

OSKAR GLEMSER und ERNST WYSZOMIRSKI¹⁾Schwefel-Stickstoff-Fluorverbindungen, XII²⁾**Darstellung und Eigenschaften von Thiotrithiazylfluorid**

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

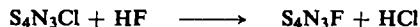
(Eingegangen am 2. Januar 1961)

Herrn Prof. Dr. E. Wiberg zum 60. Geburtstag gewidmet

Thiotrithiazylchlorid, S_4N_3Cl , gibt mit HF bei 80–100° eine gelbe Lösung, aus der nach dem Eindampfen i. Vak. gelbbraune, extrem feuchtigkeitsempfindliche Kristalle der Zusammensetzung $S_4N_3F \cdot 1.5 HF$ entstehen. Das Fluorid wird mit dem Chloranalogon S_4N_3Cl auf Grund des Infrarotspektrums, von Röntgenaufnahmen und des chemischen Verhaltens verglichen.

Zu den schon lange bekannten Schwefel-Stickstoff-Halogeniden gehört das Thiotrithiazylchlorid S_4N_3Cl , das zusammen mit anderen Thiotrithiazylverbindungen erstmalig von E. DEMARCAY³⁾ dargestellt wurde. Diese Verbindungen werden als Salze $S_4N_3^+X^-$ betrachtet, wobei X^- z. B. Cl^- , NO_3^- , SCN^- sein kann; Molekulargewichte sind allerdings noch nicht bestimmt worden. Aus dem Chlorid haben wir nun das Fluorid gewonnen, wie im folgenden beschrieben wird.

Läßt man wasserfreien Fluorwasserstoff bei 80–100° in einem Polyäthylenrohr auf S_4N_3Cl einwirken, dann löst sich dieses unter Chlorwasserstoffentwicklung auf, wobei nach



das Fluorid entsteht. Nach dem Eindampfen der Lösung i. Vak. erhält man gelbbraune Kristalle, die nach der Analyse und dem Molekulargewicht der Verbindung $S_4N_3F \cdot 1.5 HF$ entsprechen. Es ist nicht möglich die restlichen 1.5 HF durch Erhitzen zu entfernen, ohne daß sich die Substanz zersetzt. Unter den dabei entstandenen Produkten konnte $(SN)_x$ infrarotspektroskopisch nachgewiesen werden.

Das Fluorid ist viel feuchtigkeitsempfindlicher als das Chlorid, was seine Handhabung etwas erschwert: Spuren von Wasser färben die Substanz grünschwarz. Vermutlich bilden sich bei dieser Reaktion die von A. MEUWSEN und O. JAKOB⁴⁾ beschriebenen Hydroxyde S_4N_3OH bzw. $S_6N_4(OH)_2$.

Die Infrarotspektren beider Halogenide sind einander sehr ähnlich (Abbild. 1)⁵⁾; in beiden Verbindungen hat daher die $S_4N_3^+$ -Gruppe den gleichen Bau.

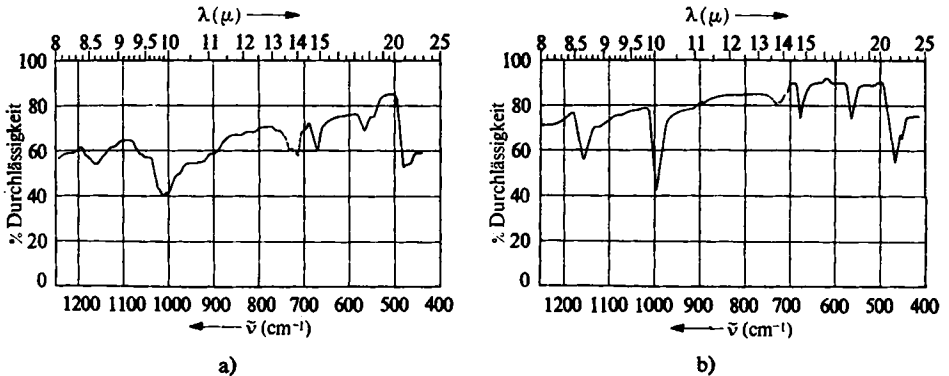
1) E. WYSZOMIRSKI, Dissertat. Univ. Göttingen, I. Teil.

2) XI. Mitteil.: H. RICHERT und O. GLEMSER, Z. anorg. allg. Chem. 307, 328 [1961].

3) C. Rend. hebd. Séances Acad. Sci. 91, 854 [1880].

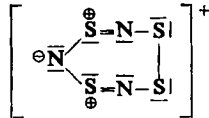
4) Z. anorg. allg. Chem. 263, 200 [1950].

5) Vgl. auch die Ausführungen bei „Beschreibung der Versuche“.



Abbild. 1. IR-Spektren von $S_4N_3F \cdot 1.5 HF$ (a) und S_4N_3Cl (b) in Nujol

M. GOERING und D. SCHUSTER⁶⁾ halten nachstehende Strukturformel des $S_4N_3^+$ -Ions (und entsprechende mesomere Grenzformen) für wahrscheinlich



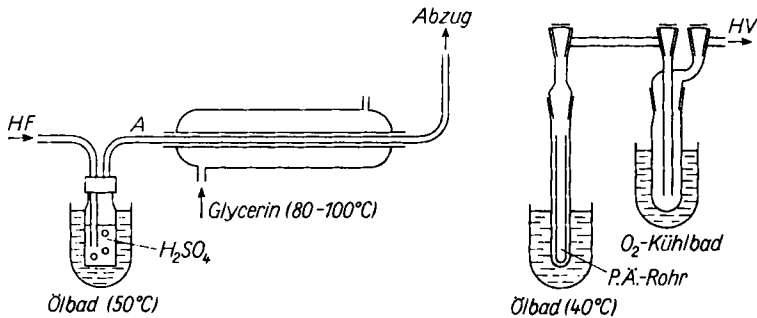
Im festen Zustand hat $S_4N_3F \cdot 1.5 HF$, wie vorauszusehen war, einen anderen Aufbau als S_4N_3Cl , wie die Röntgenaufnahmen zeigen.

Den FARBERWERKEN HOECHST AG, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE danken wir für Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung von $S_4N_3F \cdot 1.5 HF$ aus S_4N_3Cl : S_4N_3Cl wurde nach MEUWSEN und JAKOB⁴⁾ gewonnen.

Im Polyäthylenrohr A (Abbild. 2) von etwa 30 cm Länge, über das ein Liebigkühler geschoben ist, werden 0.5 g S_4N_3Cl durch Einpumpen von Glycerin in den Kühler auf 80 bis 100° erhitzt. Nach einigen Minuten leitet man wasserfreies HF über das Chlorid, wobei eine gelbe HF-Lösung entsteht und HCl-Gasbläschen abgegeben werden. Ist alles S_4N_3Cl auf-



Abbild. 2. Apparatur zur Darstellung von $S_4N_3F \cdot 1.5 HF$ (links) und zur Entfernung von HF und H_2O (rechts)

gelöst, wird das Heizbad und der HF-Strom abgestellt, das Polyäthylenrohr an dem einen Ende des Liebigkühlers auf eine Länge von etwa 20 cm abgeschmolzen und dieses senkrecht in eine Vakuumapparatur (Abbild. 2, rechts) gestellt. Nach Abdampfen des überschüssigen HF wird noch 3 Std. bei 40° getrocknet. Hierauf läßt man abkühlen und füllt die Apparatur mit trockenem CO₂. In der üblichen Weise werden Analysenkügelchen und Markröhrchen für die Röntgenaufnahmen abgefüllt.

Analysen

- Der Schwefel wird nach alkal. Oxydation mit H₂O₂ als BaSO₄ bestimmt.
- Fluor: Nach der alkalischen Oxydation wird F⁻ als PbFCl gefällt, der Niederschlag in 2n HNO₃ gelöst und das Cl⁻ mit AgNO₃ titriert.
- Stickstoff: Mit Natronlauge wird NH₃ entbunden, das nach Kjeldahl bestimmt wird.
- Der Wasserstoff wird mit PbCrO₄ und CuO zu H₂O verbrannt.
- Die mittlere Oxydationszahl des Schwefels wird, nach GOEHRING und SCHUSTER⁶⁾, mit Jodwasserstoff in wasserfreier Ameisensäure bestimmt.
- Das Molekulargewicht wird in einer Polyäthylenapparatur ebullioskopisch in wasserfreiem HF bestimmt⁷⁾. Die Dissoziation in S₄N₃⁺- und F⁻-Ionen wird dabei vorausgesetzt.

S₄N₃F · 1.5 HF (219.3) Ber. S 58.5 F 21.7 N 19.1 H 0.69

Gef. S 57.5, 58.0 F 22.3, 22.0 N 19.0, 19.1 H 0.7

S₄N₃F (189.3) Ber. Mittlere Oxydat.-Zahl 2.5

Gef. Mittlere Oxydat.-Zahl + 2.46, +2.43 Mol.-Gew. 179, 174

Infrarotspektren: Mit einem Leitz-Infrarotspektrographen werden Aufnahmen des Spektrums von S₄N₃F · 1.5 HF und zum Vergleich Aufnahmen der Spektren des S₄N₃Cl und S₄N₄ gemacht. Als Einbettmittel dient Nujol, in dem die Substanzen (S₄N₃F · 1.5 HF unter Feuchtigkeitsausschluß) in einer Konzentration von 50 mg auf 10 Tropfen verrieben werden. Das Präparat wird zwischen KBr-Platten zur Aufnahme gebracht. In Tab. 1 sind die Wellenlängen (λ) in μ der im NaCl- und KBr-Bereich registrierten Absorptionsbanden zusammengestellt. Die mit den Buchstaben s, m und w bezeichneten Intensitäten (I) bedeuten starke, mittlere und schwache Absorptionen.

Tab. 1. Infrarotspektren von S₄N₃F · 1.5 HF, S₄N₃Cl und S₄N₄

Nr.	S ₄ N ₃ F · 1.5 HF		S ₄ N ₃ Cl		S ₄ N ₄	
	λ	I	λ	I	λ	I
1	8.56	m	8.63	m		
2	9.85	m	10.01	m	10.8	m
3	14.0	m	13.95	m	13.85	s
4	14.9	m	14.8	m	14.4	s
5	17.5	m	17.7	m	18.2	s
6	20.6	m	21.4	m		
7			22.2	w		

Die Banden 2, 3, 4 und 5 der Verbindungen der Tab. 1 werden SN-Bindungen zugeordnet. Die Verschiebung der einzelnen Banden ist auf die anders gearteten Bindungsverhältnisse im S₄N₃F · 1.5 HF und S₄N₃Cl gegenüber S₄N₄ zurückzuführen. Die Banden 1 des S₄N₃F · 1.5 HF und S₄N₃Cl bei 8.56 und 8.63 μ werden ebenfalls einer SN-Bindung zugeordnet, da

⁶⁾ Z. anorg. allg. Chem. 271, 282 [1953].

⁷⁾ Einzelheiten bei E. WYSZOMIRSKI, Dissertat. Univ. Göttingen 1960, I. Teil.

auch in anderen anorganischen Verbindungen mit SN-Bindung, z. B. R—SO₂—NH₂, an dieser Stelle eine starke Absorption auftritt, die nicht von SO- bzw. NH-Schwingungen verursacht sein kann.

Beim Vergleich des S₄N₃F·1.5 HF-Spektrums mit dem des S₄N₃Cl fällt auf, daß bei ersterem die Banden im kürzerwelligen Bereich viel breiter verlaufen, als das beim S₄N₃Cl der Fall ist. Nach unserer Erfahrung ist dieser Effekt auf eine beginnende Hydrolyse der Verbindung zurückzuführen. Ist die Hydrolyse etwas weiter fortgeschritten, so erscheinen bei 7.03 und 7.83 μ Banden, die man als OH-Deformationsbanden betrachten kann (vgl. hierzu die von MEUWSEN und JAKOB⁴⁾ beschriebenen hydroxydischen Hydrolysenprodukte des S₄N₃Cl).

Röntgenaufnahmen: Die Präparate werden mit Kupfer-K α -Strahlung aufgenommen. Kameradurchmesser 57.4 mm; Präparatendurchmesser 0.3 mm. In Tab. 2 sind die Intensitäten I (abgestuft von 20 bis 1), die Glanzwinkel und die Netzebenenabstände d in Å von S₄N₃F·1.5 HF und S₄N₃Cl zu finden.

Tab. 2. Röntgenaufnahmen von S₄N₃F·1.5 HF und S₄N₃Cl

Nr.	S ₄ N ₃ F·1.5 HF			S ₄ N ₃ Cl		
	I	Θ	d	I	Θ	d
1	20	9.80	4.52	8	8.60	5.15
2	5	10.35	4.28	6	10.00	4.43
3	1	11.70	3.79	8	11.25	3.94
4	5	12.50	3.56	5	14.25	3.13
5	5	13.15	3.38	20	14.95	2.98
6	10	16.60	2.69	5	15.60	2.86
7	3	18.20	2.46	3	15.90	2.81
8	2	18.85	2.38	15	17.30	2.59
9	1	20.75	2.17	6	17.85	2.51
10	5	22.10	2.04	1	18.85	2.38
11	1	22.65	2.00	2	19.60	2.29
12	2	24.15	1.88	2	20.10	2.24
13	1	25.15	1.81	1	22.10	2.05
14	2	26.00	1.76	1	23.75	1.91