

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

110. Jahrg. Nr. 10

S. 3241 – 3466

Ubiquitäres Ammonium-tetraschwefelpentanitrid, $\text{NH}_4[\text{S}_4\text{N}_5]$

Otto J. Scherer* und Gotthelf Wolmershäuser

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Pfaffenbergstr. 95, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 13. Dezember 1976

$\text{NH}_4[\text{S}_4\text{N}_5]$ bildet sich bei der Umsetzung von S_2Cl_2 , SCl_2 , SCl_4 , $(\text{ClSN})_3$ und S_4N_4 mit NH_3 .

Ubiquitous Ammonium Tetrasulfur Pentanitride, $\text{NH}_4[\text{S}_4\text{N}_5]$

$\text{NH}_4[\text{S}_4\text{N}_5]$ is formed by the reaction of S_2Cl_2 , SCl_2 , SCl_4 , $(\text{ClSN})_3$ and S_4N_4 with NH_3 .

Mit der Isolierung und strukturellen Charakterisierung¹⁾ des $\text{NH}_4[\text{S}_4\text{N}_5]$ – das bei der Methanolyse des $[(\text{CH}_3)_3\text{SiN}]_2\text{S}$ entsteht – drängte sich die Frage auf, ob dieses Salz möglicherweise dann entsteht, wenn bei einer Reaktion das bislang unbekannte Schwefeldiimid, $\text{H}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{H}$, oder ein Molekül des Typs $\text{R}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{H}$ als denkbare Zwischenstufe postuliert werden kann. Eine Antwort erhofften wir uns von der Nachprüfung der Umsetzung von Schwefelchloriden, $(\text{ClSN})_3$ und S_4N_4 mit Ammoniak.

Bereits 1835 beschreibt Gregory²⁾ die Ammonolyse des Dischwefeldichlorids, die zur Entdeckung des S_4N_4 führte. Seine Standard-Synthesemethoden³⁾ wurden mannigfach variiert. Als Nebenprodukte wurden bislang NH_4Cl , Schwefel, S_7NH , $\text{S}_6(\text{NH})_2$ und $\text{S}_5(\text{NH})_3$ isoliert. Wir fanden jetzt, daß bei diesen Syntheseverfahren ((1), (2) des Reaktionsschemas) zusätzlich unterschiedliche Mengen an $\text{NH}_4[\text{S}_4\text{N}_5]$ gebildet werden.

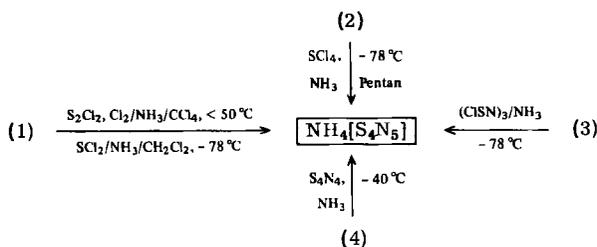
Die Ammonolyse des $(\text{NSCl})_3$ soll $(\text{NSNH}_2)_3$ ergeben^{4a, b)}. Für das hieraus in wäßrigem NH_3 mit AgNO_3 gefällte gelbe, sehr explosive Silbersalz wurde zunächst die Summen-

¹⁾ W. Flues, O. J. Scherer, J. Weiß und G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **88**, 411 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 379 (1976).

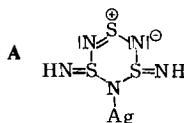
²⁾ J. Gregory, *J. Pharm.* **21**, 315; **22**, 301 (1835).

³⁾ Z. B.: ^{3a)} M. Becke-Goehring, *Inorg. Synth.* **VI**, 124 (1960). – ^{3b)} M. Villeno-Blanco und W. L. Jolly, *ebenda* **IX**, 98 (1967).

⁴⁾ ^{4a)} Dissertation H. Malz, Univ. Heidelberg 1954. – ^{4b)} W. Berg, M. Goehring und H. Malz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **283**, 13 (1956).



formel AgS_4N_5 angegeben^{4a)}, gleichzeitig aber der Vermerk angebracht, daß diese zum einen recht merkwürdig erscheint, zum anderen keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt, da die Verbindung möglicherweise noch 1 oder 2H-Atome enthält^{4a)}. Einige Jahre später formulierte *Becke-Goehring* diese Verbindung als $\text{AgS}_3\text{N}_5\text{H}_2$, für das Struktur A als wahrscheinlich angesehen wird⁵⁾.



Unsere Untersuchungen haben jetzt gezeigt, daß das bei der Ammonolyse des $(\text{ClSN})_3$ gebildete Produktgemisch bereits das $\text{NH}_4[\text{S}_4\text{N}_5]$ enthält. Die Stoffbilanz (N_2 konnte quantitativ nachgewiesen werden) weist auf folgende Gleichung hin:



Die Umsetzung von S_4N_4 mit NH_3 wurde bereits 1904 von *Ruff* et al.⁶⁾ untersucht. Sie formulierten die Bildung eines $\text{S}_4\text{N}_4 \cdot 2\text{NH}_3$, was von *Becke-Goehring* et al. bestätigt wurde; diese Autoren bevorzugten allerdings die Formulierung als $\text{S}_2\text{N}_2 \cdot \text{NH}_3$ ⁷⁾. Leitfähigkeitsmessungen^{8, 9)} am System $\text{S}_4\text{N}_4/\text{NH}_3$ weisen auf einen ziemlich starken Elektrolyten in dieser Lösung hin. Das in der Literatur^{6, 7)} beschriebene zinnoberröte $\text{S}_4\text{N}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ (oder $\text{S}_2\text{N}_2 \cdot \text{NH}_3$) besteht – wie ein IR-spektroskopischer Vergleich mit dem S_4N_5 -Anion¹⁰⁾ beweist – bereits teilweise aus $\text{NH}_4[\text{S}_4\text{N}_5]$. Wäscht man das zinnoberröte Produkt mehrmals mit Ether, so gehen ca. 40% mit tieferer Farbe in Lösung (ungeklärt ist im Augenblick die Frage, um welche Verbindung oder Verbindungen es sich dabei handelt). Der Rückstand besteht fast ausschließlich aus $\text{NH}_4[\text{S}_4\text{N}_5]$ und Spuren S_4N_4 .

Bemerkenswert ist weiterhin die Tatsache, daß $\text{Na}[\text{S}_4\text{N}_5]$ ¹⁰⁾ kürzlich auch durch Umsetzung von S_4N_4 mit NaN_3 erhalten werden konnte¹¹⁾.

⁵⁾ M. *Becke-Goehring*, *Angew. Chem.* **73**, 589 (1961); M. *Becke-Goehring* und F. *Fluck* in C. B. *Colburn*, *Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry*, Vol. 1, S. 195, Elsevier Publishing Company, New York 1966.

⁶⁾ O. *Ruff* und E. *Geisel*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **37**, 1573 (1904).

⁷⁾ M. *Becke-Goehring* und R. *Schwarz*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **296**, 3 (1958).

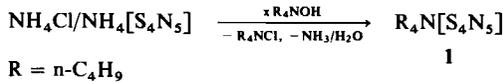
⁸⁾ J. T. *Nelson* und J. J. *Lagowski*, *Inorg. Chem.* **6**, 1292 (1967).

⁹⁾ A. P. *Zipp* und E. C. *Evers*, *Inorg. Chem.* **8**, 1746 (1969).

¹⁰⁾ O. J. *Scherer* und G. *Wölmershäuser*, *Angew. Chem.* **87**, 485 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 485 (1975).

¹¹⁾ J. *Bojes*, P. M. *Boorman* und T. *Chivers*, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **12**, 551 (1976).

Das nach den im Reaktionsschema aufgezeigten Syntheseverfahren gebildete $\text{NH}_4[\text{S}_4\text{N}_5]$ fällt bei (1)–(3) im Gemisch mit NH_4Cl an. Seine Abtrennung sowie Reinigung bei (4) erfolgt durch Fällung als Tetrabutylammonium-tetraschwefelpentanitrid (1)¹⁾.



1, das aus Aceton/Essigester (1:1) umkristallisiert werden kann, ist in seinen physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften (IR-Spektrum) mit dem von uns kürzlich auf anderem Wege erstmals dargestellten Salz identisch¹⁾. Welcher Natur die Zwischenstufen bei der Bildung des $\text{NH}_4[\text{S}_4\text{N}_5]$ nach Verfahren (1)–(4) sind, ist noch unbekannt. Möglicherweise spielt aber die Gruppierung $-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{H}$ eine entscheidende Rolle. So ergibt z. B. die Alkohololyse der Verbindungen $\text{RN}=\text{S}=\text{N}-\text{S}-\text{N}=\text{S}=\text{NR}$ und $\text{RR}'\text{N}-\text{S}-\text{N}=\text{S}=\text{NR}$ ($\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$, $\text{R}' = (\text{CH}_3)_3\text{C}$) bislang als einziges definierbares Produkt $\text{NH}_4[\text{S}_4\text{N}_5]$ ¹²⁾.

Die hier aufgeführten Untersuchungen stützen gleichzeitig die von uns aufgestellte Hypothese¹⁾: S_4N_5^- nimmt möglicherweise in der Chemie binärer Schwefel-Stickstoff-Anionen eine ähnliche Schlüsselstellung wie S_4N_3^+ bei den Kationen und S_4N_4 bei den neutralen Spezies ein.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die großzügige Unterstützung.

Experimenteller Teil

1.a) $\text{NH}_4[\text{S}_4\text{N}_5]$ durch Umsetzung von S_2Cl_2 mit Cl_2 und NH_3 : 27,0 g (0,2 mol) S_2Cl_2 in 700 ml CCl_4 werden analog Lit.^{3a)} mit Cl_2 und NH_3 umgesetzt und aufgearbeitet. Nach Absaugen des Lösungsmittels wird der Rückstand 5 min mit 250 ml Wasser geschüttelt, abgesaugt und das S_4N_5^- mit 0,75 M ($n\text{-C}_4\text{H}_9$)₄NOH/Wasser-Lösung als $\text{R}_4\text{N}[\text{S}_4\text{N}_5]$ ausgefällt. Das Salz wird in einem Glasfiltertiegel abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 1,00 g (2,3%, bezogen auf eingesetzten Schwefel). Umkristallisation wie bei 4. beschrieben.

1.b) $\text{NH}_4[\text{S}_4\text{N}_5]$ durch Umsetzung von SCl_2 mit NH_3 : Zu ca. 25 ml flüssigem NH_3 (gut getrocknet) wird bei -78°C langsam eine Lösung von 1,62 g (15,74 mmol) frisch dest. SCl_2 in ca. 20 ml trockenem CH_2Cl_2 getropft. Unter Rühren läßt man innerhalb von ca. 2 h auf Raumtemp. auftauen, wobei die anfänglich tiefviolette bis schwarze Farbe in orange übergeht (überschüssiges NH_3 verdampft). Das Lösungsmittel wird über eine G3-Fritte filtriert und der orange Rückstand ca. 1 h im N_2 -Strom getrocknet. Anschließend wird mit ca. 20 ml Wasser aufgeschlämmt und wie unter 1.a) beschrieben das $\text{R}_4\text{N}[\text{S}_4\text{N}_5]$ isoliert. Ausb. 73,5 mg (4,2%, bezogen auf eingesetzten Schwefel). Umkristallisation wie bei 4. beschrieben.

2. $\text{NH}_4[\text{S}_4\text{N}_5]$ durch Umsetzung von SCl_4 mit NH_3 : Zu 1,62 g (15,74 mmol) frisch dest. SCl_2 kondensiert man bei -78°C ca. 3 ml chlorwasserstoffreies Cl_2 . Nach Entfernen des Cl_2 -Überschusses i. Wasserstrahlvak. bei -78°C verbleibt SCl_4 als schwach gelbe Substanz. Diese wird mit ca. 30 ml trockenem Pentan bei -78°C aufgeschlämmt und langsam trockenes NH_3 (ca. 25 ml) einkondensiert. Dabei bilden sich zwei Phasen, eine farblose Pentan- und eine rote NH_3 -Phase. Beim Auftauen auf Raumtemp. verdampft überschüssiges NH_3 . Die orange Aufschlammung wird filtriert (G3-Fritte) und der Rückstand ca. 30 min im N_2 -Strom getrocknet. Anschließend

¹²⁾ Dissertation G. Wolmershäuser, Univ. Kaiserslautern 1976.

wird mit 20 ml Wasser aufgeschlämmt und $R_4N[S_4N_5]$, wie bei 1.a) beschrieben, ausgefällt und isoliert. Ausb. 273.0 mg (16%, bezogen auf die Zerfallsgleichung des HNSNH (S. 3242)). Umkristallisation wie bei 4. beschrieben.

3. $NH_4[S_4N_5]$ durch Umsetzung von $(NSCl)_3$ mit NH_3 : Zu 912.3 mg (3.73 mmol) $(NSCl)_3$ werden bei $-78^\circ C$ unter Rühren ca. 10 ml trockenes NH_3 einkondensiert und die sich bildende N_2 -Menge in einer Gasbürette aufgefangen (gef. 21.8 ml, ber. 20.9 ml). Zwischen dem mit einem Trockeneiskühler versehenen Reaktionsgefäß und der Gasbürette wird eine Kühlfalle (Aceton, Trockeneis) eingebaut. Die Lösung färbt sich orangerot. Nach dem Abdampfen des überschüssigen NH_3 bleibt ein festes, orangerotes, vollständig wasserlösliches Produkt zurück. Zur wäßrigen Lösung gibt man ca. 4 ml einer 0.75 M $(n-C_4H_9)_4NOH$ -Lösung (exotherme Reaktion), wobei $R_4N[S_4N_5]$ als roter Niederschlag ausfällt. Aufarbeitung und Isolierung wie bei 1.a) beschrieben. Beim Trocknen i. Vak. wird der Niederschlag gelb. Ausb. 0.580 g (48%, bezogen auf die auf S. 3242 angegebene Stöchiometrie). Umkristallisation wie bei 4. beschrieben.

4. $NH_4[S_4N_5]$ durch Umsetzung von S_4N_4 mit NH_3 : Zu 0.61 g (3.3 mmol) S_4N_4 werden unter Rühren bei $-78^\circ C$ ca. 20 ml trockenes NH_3 einkondensiert. Bei ca. $-40^\circ C$ (beginnender Rückfluß) löst sich allmählich S_4N_4 unter Rotfärbung. Anschließend wird langsam auf Raumtemp. erwärmt, wobei überschüssiges NH_3 verdampft und eine zinnberrote Masse als Rückstand verbleibt. Diese wird ca. 30 s i. Ölpumpenvak. getrocknet; dabei ist an den Rändern bereits leichte Dunkelfärbung zu beobachten. Der Kolbeninhalt wird in möglichst wenig Wasser gelöst und vom unlöslichen (11 mg S_4N_4) über eine Glasfritte in einen Überschuß an $(n-C_4H_9)_4NOH$ -Lösung (ca. 0.8 M) filtriert. Dabei fällt $R_4N[S_4N_5]$ zunächst als schwach roter Niederschlag aus, der wie bei 1.a) beschrieben isoliert wird. Nach dem Trocknen ist die Substanz gelb. Ausb. 0.381 g (26%, bezogen auf eingesetztes S_4N_4 ; nicht berücksichtigt ist dabei die Tatsache, daß ein Teil des Schwefels im etherlöslichen Anteil sich befindet). Das nach diesem und den voranstehend beschriebenen Versuchen erhaltliche $R_4N[S_4N_5]$ kann aus Aceton/Essigester (1:1) umkristallisiert werden (im Eischrank auskristallisieren lassen). Sein IR-Spektrum sowie das der Produkte aus Gl. (1)–(3) stimmen im Bandenbereich des Anions mit dem des $Na[S_4N_5]$ überein¹⁰⁾.

$C_{16}H_{36}N_6S_4$ (440.8) Ber. C 43.60 H 8.23 N 19.07 S 29.10
Gef. C 43.72 H 8.10 N 18.90 S 28.86

[520/76]