, Lakshmi u. P. B. Rao, *Inorg. chim. Acta* 2, 337 (1968). Zur Stärke des Ligandenfeldes vgl. die NMR-Messungen an ⁵⁹Co-Komplexen: C. R. Kanekar, M. M. Dhingra, V. R. Marathe u. R. Nagarajan, *J. chem. Physics* 46, 2009 (1967).

[81] Überblick über IR-Spektren von Xanthogenaten, Alkyltrithiocarbonaten und Dithiocarbamaten: M. L. Shankaranarayana u. C. C. Patel, *Spectrochim. Acta* 21, 95 (1965); D. Coucouvanis u. J. P. Fackler jr., *Inorg. Chem.* 6, 2047 (1967).

[82] Überblick über UV-Spektren von Xanthogenaten, Alkyltrithiocarbonaten und Dithiocarbamaten: M. L. Shankaranarayana u. C. C. Patel, *Acta chem. scand.* 19, 1113 (1965).

[83] H. Yoshida u. S. Inokawa, *J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. (Nippon Kagaku Zasshi)* 86, 950 (1965); H. Yoshida, S. Inokawa u. T. Ogata, *ibid.* 86, 1179 (1965); 87, 1209, 1212 (1966); *Bull. chem. Soc. Japan* 39, 411 (1966).

[84] Gemessen am Tetramethylammonium-S-methyldithiocarbonat. Für die Substanz danken wir H. Yoshida, Hamamatsu.

[85] A. Stock u. E. Willfroth, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 47, 144 (1914).

[71] J. I. Jones, *Chem. and Ind.* 1958, 228.

[72] M. Stiles, *Ann. New York Acad. Sci.* 88, 332 (1960); K. Winterfeld u. H. Buschbeck, *Arch. Pharmaz.* 294, 468 (1961); R. F. Ruthruff, *US-Pat.* 3038006 (5. Juni 1962); *US-Pat.* 3102906 (30. Sept. 1963); G. D. Buckley, *Brit. Pat.* 940371 (30. Okt. 1963), ICI; H. L. Finkbeiner u. G. W. Wagner, *J. org. Chemistry* 28, 216 (1963); H. L. Finkbeiner, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 4588 (1965). Zur Bildung von Hochpolymeren aus ungesättigten Monoalkylcarbonaten vgl. F. Pochetti, *Rass. chim.* 11, 232 (1965).

[73] C. Bender, *Liebigs Ann. Chem.* 148, 137 (1868); zur Geschwindigkeit der Reaktion COS-Äthanol vgl. B. Philipp u. H. Dautzenberg, *Z. physik. Chem. (Leipzig)* 231, 270 (1966).

[74] M. Wronski, *Faserforsch. u. Textiltechn.* 10, 46 (1959).

[75] F. G. Pearson u. R. B. Stasiak, *Appl. Spectroscopy* 12, 116 (1958).

[76] Zur Bildungsreaktion vgl. M. Wronski, *Roczniki Chem. (Ann. Soc. chim. Polonorum)* 33, 1061 (1959); *Z. physik. Chem. (Leipzig)* 211, 113 (1959) sowie [5].

[77] Xanthogenatzerfall in saurem Medium: H. v. Halban u. W. Hecht, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* 24, 65 (1918); C. V. King u. E. Dublon, *J. Amer. chem. Soc.* 54, 2177 (1932); A. Chatenever u. C. V. King, *ibid.* 71, 3587 (1949); A. C. Cranendonc, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 70, 431 (1951); I. Iwasaki u. S. R. B. Cooke, *Mining Engng.* 9, 1267 (1957); *J. Amer. chem. Soc.* 80, 285 (1958); *J. phys. Chem.* 63, 1321 (1959); 68, 2031 (1964); E. Klein, J. K. Bosarge u. I. Normann, *ibid.* 64, 1666 (1960); R. Zahradnik, *Z. physik. Chem. (Leipzig)* 213, 318 (1960); B. Toernell, *Svensk Papperstidn.* 69, 658, 695 (1966); V. Hejl u. F. Pechar, *Chem. Zvesti* 21, 261 (1967) sowie [3].

[78] Xanthogenatzerfall in alkalischem Medium: M. Wronski, *Zeszyty naukowe Uniw. Łódzkiego, Ser. II* 3, 177 (1957); *Z. physik. Chem. (Leipzig)* 211, 113 (1959); H. J. Bär, H. Dautzenberg u. B. Philipp, *Z. physik. Chem. (Leipzig)* 237, 145 (1968) sowie [3].

[79] Kristallstrukturbestimmungen von Xanthogenaten: K-Äthyl-: F. Mazzi u. C. Tadini, *Z. Kristallogr. Kristallgeometr.*,

nat^[86] durch Reaktion von Alkoholaten mit CS₂ bzw. CSe₂ in Form ihrer Alkalisalze als nur unter Stickstoff, Lichtausschluß und Kühlung beständige gelbe Kristalle dargestellt worden. Bei Umsetzung von CSe₂ mit Cellulose entsteht in heftiger Reaktion primär Selenocellulosexanthogenat; der schnellen Bildung folgt ebenso schneller Zerfall^[87].

4.2. Säuren

Von den Alkyltrichalkogenokohlensäuren lassen sich die Xanthogensäuren^[89] und die Trithiokohlensäuren^[90] aus den wäßrigen Lösungen ihrer Salze mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure als ölige Flüssigkeiten oder auch in kristalliner Form ausfällen und ohne Schwierigkeit abtrennen. Die Zerfallsgeschwindigkeit der übrigen Alkylchalkogenocarbonate ist dagegen in saurem Medium so groß, daß die freien Säuren nicht aus wäßriger Lösung gewonnen werden können.

Bei den durch Eindestillieren von flüssigem CO₂ in Alkohole bei -50 °C unter Druck entstehenden Verbindungen der Bruttozusammensetzung eines Alkylesters der Kohlensäure^[69] (dargestellt wurden die Methyl-, Äthyl-, Propyl-, tert.-Butyl- und Amylverbindung) dürfte es sich wohl eher um Additionsverbindungen als um freie Alkylkohlensäuren handeln, da eine Umsetzung zwischen CO₂ und Alkohol unter den angegebenen Bedingungen sehr unwahrscheinlich ist. Ebenso dürfte die Bildung einer stabilen, festen S-Äthylthiokohlensäure durch Oxidation von Äthylthioacetylen mit 30% H₂O₂ in Eisessig unter Erhitzen^[91] wohl kaum zutreffen. O-Äthylselenokohlensäure soll bei Reaktion von Chlorameisensäure-äthylester mit Magnesiumhydrogensele-nidbromid in Form farbloser Nadeln vom Fp = 122–123 °C entstehen^[92].

Freie Selenoxanthogensäure bildet sich kurzzeitig beim Ansäuern der wäßrigen Lösung von Monoselenoxanthogenat als schnell unter Selenabscheidung zerfallendes Öl^[85].

Xanthogensäuren sind in völlig reinem Zustand oder in unpolaren Lösungsmitteln selbst bei 50 °C noch recht stabil^[89, 93]. Schon Spuren von polaren Stoffen bewirken dagegen Zersetzung zu CS₂ und Alkohol, welcher dann eine weitere autokatalytische Beschleunigung des Zerfalls hervorruft. Die umfangreichen Messungen der Zerfallskinetik^[77] haben gezeigt, daß der erste Schritt beim Zerfall der Säure die Bildung

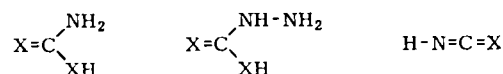
eines aktivierten Zwitterionenkomplexes ist. In stark saurer Lösung nimmt die Zerfallsgeschwindigkeit der Xanthogensäuren wieder ab, da diese dann in protonierter Form vorliegen. Die Dissoziationskonstante der Äthylxanthogensäure beträgt 0,023 bei 0 °C und 0,027 bei 25 °C^[77].

In reinen Xanthogensäuren und Alkyltrithiokohlensäuren bestehen intermolekulare Bindungen über Wasserstoffbrücken^[53]; diese spalten in Lösungen der Säuren auf.

Hochmolekulare Cellulosexanthogensäure entsteht primär bei der Reaktion von Cellulosexanthogenat mit Säuren in wäßriger Lösung^[94]. Der Zerfall kann durch Messung der UV-Absorption bei 270 nm verfolgt werden, die Dissoziationskonstante beträgt ca. 0,05.

5. Stickstoffhaltige Chalkogenokohlensäuren

An stickstoffhaltigen Chalkogenokohlensäuren sind Carbamidsäuren, Carbydrazidsäuren und Isocyan-säuren bekannt.



5.1. Chalkogenocarbamidsäuren

Chalkogenocarbamidsäuren werden ganz allgemein durch Umsetzung ihrer Salze, der Chalkogenocarbamate^[95], mit Säuren dargestellt. Am einfachsten lassen sich Ammoniumsalze bzw. Alkylammoniumsalze durch Reaktion von CO₂, COS, CS₂ oder CSe₂ mit Ammoniak bzw. Aminen gewinnen^[1, 86, 96–99]. Neben einigen IR^[81, 100]- und UV^[82, 101]-spektroskopischen Arbeiten sei besonders auf die zahlreichen Kristallstruk-

[94] H. Jost u. J. Ludwig, *Faserforsch. u. Textiltechn.* 17, 29, 194 (1966); 18, 274 (1967).

[95] Zur Nomenklatur vgl. W. Haas u. K. Irgolič, *Z. analyt. Chem.* 193, 248 (1963).

[96] Literaturübersicht über Salze von Carbamid-, Monothiocarbamid- und Dithiocarbamidsäuren: R. Zahradnik, *Chem. Techn.* 11, 546 (1959). Zur Kinetik der Bildungsreaktion vgl. M. M. Sharma, *Trans. Faraday Soc.* 61, 681 (1965); P. J. Kothari u. M. M. Sharma, *Chem. Engng. Sci.* 21, 391 (1966); B. Philipp u. H. Dautzenberg, *Faserforsch. u. Textiltechn.* 19, 23 (1968).

[97] Übersicht über Carbamidsäureester: P. Adams u. F. A. Baron, *Chem. Reviews* 65, 567 (1965).

[98] Diselenocarbamate: D. Barnard u. D. T. Woodbridge, *J. chem. Soc. (London)* 1961, 2922; G. M. C. Higgins u. B. Saville, *ibid.* 1963, 2812; K. A. Jensen u. V. Krishnan, *Acta chem. scand.* 21, 2904 (1967); B. Lorenz u. E. Hoyer, *Z. Chem.* 8, 230 (1968); C. Furlani, E. Cervone u. F. Diomedei Camassei, *Inorg. Chem.* 7, 265 (1968); vgl. auch [86].

[99] G. D. Thorn u. R. A. Ludwig: *The Dithiocarbamates and Related Compounds*. Elsevier, Amsterdam 1962. Zur Verwendung von Chalkogenocarbamaten als Herbizide, Fungizide und Insektizide vgl. G. Scheurer, *Fortsch. chem. Forsch.* 9, 254 (1967).

[100] R. A. Nyquist u. W. J. Potts, *Spectrochim. Acta* 17, 679 (1961); D. L. Frasco, *J. chem. Physics* 41, 2134 (1964); K. Nakamoto, J. Fujita, R. Condrate u. Y. Morimoto, *ibid.* 39, 423 (1963) sowie [88].

[101] E. Svatek, R. Zahradnik u. A. Kjaer, *Acta chem. scand.* 13, 442 (1959); M. J. Janssen, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 79, 454, 1066 (1960).

[86] A. Rosenbaum, H. Kirchberg u. E. Leibnitz, *J. prakt. Chem.* (4) 19, 1 (1963); A. Rosenbaum, *ibid.* 37, 200 (1968); *Bergakademie, Freiburger Forschungsh. Ausg. A* 328, 59 (1964).

[87] E. Treiber u. J. Rehnström, *Papier* 12, 274 (1958).

[88] K. A. Jensen, J. B. Carlsen, A. Holm u. P. H. Nielsen, *Acta chem. scand.* 17, 550 (1963).

[89] Xanthogensäuren: Methyl-: [53]; Äthyl-: H. v. Halban u. A. Kirsch, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 45, 2418 (1912); Z. physik. Chem. 82, 325 (1913); n-Propyl-: S. Scala, *Gazz. chim. ital.* 17, 79 (1887); Isoamyl-: O. L. Erdmann, *J. prakt. Chem.* (1) 31, 4 (1844); Allyl-: B. Oddo u. G. del Rosso, *Gazz. chim. ital.* 39, 15 (1909); Benzyl-: [77].

[90] Alkyltrithiokohlensäuren: Methyl-: [53]; Äthyl-: B. Holmberg, *J. prakt. Chem.* (2) 73, 239 (1906); p-Chlorbenzyl- und p-Brombenzyl-: H. v. Halban, A. Mackert u. W. Ott, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* 29, 445 (1923).

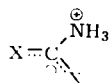
[91] R. Adams u. A. Ferretti, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 4927 (1959).

[92] Q. Mingoia, *Gazz. chim. ital.* 58, 670 (1928).

[93] G. M. Lewis, *Dissertation*, New York University, 1947.

turbestimmungen der verschiedensten Dithiocarbamatkomplexe hingewiesen^[102]. In diesen sind im Gegensatz zu Xanthogenatkomplexen die beiden C–S-Bindungen meist mit guter Näherung gleichwertig (C–S = 1,68–1,71 Å).

Diese Tendenz zur Bildung gleichwertiger C–Chalkogen-Bindungen in Form eines Zwitterions



findet sich auch bei den freien Säuren. Wie umfangreiche Zerfallsmessungen in wäßrigen Dithiocarbamatlösungen aber zeigten^[103], geht deren Zerfall primär gerade von einer derartigen Zwitterionenform aus, so daß mit zunehmender *N*-Alkylierung und damit verbundener Zunahme der Basizität der Amidgruppe die Zerfallsgeschwindigkeit der Chalkogenocarbamidsäuren stark ansteigt, während Carboxy- oder Phenylgruppen am Amid-Stickstoff die freien Säuren stabilisieren. Außer der unsubstituierten Dithiocarbamidsäure^[104] sind deshalb auch nur derartige stabilisierte Chalkogenocarbamidsäuren – *N*-(2-Acetyl-2-äthoxycarbonyl-thioacetyl)-, *N*-[2,2-Bis(äthoxycarbonyl)thioacetyl]-, *N*-(2,2-Diacetyl-thioacetyl)- und *N*-(2-Äthoxycarbonyl-2-cyan-thioacetyl)-carbaminsäure^[105] sowie *N,N*-Diphenyl-^[106], *N*-Cyan-^[107] und *N*-Thiocarbamoyldithiocarbaminsäure^[108] – bekannt^[109].

[102] Neuere Kristallstrukturbestimmungen von Dithiocarbamat: K. A. Fraser u. M. M. Harding, Acta crystallogr. 22, 75 (1967); R. Bally, ibid. 23, 295 (1967); G. F. Gasparri, M. Nardelli u. A. Villa, ibid. 23, 384 (1967); G. Peyronel u. A. Pignedoli, ibid. 23, 398 (1967); M. Colapietro, A. Domenicano, L. Scaramuzza, A. Vaciago u. L. Zambonelli, Chem. Commun. 1967, 583; M. Colapietro, A. Domenicano, L. Scaramuzza u. A. Vaciago, ibid. 1968, 302; K. Bowman u. Z. Dori, ibid. 1968, 636; A. Domenicano, L. Torelli, A. Vaciago u. L. Zambonelli, J. chem. Soc. (London) A 1968, 1351; P. T. Beurskens, H. J. A. Blaauw, J. A. Cras u. J. J. Steggerda, Inorg. Chem. 7, 805 (1968); P. T. Beurskens, J. A. Cras u. J. J. Steggerda, ibid. 7, 810 (1968).

[103] P. Zuman u. R. Zahradnik, Z. physik. Chem. (Leipzig) 208, 135 (1957); R. Zahradnik u. P. Zuman, Chem. Listy 52, 231 (1958); Collect. czechoslov. chem. Commun. 24, 1132 (1959); B. Philipp, H. Dautzenberg u. H. Lang, Faserforsch. u. Textiltech. 19, 325 (1968).

[104] G. Gattow u. V. Hahnkamm, Angew. Chem. 78, 334 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 316 (1966); Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[105] T. N. Ghosh u. P. C. Guha, J. Indian Inst. Sci., A 16, 103 (1933).

[106] D. Craig, A. E. Juve, W. L. Davidson, W. L. Semon u. D. C. Hay, J. Polymer Sci. 8, 321 (1952).

[107] A. Hantzsch u. M. Wolvekamp, Liebigs Ann. Chem. 331, 265 (1904); F. B. Johnson, A. J. Hill u. B. H. Bailey, J. Amer. chem. Soc. 37, 2406 (1915). Zur Komplexbildungstendenz und der präparativen Verwendbarkeit des Anions der *N*-Cyandithiocarbaminsäure vgl. [19]; F. A. Cotton u. J. A. McCleverty, Inorg. Chem. 6, 229 (1967); R. J. Timmons u. L. S. Wittenbrook, J. org. Chemistry 32, 1566 (1967); J. J. D'Amico u. R. H. Campbell, ibid. 32, 2567 (1967); K. A. Jensen u. L. Henriksen, Acta chem. scand. 22, 1107 (1968); F. A. Cotton u. C. B. Harris, Inorg. Chem. 7, 2140 (1968). S-Anlagerung führt zu Dimer-capto-1,2,4-thiadiazol: E. Söderbäck, Acta chem. scand. 17, 362 (1963).

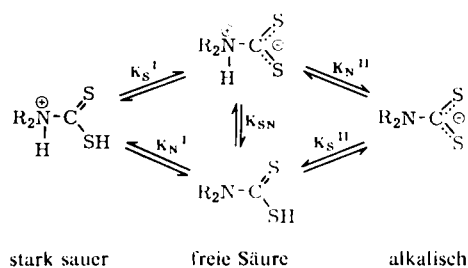
[108] Trithioallophansäure: [107]; A. Rosenheim, R. Levy u. H. Grünbaum, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 2923 (1909).

[109] LCAO-MO-Berechnung einer freien Carbaminsäure: E. L. Wagner, J. physic. Chem. 63, 1404 (1959).

Dithiocarbaminsäure selbst entsteht durch Eintropfen von konzentrierter Salzsäure bei 0 °C in eine wäßrige Lösung ihres Ammoniumsalzes in Form farbloser Nadeln^[104], die unterhalb 0 °C stabil sind, bei höherer Temperatur aber schnell zu CS₂ und Ammoniumdithiocarbamat^[110] zerfallen; der Schmelzpunkt liegt beica. 35 °C. Auch unsubstituierte Dithiocarbaminsäure ist gemäß ihrem IR-Spektrum^[104] im kristallinen Zustand aus nichtionisierten Säuremolekülen aufgebaut, von denen je zwei durch starke S–H···N-Brücken zu einem Doppelmolekül zusammengefaßt sind; die Doppelmoleküle sind untereinander durch schwächere S–H···S-Brücken verbunden. Innerhalb dieses Doppelmoleküls wird der Zerfall der Säure durch Übergang des Brückenprotons vom Schwefel zum Stickstoff eingeleitet, worauf dann das Acceptor-molekül in CS₂ und NH₄⁺ gespalten wird.

Im krassen Gegensatz zu allen anderen bisherigen Erfahrungen mit Carbaminsäuren und Dithiocarbaminsäuren steht die kürzlich beschriebene Darstellung der flüssigen Verbindungen^[111] *N*-β-Hydroxyäthylcarbaminsäure (bis 120 °C völlig stabil) und *N,N*-Dimethylcarbaminsäure (bei 60 bis 61 °C unersetzt destillierbar), die beide als Zwitterion vorliegen sollen. Zur Strukturaufklärung wurden keine spektroskopischen Methoden herangezogen.

In wäßrigen Dithiocarbamatlösungen liegen je nach pH-Bereich *S*-Anionen, freie Säuren in neutraler und Zwitterionenform oder *N*-protonierte Kationen vor. Schema 3 zeigt die Gleichgewichtsbeziehungen^[103].



Bei 20 °C wurde für Dithiocarbaminsäure eine Gleichgewichtskonstante K_2 von $1,13 \cdot 10^{-3}$ ^[104] bestimmt; für *N,N*-Diäthylthiocarbaminsäure betragen K_1 $1,6 \cdot 10^{-8}$ und K_2 $1,0 \cdot 10^{-8}$ (jeweils bei 20 °C)^[112]. Eine Zuordnung zur *S*- oder *N*-Dissoziation gelang noch nicht.

Ferner konnte eine selenhaltige Carbaminsäure – *N,N*-Dimethyldiselenocarbaminsäure^[98] – dargestellt werden. Obige von der Bildungstendenz eines Zwitterions mit gleichwertigen Kohlenstoff-Chalkogen-Bindungen ausgehende Stabilitätsüberlegungen gelten für diese Säure nicht. In die gleiche Richtung weisen die Ergebnisse einer Kristallstrukturbestimmung an Nickelbis(*N,N*-diäthylselenocarbamat)^[113], wonach im *N,N*-Diselenocarbamat zwei verschiedene C–Se-Abstände vorhanden sind (C–Se = 1,84 und

[110] Zur Polymorphie des Ammoniumdithiocarbamats vgl. V. Hahnkamm, G. Kiel u. G. Gattow, Naturwissenschaften 55, 80 (1968).

[111] P. F. Pascoe, Liebigs Ann. Chem. 705, 109 (1967); 708, 72 (1967).

[112] K. P. Soni u. A. M. Trivedi, J. Indian chem. Soc. 37, 349 (1960); K. P. Soni, A. M. Trivedi u. I. M. Bhatt, ibid. 43, 85 (1966).

[113] M. Bonamico u. G. Dessy, Chem. Commun. 1967, 1114.

1,97 Å^[114]). Die C–S-Abstände in der entsprechenden Dithioverbindung sind annähernd gleich (1,68 und 1,70 Å)^[115].

5.2. Chalkogenocarbhydrazidsäuren

Hydraziniumsalze von Chalkogenocarbhydrazidsäuren entstehen bei Umsetzung von Hydrazin mit CO₂^[116], COS^[117], CS₂^[118], CSSe^[119] oder CSe₂^[118, 120]. Neben den Hydraziniumsalzen kennt man einige Übergangsmetallkomplexe^[118, 121].

Die freien Carbhydrazidsäuren liegen wegen der stärkeren Basizität ihres β-Stickstoffs ausschließlich als β-protonierte Zwitterionen vor. Hierdurch wird einerseits die für die Einleitung des Zerfalls notwendige α-Protonierung stark behindert; andererseits ergibt sich im kristallinen Zustand ein erheblicher Gewinn an Gitterenergie. Carbhydrazidsäuren sind deshalb wesentlich stabiler als entsprechende Carbamidsäuren. Der Zwitterionencharakter ist IR-spektroskopisch eindeutig belegt^[118].

Carbhydrazidsäure entsteht über ein Hydraziniumsalz^[122] bei mehrtägigem Einleiten von CO₂ in Hydrazin als weißes Pulver^[116]. Dithiocarbhydrazidsäuren (*N,N*-Dimethyl-, *N,N*-Diäthyl-, *N,N*-Diisopropyl-, *N,N*-Pentamethylen-[*] und *N*-Phenyl-) und Diselenocarbhydrazidsäuren (*N,N*-Dimethyl- und *N*-Phenyl-) bilden sich als weiße bzw. orangerote Kristalle beim Eintropfen wäßriger Lösungen ihrer Salze in eine äquimolare Menge 6 *N* Salzsäure^[118a]. *N,N*-Diisopropylthioselenocarbhydrazidsäure entsteht aus *N*-Isothiocyanatdiisopropylamin und H₂Se (mit H₂Te nur Ditellurid)^[118b].

5.3. Chalkogenoisocyanensäuren

Anionen der Chalkogenoisocyanensäuren entstehen durch Anlagerung von O, S, Se oder Te an Cyanid^[1]. Salze von OCN[−], SCN[−] und SeCN[−]^[123] sind seit

langem bekannt; TeCN[−] konnte dagegen nur in geringer Konzentration in wäßriger Lösung durch sein UV-Spektrum nachgewiesen werden^[124]; sämtliche Versuche einer Darstellung in Substanz schlugen bisher fehl^[125].

Die einfache lineare Gestalt, die interessanten Bindungsverhältnisse und die ausgeprägte Komplexbildungstendenz der Chalkogenocyanate haben den Anstoß gegeben zu vielfachen Untersuchungen des Schwingungs-^[126] und Elektronen Anregungsspektrums^[124] sowie zu Kristallstrukturbestimmungen^[126] und theoretischen Berechnungen^[127, 128]. In den Metallkomplexen können X-Metall-, N-Metall- oder auch Metall-XCN-Metall-Bindungen mit einer XCN-Brücke vorliegen. Die Grundschwingungsfrequenzen der Anionen variieren dementsprechend stark^[126].

Von den freien Säuren kann Isocyansäure durch thermische Spaltung ihres Trimeren, der Cyanursäure, bei Rotglut^[129] oder beim Durchleiten von HCl-Gas durch trockenes NaNCO^[130] und jeweiliges Auffangen des entweichenden Gases bei −78 °C gewonnen werden; die nach der letztgenannten Methode gewonnene Säure ist weniger verunreinigt^[130]. In reiner Form ist sie eine farblose, leicht polymerisierende Flüssigkeit (Fp = −86 °C, Kp = 23,5 °C, unterhalb 150 °C Bildung von makromolekularem Cyamelid, oberhalb 150 °C Bildung von trimerer Cyanursäure^[129]), die nur bei −78 °C beständig ist und im festen Zustand in einer Hoch- und einer Tieftempera-

[123] Übersicht über Selenocyanate: A. M. Golub u. V. V. Skopenko, Usp. Chim. 34, 2098 (1965).

[124] E. Gussarski u. A. Treinin, J. phys. Chem. 69, 3176 (1965); M. A. Bennett, R. J. H. Clark u. A. D. J. Goodwin, Inorg. Chem. 6, 1625 (1967); H.-H. Schmidtke, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 71, 1138 (1967).

[125] Überblick über Darstellungsversuche: O. Foss, Acta chem. scand. 4, 1241 (1950); N. N. Greenwood, R. Little u. M. J. Sprague, J. chem. Soc. (London) 1964, 1292.

[126] P. C. H. Mitchell u. R. J. P. Williams, J. chem. Soc. (London) 1960, 1912 (Angabe der älteren Literatur über IR-Spektren und Kristallstrukturbestimmungen); Y. Y. Kharitonov, G. V. Tsintsadze u. M. A. Porai-Koshits, Doklady Akad. Nauk. SSSR 160, 1351 (1965); Z. neorg. Chim. 10, 792 (1965); A. Sabatini u. I. Bertini, Inorg. Chem. 4, 959 (1965); D. Forster u. D. M. L. Goodgame, ibid. 4, 715 (1965); J. L. Burmeister u. L. E. Williams, ibid. 5, 1113 (1966); R. J. H. Clark u. C. S. Williams, Spectrochim. Acta 22, 1081 (1966); M. Nardelli, G. F. Gasparri, G. G. Battistini u. P. Domiano, Acta crystallogr. 20, 349 (1966); M. Nardelli, G. F. Gasparri, A. Musatti u. A. Manfredotti, ibid. 20, 910 (1966); D. Forster u. W. de W. Horrocks jr., Inorg. Chem. 6, 339 (1967); D. E. Scaife, ibid. 6, 625 (1967); H.-H. Schmidtke u. D. Garthoff, Helv. chim. Acta 50, 1631 (1967); R. Savoie u. M. Pézolet, Canad. J. Chem. 45, 1677 (1967); P. C. Jain u. E. C. Lingafelter, J. Amer. chem. Soc. 89, 724 (1967); T. M. Brown u. G. F. Knox, ibid. 89, 5296 (1967); J. L. Burmeister u. H. J. Gysling, Chem. Commun. 1967, 543; Inorg. chim. Acta 1, 100 (1967); J. C. Decius u. D. J. Gordon, J. chem. Physics 47, 1286 (1967); H. Böhlund u. P. Malitzke, Z. anorg. allg. Chem. 350, 70 (1967); A. H. Norbury u. A. I. P. Sinha, Inorg. nuclear chem. Letters 3, 355 (1967); I. Sjötofte u. S. G. Rasmussen, Acta chem. scand. 21, 2028 (1967); J. W. Jeffery u. K. M. Rose, Acta crystallogr. B 24, 653 (1968); C. Akers, S. W. Peterson u. R. D. Willatt, ibid. B 24, 1125 (1968); L. Capacchi, G. F. Gasparri, M. Nardelli u. G. Pelizzi, ibid. B 24, 1199 (1968); J. R. Knox u. K. Eriks, Inorg. Chem. 7, 84 (1968).

[127] MO-Berechnung von Chalkogenoisocyanensäuren und ihren Anionen: E. L. Wagner, J. chem. Physics 43, 2728 (1965).

[128] Mittlere Schwingungsamplituden von Chalkogenoisocyanensäuren und ihren Anionen: G. Nagarajan u. T. A. Hariharan, Acta physica austriaca 19, 349 (1965); K. Venkateswarlu, S. Mariam u. K. Rajalakshmi, Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique 51, 359 (1965); K. Venkateswarlu u. V. Malathi Devi, Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A 61, 272 (1965).

[129] M. Linhard, Z. anorg. allg. Chem. 236, 200 (1938).

[130] N. Groving u. A. Holm, Acta chem. scand. 19, 1768 (1965).

[114] C–Se=1,82 Å in *N*-Benzoyl-*N'*-phenylselenoharnstoff [37].

[115] M. Bonamico, G. Dessy, C. Mariani, A. Vaciago u. L. Zambonelli, Acta crystallogr. 19, 619 (1965).

[116] R. Stollé u. K. Hofmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 4523 (1904); F. Ephraim u. E. Lasocki, ibid. 44, 395 (1911).

[117] K. A. Jensen, Z. anorg. allg. Chem. 221, 15 (1934); E. Nachbaur u. W. Gottardi, Mh. Chem. 95, 779 (1964).

[118] a) U. Anthoni, Acta chem. scand. 20, 2742 (1966); b) U. Anthoni, C. Larsen u. P. H. Nielsen, ibid. 21, 2571, 2580 (1967).

[119] H. V. A. Briscoe, J. B. Peel u. P. L. Robinson, J. chem. Soc. (London) 1929, 56.

[120] F. Fehér, D. Hirschfeld u. K.-H. Linke, Z. Naturforsch. 17b, 625 (1962).

[121] Übergangsmetallkomplexe der Carbhydrazidsäure: A. Braibanti, G. Bigliardi u. R. Canali Padavani, Gazz. chim. ital. 95, 877 (1965); A. Braibanti, G. Bigliardi, A. M. Manotti Lanfredi u. A. Tiripicchio, Nature (London) 211, 1174 (1966); J. Slivnik, A. Rihar u. B. Sedej, Mh. Chem. 98, 200 (1967). Kristallstrukturbestimmungen: A. Ferrari, A. Braibanti, G. Bigliardi u. A. M. Manotti Lanfredi, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 122, 259 (1965); A. Braibanti, A. M. Manotti Lanfredi u. A. Tiripicchio, ibid. 124, 335 (1967).

[122] Die Verbindung soll destillierbar sein [116]. Strukturuntersuchungen liegen nicht vor.

[*] Korrekt als *N*-Piperidino-dithiocarbamidsäure zu bezeichnen.

turmodifikation vorkommt (Umwandlungspunkt ca. -100°C)^[131]. In allen Aggregatzuständen und in unpolaren Lösungsmitteln liegt sie stets nur als Isocyansäuremolekül $\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ vor^[131,132]. Im Kristallgitter der festen Säure werden die Moleküle der Hochtemperaturmodifikation über $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ -Brücken, die der Tieftemperaturmodifikation über $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Brücken zusammengehalten^[131]. In wäßriger Lösung ist Isocyansäure eine mittelstarke Säure ($K_a = 3,4 \cdot 10^{-4}$ bei 25°C)^[134].

Isothiocyansäure entsteht durch vorsichtige Umsetzung von KSCN mit KHSO_4 als farbloses Gas^[135], das sich bei -190°C zu einem weißen Feststoff kondensieren läßt. Dieser schmilzt bei -110°C und trimerisiert oberhalb -90°C ; ab 0°C findet weitergehende Polymerisation statt^[135]. Auch hier liegen in der Gasphase und in unpolaren Lösungsmitteln nur Isothiocyansäuremoleküle $\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ vor^[136]; in polaren Lösungsmitteln ist dagegen ein Gleichgewicht mit der Thiocyansäureform $\text{N}\equiv\text{C}-\text{S}-\text{H}$ wahrscheinlich^[136]. In wäßriger Lösung gehört Isothiocyansäure zu den starken Säuren ($K = 69$ bei 25°C)^[137].

Verdünte wäßrige Lösungen von Selenocyansäure, die sich rasch unter Selenabscheidung zersetzen, bilden sich bei Einwirkung von H_2S auf Bleiselenocyanat^[138]. Eine Darstellung in wasserfreiem Medium wurde noch nicht versucht.

6. Phosphorhaltige Chalkogenokohlensäuren

Die den Chalkogenocarbamidsäuren entsprechenden Phosphinochalkogenoameisensäuren $\text{H}_2\text{P}-\text{CXXH}$ sind bisher nicht dargestellt worden. Metallkomplexe der *P,P*-Diphenylphosphinomonothio- und -dithioamei-

sensäure entstehen durch Umsetzen von Phenyldiphenylphosphinozink^[139], Triphenyldiphenylphosphinozinn^[140] und Tetrakis(diphenylphosphino)zinn^[140] mit CS_2 oder COS . In den letztgenannten Komplexen liegen gemäß dem IR-Spektrum kovalente $\text{Sn}-\text{S}$ - bzw. $\text{Sn}-\text{O}$ -Bindungen vor^[140].

Beim Zusammengeben von CS_2 oder CSe_2 mit tertiären Phosphinen entstehen Zwitterionen der Phosphinoameisensäure^[141]. Entsprechende Carbamid-säuren sind nicht bekannt.



Die Betaine sind wesentlich stabiler als die schnell zerfallenden Zwitterionen der *N,N*-Dialkylcarbaminsäuren, reagieren aber wie ein Gemisch aus tert.-Phosphin und CS_2 ^[141,142]. Ihre Struktur ist durch IR-spektroskopische Untersuchungen^[141,143] und eine Kristallstrukturbestimmung^[144] der Triäthylphosphin- CS_2 -Verbindung („Triäthylscarphan“) sichergestellt.

Die beim Zusammengeben von $\text{Pt}(0)$ - oder $\text{Pd}(0)$ -Triphenylphosphinen mit CS_2 entstehenden Additionsverbindungen der Bruttoformeln $\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3\cdot\text{CS}_2$ und $\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3\cdot\text{CS}_2$ enthalten keine $\text{C}-\text{P}$ -Bindung, sondern es ist jeweils ein gewinkeltes CS_2 -Molekül (136 bzw. $139,7^{\circ}$) durch C und eines der S -Atome an Pt bzw. Pd gebunden^[145]. Auch von anderen Übergangsmetallen sind ähnliche Komplexe mit CS_2 und COS bekannt^[145].

7. Halogen- und pseudohalogenhaltige Chalkogenokohlensäuren

Halogenderivate der Chalkogenokohlensäuren ($\text{X} = \text{Chalkogen}$, $\text{Y} = \text{Halogen}$) YCXXH werden als Halogenameisensäuren bezeichnet. Als stabile feste Verbindungen kennt man bis jetzt nur die Ester. Freie

[131] Kristallstrukturbestimmung der unterkühlten Hochtemperaturmodifikation bei -125°C : W. C. von Dohlen u. G. B. Carpenter, *Acta crystallogr.* 8, 646 (1955).

[132] Ramanspektrum, flüssig: J. Goubeau, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 68, 912 (1935). Elektronenbeugung, gasförmig: E. H. Eyster, R. H. Gillette u. L. O. Brockway, *J. Amer. chem. Soc.* 62, 3236 (1940). IR-Spektrum, gasförmig: G. Herzberg u. C. Reid, *Discuss. Faraday Soc.* 9, 92 (1950); C. Reid, *J. chem. Physics* 18, 1550 (1950). IR-Spektrum, CH_2Cl_2 -Lösung [130]. Kraftkonstantenberechnung [133]. Mittlere Schwingungsamplituden [128]. Mikrowellenspektrum, gasförmig: L. H. Jones, J. N. Shoolery, R. G. Shulman u. D. M. Yost, *J. chem. Physics* 18, 990 (1950); K. J. White u. R. L. Cook, *ibid.* 46, 143 (1967). Massenspektrum: S. R. Smith u. H. B. Jonassen, *J. inorg. nuclear Chem.* 29, 860 (1967).

[133] Kraftkonstantenberechnungen von Chalkogenoisocyan-säuren: W. J. Orville Thomas, *J. chem. Soc. (London)* 1952, 2383; *Trans. Faraday Soc.* 49, 855 (1953); K. Venkateswarlu u. P. Thirugnanasambandam, *Z. physik. Chem. (Leipzig)* 218, 1 (1961).

[134] R. Caramazza, *Gazz. chim. ital.* 88, 308 (1958).

[135] L. Birkenbach u. E. Buchner, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 73, 1153 (1940).

[136] Ramanspektrum in CCl_4 und Äther: J. Goubeau u. D. Gott, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 73, 127 (1940). IR-Spektrum, gasförmig und fest: C. Reid, *J. chem. Physics* 18, 1512 (1950); J. R. Durig u. D. W. Wertz, *ibid.* 46, 3069 (1967). Kraftkonstantenberechnung [133]. Mittlere Schwingungsamplituden [128]. Berechnung thermodynamischer Funktionen: H. Mackle u. P. A. G. O'Hare, *Trans. Faraday Soc.* 60, 666 (1964). Mikrowellenspektrum in der Gasphase: C. I. Beard u. B. P. Dailey, *J. chem. Physics* 18, 1435 (1950); 19, 975 (1951); G. C. Dousmanis, T. M. Sanders, C. H. Townes u. H. J. Zeiger, *ibid.* 21, 1416 (1953);

R. Kewley, K. V. L. N. Sastry u. M. Winnewisser, *J. molecular Spectroscopy* 10, 418 (1963).

[137] T. D. B. Morgan, G. Stedmann u. P. A. E. Whincup, *J. chem. Soc. (London)* 1965, 4813; S. Tribalat u. J. M. Caldero, *Bull. Soc. chim France* 1966, 774, geben $K_a = 5$ an.

[138] H. P. Kaufmann u. F. Kögler, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 59, 178 (1926).

[139] J. G. Noltes, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 84, 782 (1965).

[140] H. Schumann, P. Jutzi u. M. Schmidt, *Angew. Chem.* 77, 812 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 787 (1965).

[141] K. A. Jensen u. P. H. Nielsen, *Acta chem. scand.* 17, 547, 549 (1963).

[142] C. Screttas u. A. F. Isbell, *J. org. Chemistry* 27, 2573 (1962).

[143] M. Arshad, A. Beg u. M. S. Siddiqui, *Canad. J. Chem.* 43, 608 (1965).

[144] T. N. Margulis u. D. H. J. Templeton, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 995 (1961); *J. chem. Physics* 36, 3211 (1962).

[145] M. C. Baird u. G. Wilkinson, *Chem. Commun.* 1966, 514; *J. chem. Soc. (London)* A 1967, 865; M. C. Baird, G. Hartwell jr., R. Mason, A. I. M. Rae u. G. Wilkinson, *Chem. Commun.* 1967, 93; T. Kashiwagi, N. Yasuoka, T. Ueki, N. Kasai u. M. Kakudo, *Bull. chem. Soc. Japan* 40, 1998 (1967); J. D. Gilbert, M. C. Baird u. G. Wilkinson, *J. chem. Soc. (London)* A 1968, 2198. Zweikernige Komplexe mit SC_2 -Brücke: M. C. Baird, G. Hartwell jr. u. G. W. Wilkinson, *J. chem. Soc. (London)* A 1967, 2037; T. Mizuta, T. Suzuki u. T. Kwan, *J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. (Nippon Kagaku Zasshi)* 88, 573 (1967).

Chlorameisensäure^[67] entsteht bei der photochemischen Reaktion von Cl_2 -Ameisensäure-Gemischen als kurzlebige Zwischenprodukt der Halbwertszeit 50 bis 70 μsec ^[146]; sie wurde in dem durch Blitzlichtphotolyse gezündeten Gemisch über ihre C-Cl-Schwingungsabsorption bei 768 cm^{-1} mit einem schnell registrierenden Gerät nachgewiesen. Chlorameisensäure zerfällt zu CO_2 und HCl . Chlorthioameisensäure soll sich bei vorsichtiger Hydrolyse von Thiophosgen bilden^[147]. Ferner werden Halogenameisensäuren als aktive Stoffe bei der Metallkorrosion durch Halogene postuliert^[148].

Unerwartet beständig ist dagegen die das Pseudohalogen CN enthaltende Cyandithioameisensäure, die beim Eintropfen von Salzsäure in eine nichtwässrige Lösung eines ihrer Salze als farbloser Feststoff ausfällt^[149]. Ihre Salze bilden sich durch Reaktion von CS_2 mit Cyaniden in Dimethylformamid^[149-151]. Das Natriumsalz geht leicht in das Dinatriumsalz des Dimercaptomaleinsäuredinitrils über^[149, 150].

Salze der Cyandiselenoameisensäure entstehen in heftiger Reaktion aus CSe_2 und Cyanid ebenfalls in Dimethylformamid^[149].

8. Chalkogenokohlensäuren in Orthoform

Von Chalkogenokohlensäuren mit vier direkt an C gebundenen Chalkogenatomen lassen sich recht stabile Tetraalkylester darstellen^[1]. Freie Säuren oder irgendein Salz konnten dagegen weder in Substanz erhalten noch indirekt nachgewiesen werden, wenn auch derartige Orthoverbindungen immer wieder als Zwischenprodukte bei der Kohlendioxidhydratation^[152] und bei Bildung und Zerfall von Trithiocarbonat^[2, 153], Xanthogenat^[2, 3, 154] und Carbamat^[155] postuliert werden. Plausibilitätsbetrachtungen besonders für die Xanthogenatreaktionen^[3] sind zwar recht überzeugend, doch stehen Beweise für das Auftreten derartiger Zwischenstufen noch völlig aus. Gleiches gilt für die Silbersalze, die aus Xanthogenat

und AgNO_3 entstehen sollen^[2], sowie für ein Nickelorthocarbonat^[156], dessen Auftreten man beim thermogravimetrischen Abbau von basischen Nickelcarbonaten vermutet.

9. Perchalkogenokohlensäuren

Unter Perchalkogenokohlensäuren sollen in diesem Zusammenhang Verbindungen verstanden werden, die anstelle eines einzelnen Chalkogenatoms X die doppelte Gruppierung X·X enthalten.

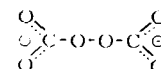
9.1. Peroxokohlensäure und Peroxocarbonat^[157]

Peroxocarbonate können nach drei Methoden gewonnen werden:

1. Anodische Oxidation konzentrierter Carbonatlösungen^[158];
2. Einwirken von CO_2 auf Peroxide oder Hydrogenperoxide^[159];
3. Umsetzung von Carbonat oder Äthylcarbonat mit H_2O_2 ^[160].

Nur die nach 1. und 2. gewonnenen Produkte sind echte Peroxocarbonate mit C-O·O-Bindungen. Bei der dritten Umsetzung entstehen Carbonate mit Kristall- H_2O_2 ^[161].

Die Zusammensetzung der Peroxocarbonate schwankt je nach Darstellungsbedingungen stark, und während die Kinetik ihrer anodischen Bildung durch umfangreiche Untersuchungen gut bekannt ist^[158], lassen sich über die Struktur einzelner Peroxocarbonate noch keine eindeutigen Aussagen machen. Vorgeschlagen^[157] werden die Formeln eines einfachen Peroxocarbonats CO_4^{2-} , eines Dimeren^[162] und



eines Hydrogenperoxocarbonats HCO_4 .

[156] Z. Szmal, Wiadomości chem. 8, 241 (1954).

[157] Übersicht der Peroxocarbonate: J. R. Partington u. A. H. Fathallah, J. chem. Soc. (London) 1950, 1934; M. Gutierrez de Celis u. J. R. Masaguer, An. Real Soc. españ. Física Quím., Ser. B 51, 693 (1955).

[158] I. F. Franchuk u. A. I. Brodskii, Doklady Akad. Nauk. SSSR 118, 128 (1958); A. I. Brodskii, I. P. Gragerov, I. F. Franchuk, L. V. Sulima, I. I. Kukhtenko, V. A. Lunenok, A. S. Fomenko u. M. M. Aleksankin, Trans. Tashkent Conf. on the Peaceful Use of Atomic Energy, Acad. Sci. Uzbek. SSR 2, 327 (1960); Chem. Abstr. 57, 9258e (1962); N. E. Khomutov, M. F. Sorokina u. L. S. Filatova, Chim. Pereksisnykh. Soedin., Akad. Nauk. SSSR, Inst. obshch. i neorgan. Chim. 1963, 140; N. E. Khomutov u. M. F. Sorokina, Ž. fiz. Chim. 40, 44 (1966).

[159] A. K. Melnikow u. T. P. Firsova, Ž. neorg. Chim. 6, 2230, 2470 (1961).

[160] J. R. Masaguer, An. Real Soc. españ. Física Quím., Ser. B 52, 325 (1956); A. Leko u. W. Rekalitscha, Docum. Chem. Yugosl. 22, 193 (1957); N. Kolarow u. M. Manewa, Z. anorg. allg. Chem. 319, 196 (1962).

[161] T. M. Connor u. R. E. Richards, J. chem. Soc. (London) 1958, 289; A. Prokopčikas u. A. Vaskelis, Trudy Akad. Nauk Litovskoi SSR, Ser. B 1963, 61; A. Vaskelis u. A. Prokopčikas, ibid. 1963, 75; A. Prokopčikas u. A. Vaskelis, Chim. Pereksisnykh. Soedin., Akad. Nauk. SSSR, Inst. obshch. i neorgan. Chim. 1963, 150; C. Rocchiccioli, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 261, 361 (1965); I. F. Franchuk, Teoret. eksper. Chim., Akad. Nauk. Ukr. SSR 1, 531 (1965).

[162] G. S. Kuretnikov u. M. F. Sorokina, Ž. fiz. Chim. 39, 364 (1965).

[146] H. L. West u. G. K. Rollefson, J. Amer. chem. Soc. 58, 2142 (1936); G. C. Pimentel u. K. C. Herr, J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 61, 1509 (1964); K. C. Herr u. G. C. Pimentel, Appl. Optics 4, 25 (1965); R. J. Jensen u. G. C. Pimentel, J. physic. Chem. 71, 1803 (1967).

[147] H. Böhme, Ber. dtsch. chem. Ges. 74 B, 248 (1941).

[148] E. Rabald, Werkstoffe u. Korrosion 12, 695 (1961); Dechema-Monogr. 45, 105 (1962). Vgl. auch die Bildung von 1:1-Molekülkomplexen von CO_2 oder COS mit HCl und HF : T. G. Burke u. D. F. Smith, J. molecular Spectroscopy 3, 381 (1959).

[149] G. Bähr u. G. Schleitzer, Chem. Ber. 88, 1171 (1955); 90, 438 (1957).

[150] H. E. Simmons, D. C. Blomstrom u. R. D. Vest, J. Amer. chem. Soc. 84, 4756 (1962).

[151] H. Hahn, G. Mohr u. A. v. Schoor, DBP 1158056 (28. Nov. 1963), Merck AG.

[152] E. Wilke, Z. anorg. allg. Chem. 119, 365 (1921); A. Thiel, ibid. 121, 211 (1922); J. Koefoed u. K. Engel, Acta chem. scand. 15, 1319 (1961).

[153] H. Schreiber, Arch. Pharmaz. 64, 89 (1959).

[154] P. Herrert u. G. Inoff, J. Polymer Sci. 3, 487, 834 (1948); 5, 727 (1950); E. Treiber, G. Porod u. W. Lang, Österr. Chemiker-Ztg. 53, 162 (1952).

[155] P. F. Pascoe, Liebigs Ann Chem. 705, 118, 125, 134 (1967).

Freie Peroxokohlensäure soll sich bei Umsetzung von Peroxocarbonaten mit Phosphorsäure als eine mit Äther ausschüttelbare Substanz^[163], ferner aus CO_2 und H_2O_2 in wäßriger Lösung^[164] und bei Röntgenbestrahlung von CO_2 -haltigem Wasser bilden^[165]. Diese Angaben beruhen mehr auf Vermutungen als auf einem exakten Nachweis der entstehenden Säure und konnten zum Teil eindeutig widerlegt werden^[163, 164]. Dagegen zeigten polarographische Studien, daß der hydrolytische Zerfall von Peroxocarbonaten in wäßriger Lösung über eine freie Säure verläuft^[166].

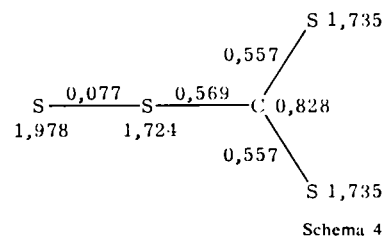
9.2. Perthiokohlensäure und Perthiocarbonate

Lösungen des mutmaßlichen Trithioperoxocarbonations CS_3O_2^- entstehen bei mehrtägigem Stehenlassen verdünnter wäßriger Trithiocarbonatlösungen an der Luft^[2, 167]. Diese zeigen UV-Absorption bei 308 und 378 nm, während die Absorptionsbanden des CS_3^{2-} -Ions völlig verschwunden sind. Lösungen gleicher UV-Absorption bilden sich auch beim Sättigen verdünnter Hydrogensulfidlösungen mit COS und O_2 ^[2].

Das Tetrathiocarbonation CS_4^{2-} (im folgenden als Perthiocarbonat bezeichnet) entsteht durch Reaktion von Disulfiden mit CS_2 in Alkohol; kristalline, anfangs aber auch häufig ölig anfallende Salze lassen sich mit Äther ausfällen^[7, 49]. Lösungen von CS_4^{2-} entstehen auch bei Behandlung von Trithiocarbonatlösungen mit Schwefel^[2, 168]. Bekannt sind Alkalimetallsalze mit zum Teil recht unterschiedlichen Kristallwassergehalten^[169], Calciumsalze stark schwankender Zusammensetzung^[170] und einige Übergangsmetallkomplexe^[20, 171].

Die Struktur des CS_4^{2-} -Ions als echtes Perthiocarbonat ist durch die Analyse seines Schwingungsspektrums gesichert^[172]. Eine elementare HMO-Rechnung ergab die in Schema 4 abgebildeten π -Elektronendichten und π -Bindungsordnungen^[172].

Freie Perthiokohlensäure H_2CS_4 entsteht bei Umsetzung äquimolarer Mengen Ammoniumperthiocar-



Schema 4.

bonat und HCl-Gas in Dimethyläther bei -78°C ^[49]; nach Filtration der Lösung und Absaugen des Dimethyläthers bei -78°C im Vakuum erhält man H_2CS_4 als gelbe kristalline Substanz, die bei $-36,5^\circ\text{C}$ zu einem roten Öl schmilzt, das durch Schwefelabscheidung schnell trübe wird. Die Säure ist bei -190°C stabil; bei -78°C zersetzt sie sich aber schon langsam in H_2S , CS_2 und Schwefel. Das IR-Spektrum von H_2CS_4 in CCl_4 -Lösung weist zwei S-H-Valenzschwingungsbanden bei 2575 und 2395 cm^{-1} auf; H_2CS_4 liegt demnach in der unsymmetrischen Struktur $\text{HS}-\text{C}(\text{S})-\text{S}-\text{S}-\text{H}$ vor. Diese Struktur erklärt auch, weshalb H_2CS_4 nicht in Analogie zu seinem Anion aus H_2CS_3 und Schwefel gewonnen werden kann^[168]. Die aus Dampfdruckmessungen über der zerfallenden Säure erhaltenen thermodynamischen Daten^[49] zeigen in Verbindung mit den entsprechenden Daten der Trithiokohlensäure^[51], daß eine derartige Bildung aus H_2CS_3 und S oberhalb 57°C thermodynamisch möglich wäre. Bei dieser Temperatur sind aber weder H_2CS_4 noch H_2CS_3 mehr beständig. Dissoziationskonstanten der Perthiokohlensäure in wäßriger Lösung sind in Tabelle 4 angegeben.

9.3. Selenhaltige Peroxocarbonate

CSe_3^{2-} -Lösungen reagieren nicht mit Selen^[17]. Konzentrierte wäßrige Na_2CS_3 -Lösungen nehmen zwar 0,6 g-Atom Selen pro mol CS_3^{2-} auf, Hinweise auf eine Verbindungsbildung analog der Bildung von CS_4^{2-} aus CS_3^{2-} und Schwefel bestehen aber nicht; durch Zugabe von Alkohol und Äther werden Na_2CS_3 und Selen getrennt ausgefällt^[173].

Dagegen verschwinden bei kräftigem Rühren einer Schwefelsuspension in wäßriger BaCS_2Se -Lösung die UV-Banden des $\text{CS}_2\text{Se}^{2-}$ -Ions (325, 365 und 535 nm) zugunsten eines UV-Spektrums mit Absorptionsbanden bei 319 und 397 nm, das – abgesehen von einer geringen Verschiebung zu längeren Wellenlängen – die gleiche Gestalt wie das Spektrum des CS_4^{2-} -Ions aufweist^[23]. Es kann deshalb die Bildung eines Ions $\text{Se}-\text{C}(\text{S})-\text{S}-\text{S}^-$ vermutet werden.

Eingegangen am 18. Dezember 1967 [A 668]

[173] G. Gattow u. B. Krebs, unveröffentlicht.

[163] A. Bach, J. russ. physik.-chem. Ges. 29, 373 (1897); R. Wolfenstein u. E. Peltner, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 280 (1908).

[164] P. van Rysselberghe, P. Delahay, A. H. Gropp, J. M. McGee u. R. D. Williams, J. phys. Colloid Chem. 54, 754 (1950); I. Sekerka u. J. Vorlíček, Chem. Listy 48, 920 (1954).

[165] K. Schmidt, Nature (London) 187, 931 (1960).

[166] A. Vaskelis u. A. Prokopikas, Trudy Akad. Nauk Litovskoi SSR, Ser. B 1963, 75.

[167] S. G. Hovenkamp, J. Polymer Sci., Part C 2, 341 (1963).

[168] G. Gattow u. B. Krebs, Z. anorg. allg. Chem. 323, 260 (1963); zum Reaktionsmechanismus vgl. [107] und E. Söderbäck, Acta chem. scand. 19, 549 (1965).

[169] P. Silber u. S. Pelloux, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. (C) 262, 1006 (1966).

[170] J. G. O'Donoghue u. Z. Kahan, J. chem. Soc. (London) 89, 1812 (1906).

[171] G. Peyronel, D. de Filippo u. C. Preti, Ric. sci., Parte II, Sez. A 6, 397 (1964); D. de Filippo, C. Preti, G. Peyronel u. G. Marcotrigiano, ibid. 6, 411, 429 (1964).

[172] A. Müller u. B. Krebs, Z. anorg. allg. Chem. 347, 261 (1966).