

MANFRED FILD, WOLFGANG SUNDERMEYER
und OSKAR GLEMSER

Chemische Reaktionen in Salzschnelzen, X¹⁾

Zur Reaktion von Sulfiden in geschmolzenen Salzen

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 3. Oktober 1963)

Bei Versuchen zur Umsetzung von hydrolysenempfindlichen Substanzen, wie Chlorsilanen mit Alkalipseudohalogeniden^{1, 2)}, erwiesen sich geschmolzene Salze als besonders geeignete Lösungsmittel. Auch in Salzschnelzen gelösten Sulfiden reagieren diese Verbindungen, wobei aus den Halogeniden die entsprechenden Schwefelverbindungen erhalten werden.

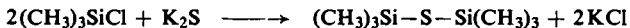
Alkali- und Erdalkalisulfide lösen sich in geschmolzenen Salzen in für präparative Zwecke ausreichendem Maße^{3, 4)}. In der früher beschriebenen Apparatur²⁾ werden in der Schmelze eines eutektischen Gemisches aus Lithiumchlorid und Kaliumchlorid 20–30 Gew.-% Kaliumsulfid gelöst. Beim Durchleiten von Phosgen bei 380–400° entsteht gemäß



Kohlenoxysulfid in 75-proz. Ausbeute. Der Rest des vollständig verbrauchten Phosgens wurde als Kohlendioxid nachgewiesen. Bei höherer Temperatur stieg der Anteil an Kohlendioxid.

Die bisherigen Darstellungsmethoden von Kohlenoxysulfid aus Phosgen⁵⁾ beruhen auf der Umsetzung mit H₂S oder festem CdS.

In gleicher Weise wurde dampfförmiges Trimethylchlorsilan unter Verwendung des Gasagührers²⁾ durch die Schmelze geleitet.



Dabei entstand in guter Ausbeute Hexamethyldisilthian, das bisher nur durch Umsetzung von Trimethylchlorsilan mit Silbersulfid oder Schwefelwasserstoff^{6, 7)} erhältlich war.

Wegen ihrer thermischen Instabilität konnten Methylcyclopolysilthiane aus Dimethylchlorsilanen auf diese Weise nicht gewonnen werden. Tetrachlorkohlenstoff reagiert unter den erwähnten Bedingungen nicht mit Kaliumsulfid; auch Methylchlorid ließ sich nicht zu Dimethylsulfid umsetzen, sondern wurde im wesentlichen gekrackt (CS₂, niedere Kohlenwasserstoffe, vgl. I. c.⁸⁾).

1) IX. Mitteil.: W. SUNDERMEYER, Chem. Ber. **96**, 1293 [1963].

2) W. SUNDERMEYER, Z. anorg. allg. Chem. **313**, 290 [1962].

3) Über Löslichkeitsuntersuchungen von Nitriden und Sulfiden wird gesondert berichtet.

4) G. DELARUE, Bull. Soc. chim. France **1960**, 906.

5) R. J. FERM, Chem. Reviews **57**, 621 [1957].

6) C. EABORN, J. chem. Soc. [London] **1950**, 3077.

7) G. CHAMPETIER, Y. ETIENNE und R. KULLMANN, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **234**, 1985 [1952].

8) COURTAULDS LTD., Franz. Pat. 1 219927 v. 14. 4. 59.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Kohlenoxysulfid: Durch 376 g einer mit Chlorwasserstoff und Stickstoff entwässerten $\text{LiCl}/\text{KCl}/\text{K}_2\text{S}$ -Schmelze wurde bei 380–400° mit etwa 2 Blasen/Sek. (Waschflasche) *Phosgen* geleitet. Die Analyse der aufgefundenen Reaktionsprodukte ergab 75% COS (Sdp. –48°) und ungefähr 25% CO_2 . Die Umsetzung war vollständig. COS wurde durch IR-Spektrum und Analyse⁹⁾ bestimmt.

COS (60.1) Ber. C 19.97 O 26.62 S 53.34 Gef. C 19.7 O 26.4 S 53.1

Hexamethylidisilthian: In einem Duranbecherglas mit Planschliffdeckel wurden etwa 1600 g einer eutektischen Mischung aus *Lithiumchlorid* und *Kaliumchlorid* geschmolzen und entwässert. Dann wurden etwa 25 Gew.-% K_2S eingetragen und über einen Verdampfer innerhalb von 4 Stdn. bei etwa 400° 190 g *Trimethylchlorosilan* eingeleitet. Es wurden 68 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ zurückgewonnen und 81 g (81%, bez. auf umgesetztes $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$) *Hexamethylidisilthian* (Sdp. 162 bis 163°) aufgefunden. Das Produkt wurde durch IR-Spektrum¹⁰⁾ und Analyse identifiziert.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{SSi}_2$ (178.4) Ber. C 40.40 H 10.16 S 17.97 Gef. C 40.8 H 10.2 S 17.8

Temperatursteigerung führt zu thermischer Zersetzung und Abscheidung von schwefelhaltigen Produkten an den Gefäßwänden.

⁹⁾ E. P. TREADWELL, Lehrbuch d. Analyt. Chemie, Bd. II, 11. Aufl., S. 657, Verlag Franz Deuticke, Wien 1939.

¹⁰⁾ H. KRIEGSMANN, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 1088 [1957].

© Verlag Chemie, GmbH. 1964 – Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), 694 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3, Postfach 129/149 – Fernsprecher Sammelnummer 3635 – Fernschreiber 04–65516 chemieverl wnh. – Telegrammadresse: Chemieverlag Weinheimbergstr.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält der Verlag sich vor. – Die Herstellung einzelner fotomechanischer Vervielfältigungen zum innerbetrieblichen oder beruflichen Gebrauch ist nur nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens 1958 und des Zusatzabkommens 1960 erlaubt. Nähere Auskunft hierüber wird auf Wunsch vom Verlag erteilt. – Preis jährlich DM 190. – zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 16.–. Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 9, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 9075, mitgeteilt. – Zahlungen an: Verlag Chemie, GmbH., 694 Weinheim/Bergstr. – Postfach 129/149 – Postscheckkonten: 6 Frankfurt/M. Nr. 145314, Wien 108750, Zürich VIII 47055, Stockholm 74137. Banken: Deutsche Bank AG., 694 Weinheim/Bergstr., Kto.-Nr. 11320; Dresdner Bank AG., 68 Mannheim, Kto.-Nr. 24021; Volksbank eGmbH., 694 Weinheim/Bergstr., Kto.-Nr. 248; First National City Bank, New York, Kto.-Nr. 10200946. – Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. – Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. – Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr.