

OSKAR GLEMSER und ERNST WYSZOMIRSKI<sup>1)</sup>Schwefel-Stickstoff-Fluorverbindungen, XII<sup>2)</sup>**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. DEMARCAY<sup>3)</sup> 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. JAKOB<sup>4)</sup> beschriebenen Hydroxyde  $S_4N_3OH$  bzw.  $S_6N_4(OH)_2$ .

Die Infrarotspektren beider Halogenide sind einander sehr ähnlich (Abbild. 1)<sup>5)</sup>; 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“.



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 CO<sub>2</sub>. In der üblichen Weise werden Analysenkügelchen und Markröhrchen für die Röntgenaufnahmen abgefüllt.

### Analysen

- Der Schwefel wird nach alkal. Oxydation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als BaSO<sub>4</sub> bestimmt.
- Fluor: Nach der alkalischen Oxydation wird F<sup>-</sup> als PbFCl gefällt, der Niederschlag in 2n HNO<sub>3</sub> gelöst und das Cl<sup>-</sup> mit AgNO<sub>3</sub> titriert.
- Stickstoff: Mit Natronlauge wird NH<sub>3</sub> entbunden, das nach Kjeldahl bestimmt wird.
- Der Wasserstoff wird mit PbCrO<sub>4</sub> und CuO zu H<sub>2</sub>O verbrannt.
- Die mittlere Oxydationszahl des Schwefels wird, nach GOEHRING und SCHUSTER<sup>6)</sup>, mit Jodwasserstoff in wasserfreier Ameisensäure bestimmt.
- Das Molekulargewicht wird in einer Polyäthylenapparatur ebullioskopisch in wasserfreiem HF bestimmt<sup>7)</sup>. Die Dissoziation in S<sub>4</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup>- und F<sup>-</sup>-Ionen wird dabei vorausgesetzt.

S<sub>4</sub>N<sub>3</sub>F · 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

S<sub>4</sub>N<sub>3</sub>F (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 S<sub>4</sub>N<sub>3</sub>F · 1.5 HF und zum Vergleich Aufnahmen der Spektren des S<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Cl und S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> gemacht. Als Einbettmittel dient Nujol, in dem die Substanzen (S<sub>4</sub>N<sub>3</sub>F · 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 S<sub>4</sub>N<sub>3</sub>F · 1.5 HF, S<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Cl und S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>

Nr.	S <sub>4</sub> N <sub>3</sub> F · 1.5 HF		S <sub>4</sub> N <sub>3</sub> Cl		S <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	
	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 S<sub>4</sub>N<sub>3</sub>F · 1.5 HF und S<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Cl gegenüber S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> zurückzuführen. Die Banden 1 des S<sub>4</sub>N<sub>3</sub>F · 1.5 HF und S<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Cl bei 8.56 und 8.63 μ werden ebenfalls einer SN-Bindung zugeordnet, da

<sup>6)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 271, 282 [1953].

<sup>7)</sup> Einzelheiten bei E. WYSZOMIRSKI, Dissertat. Univ. Göttingen 1960, I. Teil.

auch in anderen anorganischen Verbindungen mit SN-Bindung, z. B. R—SO<sub>2</sub>—NH<sub>2</sub>, an dieser Stelle eine starke Absorption auftritt, die nicht von SO- bzw. NH-Schwingungen verursacht sein kann.

Beim Vergleich des S<sub>4</sub>N<sub>3</sub>F·1.5 HF-Spektrums mit dem des S<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Cl fällt auf, daß bei ersterem die Banden im kürzerwelligen Bereich viel breiter verlaufen, als das beim S<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Cl 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  $\mu$  Banden, die man als OH-Deformationsbanden betrachten kann (vgl. hierzu die von MEUWSEN und JAKOB<sup>4)</sup> beschriebenen hydroxydischen Hydrolysenprodukte des S<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Cl).

*Röntgenaufnahmen:* Die Präparate werden mit Kupfer-K $\alpha$ -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 S<sub>4</sub>N<sub>3</sub>F·1.5 HF und S<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Cl zu finden.

Tab. 2. Röntgenaufnahmen von S<sub>4</sub>N<sub>3</sub>F·1.5 HF und S<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Cl

Nr.	S <sub>4</sub> N <sub>3</sub> F·1.5 HF			S <sub>4</sub> N <sub>3</sub> Cl		
	I	$\Theta$	$d$	I	$\Theta$	$d$
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