

Über die Darstellung von Trilithium-trisulfimid (Trilithium-1,3,5,2,4,6-trithiatiazin-1,1,3,3,5,5-hexaoxid) und die thermische Zersetzung einiger Salze des Trisulfimids

Von

E. Nachbaur und E. Baumgartner

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Graz, Österreich

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 5. März 1973)

The Formation of Trilithiumtrisulfimid (Trilithiumhexaoxocyclotrithiazane) and the Thermolysis of Some Trisulfimid Salts.

Trilithiumhexaoxocyclotrithiazane* (trilithiumtrisulfimid) has been prepared for the first time by reaction of triammoniumtrisulfimid with LiOH in a solid state reaction and by using high boiling alcohols as reaction medium. The thermolysis of different salts of trisulfimid (Na-, K-, Li-, Ag-, NH₄-salt) has been studied by thermoanalytical methods in the region between 25—500 °C. The course of decomposition of these compounds is discussed by IR and chromatographic measurements.

Einleitung

Traube^{1, 2} beschreibt erstmalig Salze des „Sulfimids“ (HN = SO₂) — ohne jedoch deren trimere Struktur zu erkennen — und gibt erste qualitative Hinweise auf die thermische Zersetzlichkeit einzelner Salze dieser Verbindung. *Hantzsch* und *Holl*³ bewiesen 1901 durch Molekulargewichtsbestimmungen, daß diese Verbindungen trimer sind und erwähnen erstmals organische Derivate des Trisulfimids. Neuere Arbeiten^{4, 5} beinhalten Darstellungsmethoden für Alkali-, Erdalkali- und einige Schwermetallsalze. Das Trilithiumsalz ist bislang in der Literatur noch nicht erwähnt.

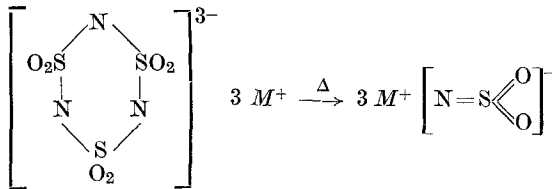
Da die enorme Hygroskopizität der Lithiumverbindung einer Gewinnung aus wäßrigem Medium entgegensteht, wurde versucht, sie unter anhydrischen Bedingungen darzustellen. Die Umsetzung

* Diesen Namen verwendet *I. Haiduc* in: The Chemistry of Inorganic Ring Systems. Wiley-Interscience, 1970.

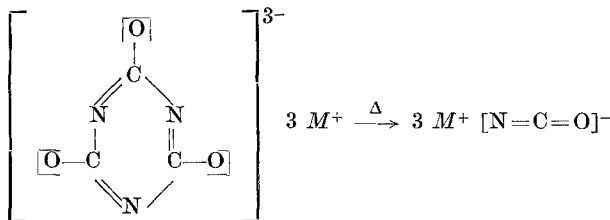
von Triammonium-trisulfimid mit Lithiumhydroxid in hochsiedenden wasserfreien organischen Lösungsmitteln (n-Butanol, Tetrahydrofurfurylalkohol) hat sich dabei als besonders erfolgreich erwiesen.

Die Methode der Darstellung von Salzen des Trisulfimids durch Reaktion entsprechender Metallhydroxide mit Triammonium-trisulfimid in hochsiedenden Alkoholen, in Analogie zur Gewinnung von Lithiumcyanuraten⁶, bewährte sich auch beim Na- und K-Salz.

Die thermische Zersetzung von Li-, Na-, K-, NH₄- und Ag-Trisulfimid wurde vor allem im Hinblick auf eine mögliche thermische Depolymerisation des Trisulfimidringes unter Bildung der entsprechenden Salze des „monomeren Sulfimids“ untersucht, wobei das entstehende



Imidodioxosulfat(VI)-Ion (NSO₂)⁻ als ein Iminoderivat des SO₃ aufgefaßt werden muß. Eine außergewöhnliche Instabilität dieses Imidodioxosulfat(VI)-Ions ist von vornherein nicht zu erwarten, da sowohl Verbindungen, welche das Diimidodioxosulfat(VI)-Ion⁷, (SN₂O₂)⁴⁻, ein Stickstoffderivat des Sulfations, wie auch Salze des Sulfinylimins (Thionylimids) der Zusammensetzung M(NSO)⁸ bereits dargestellt werden konnten. Eine thermische Depolymerisation obiger Art wurde einwandfrei bei der Thermolyse von Salzen der Cyanursäure unter Bildung der entsprechenden Cyanate nachgewiesen^{6, 9}:

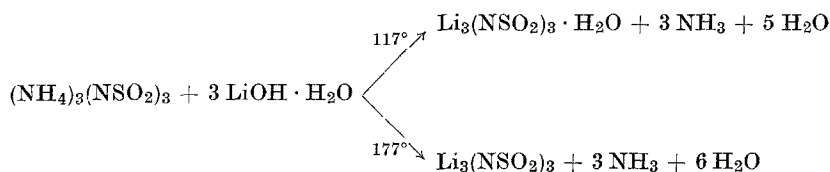


Trotz intensiver Bemühungen konnten jedoch unter den von uns gewählten Reaktionsbedingungen keine Verbindungen der Zusammensetzung M(NSO₂) erhalten werden. Vielmehr erfolgt eine unterschiedliche Zersetzung des Trisulfimidringes in Abhängigkeit vom vorliegenden Kation.

Ergebnisse und Diskussion

Zur Darstellung des Trilithium-trisulfimids wurde LiOH im Verhältnis 3 : 1 mit Triammonium-trisulfimid in Tetrahydrofurfurylalkohol (Sdp. 177 °C) zum Sieden erhitzt; das bei der Reaktion gebildete Wasser wurde azeotrop abdestilliert. Durch einmaliges Umfällen aus absol. methanol. Lösung mit absol. Äther konnte das wasserfr. Trilithium-trisulfimid in sehr reiner Form (> 99%) erhalten werden. Diese Verbindung, die keinen Schmelzpunkt zeigt, sondern sich bei Temperaturen über 306 °C zersetzt, ist äußerst hygroskopisch, so daß sie nur unter Ausschluß aller Feuchtigkeitsspuren gehandhabt werden kann.

Wird die Reaktion unter den gleichen Bedingungen in n-Butanol (Sdp. 117 °C) durchgeführt, so entsteht das Trilithium-trisulfimid-Monohydrat, das weit weniger hygroskopisch ist; es verliert das Kristallwasser bei der thermogravimetrischen Untersuchung erst bei 172 °C.

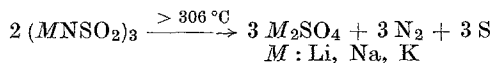


Erhitzt man eine Mischung von Lithiumhydroxid und Triammonium-trisulfimid (3 : 1) mehrere Stunden auf 180 °C, so erhält man ebenfalls wasserfr. Trilithium-trisulfimid, welches auf die oben beschriebene Art gereinigt werden kann.

Versuche, bei denen an Stelle von Lithiumhydroxid Lithiumcarbonat eingesetzt wurde, führten zu keinen einheitlichen Produkten, da bei der Reaktionstemperatur bereits eine Zersetzung des Triammoniumsalzes eintritt.

1. Thermolyse der Alkalisalze des Trisulfimids

Die drei untersuchten wasserfreien Alkalisalze (Li-, Na-, K-Salz) des Trisulfimids zeigen kein völlig übereinstimmendes Verhalten bei der thermischen Zersetzung. Sie beginnt aber einheitlich in allen drei Fällen bei 306 °C und erfolgt nach der Reaktionsgleichung:



wobei die Lithiumverbindung die geringste Zersetzungsgeschwindigkeit aufweist.

Die Thermogramme (siehe Abb. 1) zeigen durchwegs zwei Stufen, wobei jedoch keine Zwischenverbindung gebildet wird, sondern diese Zweistufigkeit durch die unterschiedliche Flüchtigkeit der Reaktionsprodukte Stickstoff und Schwefel hervorgerufen wird. Im Falle der Na- und K-Verbindung wurde festgestellt, daß im Temperaturbereich zwischen 306 °C und 400 °C ca. 94% des nach der Reaktionsgleichung

zu erwarteten Stickstoffs freigesetzt werden (1. Zersetzungsstufe) und erst bei $> 444\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Siedepunkt des Schwefels) der bereits gebildete elementare Schwefel abdestilliert (2. Zersetzungsstufe).

Bei der Lithiumverbindung hingegen werden bis zur Temperatur von $444\text{ }^{\circ}\text{C}$ lediglich 46% des Stickstoffs abgegeben, was den schon erwähnten langsameren thermischen Abbau dieser Verbindung beweist.

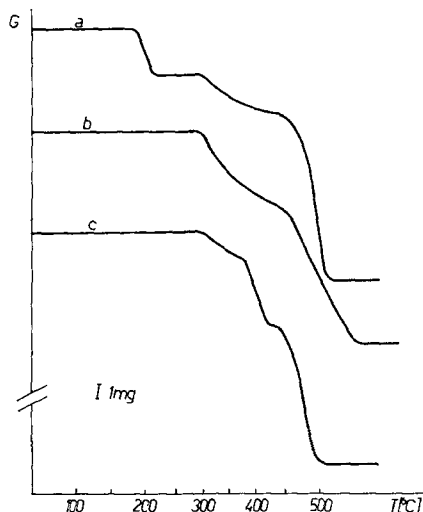


Abb. 1. Thermogramme. a) $(\text{LiNSO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Einwaage 55,3 mg; b) $(\text{NaNSO}_2)_3$, Einwaage 50,1 mg; c) $(\text{KNSO}_2)_3$, Einwaage 62,4 mg. Aufheizgeschwindigkeit $4^{\circ}/\text{Min}$.

Das Trilithium-trisulfimid-Monohydrat verliert bei $172\text{ }^{\circ}\text{C}$ sein Kristallwasser und verhält sich bei weiterer Temperaturerhöhung analog der wasserfreien Verbindung.

2. Thermolyse des Triammonium-trisulfimids

In der Literatur¹⁰ wird die thermische Zersetzung des Triammonium-trisulfimids durch einen stufenlosen Verlauf beginnend bei $225\text{ }^{\circ}\text{C}$ charakterisiert, ohne weitere Angaben über entstandene Reaktionsprodukte. Unseren Untersuchungen zufolge verläuft die Thermolyse dieser Verbindung jedoch in zwei Stufen (siehe Abb. 2), wobei als fester Rückstand Ammoniumimidodisulfonat gebildet wird, was durch chromatographische Untersuchungen wie auch IR-spektroskopische Messungen exakt bewiesen werden konnte.

Eine im Rohofen unter Stickstoffatmosphäre (gleiche Verhältnisse wie in der Thermowaage) durchgeführte Zersetzung des Tri-

ammoniumsalzes (Einwaage: 1 g) sollte Hinweise auf die Stöchiometrie dieser ersten Zersetzungsstufe geben. Ab 225 °C beobachtet man unter gleichzeitiger Abgabe von wenig NH₃ das Absublimieren einer weißen und einer tiefrot gefärbten Substanz, die sich an den kalten Teilen des Reaktionsrohres niederschlagen. Auf Grund der größeren Flüchtigkeit der roten Substanz, welche die Rohrwandung filmartig überzieht, kam es zu keiner vollständigen Überlagerung der Kondensationszonen, so daß die weiße Substanz IR-spektroskopisch eindeutig, als Sulfamid, identifiziert werden konnte. Das IR-Spektrum wie auch das UV-Vis-Spektrum (in absol. CH₃OH) der roten Substanz zeigen praktisch völlige Übereinstimmung mit den von *Fluck* und *Becke-*

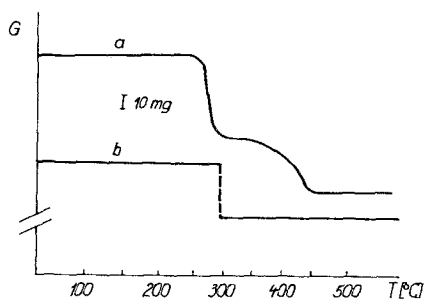
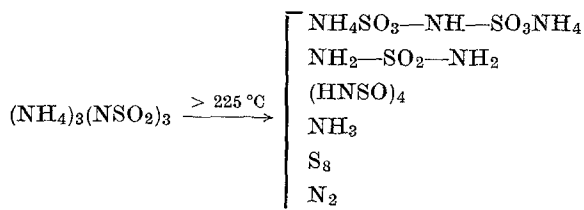


Abb. 2. Thermogramme. a) (NH₄)₃(NSO₂)₃, Einwaage 88,0 mg; b) (AgNSO₂)₃, Einwaage 76,1 mg. Aufheizgeschwindigkeit 4°/Min.

*Goehring*¹¹ mitgeteilten Spektren des tetrameren Sulfinylimins (Thionylimids) (HNSO)₄.

Weiters konnte nach Ablösen der filmartig abgeschiedenen roten Festsubstanz mit absolutem Aceton elementarer Schwefel als weiteres, absublimesiertes Zersetzungsprodukt zweifelsfrei festgestellt werden. Das Auftreten von Schwefel in elementarer Form bzw. in der Oxidationsstufe IV beweist den Ablauf von Redoxreaktionen während der Thermolyse, wobei als Oxidationsprodukt nur die Bildung von elementarem Stickstoff angenommen werden kann.

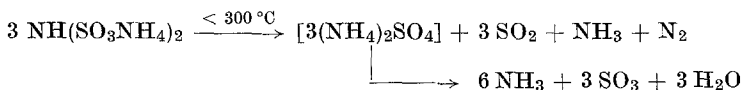
Lediglich auf Grund der beobachteten Zersetzungsprodukte



war es jedoch bislang nicht möglich, eine eindeutige Stöchiometrie für die

Thermolyse des Triammonium-trisulfimids anzugeben. Eine vollständige Aufklärung des Reaktionsgeschehens, vor allem der Nachweis des nukleophilen Angriffs von NH_3 am Sulfimidring als wahrscheinlichen Primärschritt, soll Aufgabe weiterer Untersuchungen sein.

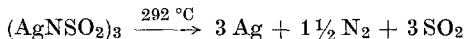
Das bei der Thermolyse gebildete Ammonium-imidodisulfonat zersetzt sich beim weiteren Aufheizen, wie in der Literatur beschrieben¹², oberhalb 300 °C stufenlos nach der Reaktionsgleichung:



wobei das intermediär entstehende Ammoniumsulfat sofort zu Ammoniak, Schwefeltrioxid und Wasser weiter zerfällt.

3. Die Thermolyse des Trisilber-trisulfimids

Der thermische Abbau des wasserfreien Trisilbersalzes erfolgt explosionsartig bei 292 °C, wobei unter Abgabe von N_2 und SO_2 nur elementares Silber als fester Rückstand verbleibt.



Der thermogravimetrisch bestimmte Gewichtsverlust entspricht exakt der Stöchiometrie obiger Reaktionsgleichung (siehe Abb. 2).

Experimenteller Teil

1. Allgemeines

Verwendete Reagentien: $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 98% purum, Li_2CO_3 99,5% puriss., Sulfamid 99% puriss., Tetrahydrofurfurylalkohol purum (Fluka, Buchs), NaOH 97% p. a., KOH 86% p. a. (Loba, Fischamend), AgNO_3 puriss. (Ögussa, Wien), n-Butanol p. a. (E. Merck, Darmstadt).

Methanol wurde über Magnesiumspänen, Äther über Na absolutiert.

Das Trisilber-trisulfimid wurde nach *Heinze* und *Mewsen* dargestellt⁴.

2. Darstellung von Trilithium-trisulfimid

a) 1,26 g (0,03 Mol) $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ werden in 60 ml Tetrahydrofurfurylalkohol gelöst und 2,88 g (0,01 Mol) Triammonium-trisulfimid unter Rühren zugegeben. Das bei der Reaktion entstehende Ammoniak entweicht, das Reaktionswasser wird azeotrop abdestilliert und anschließend wird bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels (177 °C) erhitzt. Es bildet sich das Trilithium-trisulfimid als in Tetrahydrofurfurylalkohol schwerlösliche Verbindung, die unter Luftabschluß abgesaugt wird. Zur Reinigung wird das Salz in wenig absol. Methanol gelöst und mit absol. Äther gefällt. Wegen des stark hygroskopischen Verhaltens der Verbindung muß die Substanz unter vollständigem Ausschluß von Feuchtigkeitsspuren behandelt werden. Ausb. 2,21 g (88% d. Th.).

Wird als Lösungsmittel n-Butanol (Sdp. 117 °C) verwendet, so wird unter ansonst gleichen Bedingungen das Trilithium-trisulfimid-Monohydrat erhalten.

(LiNSO₂)₃ · H₂O. Ber. N 15,38%, H 0,74%, Li 7,69%.
Gef. N 15,33%, H 0,76%, Li 7,58%.

b) Lösungsmittelfreie Darstellung des Trilithium-trisulfimids: 288 mg (1 mMol) Triammonium-trisulfimid und 126 mg (3 mMol) LiOH · H₂O werden in einer Achatschale verrieben und 2 Stdn. auf 180 °C erhitzt. Nach der Reinigung — analog der Darstellung mit Lösungsmittel — wird beim Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluß reines wasserfr. Trilithium-trisulfimid erhalten. Ausb. 214 mg (84% d. Th.).

IR-Spektrum von (LiNSO₂)₃: 1250 cm⁻¹ (vs); 1210 cm⁻¹ (vs); 1160 cm⁻¹ (s); 1100 cm⁻¹ (vs); 1070 cm⁻¹ (vs); 850 cm⁻¹ (vs); 730 cm⁻¹ (w); 630 cm⁻¹ (m); 580 cm⁻¹ (m).

3. Darstellung von Trinatrium-trisulfid

2,88 g (0,01 Mol) Triammonium-trisulfimid werden in 60 ml Tetrahydrofurfurylalkohol mit 1,20 g (0,03 Mol) NaOH wie unter 2a) beschrieben zur Reaktion gebracht. Zur Reinigung des Salzes wird aus einem Wasser/Alkohol-Gemisch umkristallisiert. Ausb. 2,64 g (87% d. Th.).

IR-Spektrum von (NaN₃SO₂)₃: 1240 cm⁻¹ (vs); 1215 cm⁻¹ (vs); 1150 cm⁻¹ (vs); 1120 cm⁻¹ (vs); 1080 cm⁻¹ (vs); 1040 cm⁻¹ (vs); 845 cm⁻¹ (vs); 820 cm⁻¹ (vs); 755 cm⁻¹ (w); 675 cm⁻¹ (m); 570 cm⁻¹ (vs).

4. Darstellung von Trikalium-trisulfimid

Das Trikalium-trisulfimid wird ganz analog dem Trinatriumsalz dargestellt. Ausb. 91% d. Th.

IR-Spektrum von (KNSO₂)₃: 1235 cm⁻¹ (vs); 1210 cm⁻¹ (vs); 1145 cm⁻¹ (vs); 1115 cm⁻¹ (vs); 1090 cm⁻¹ (vs); 1050 cm⁻¹ (vs); 840 cm⁻¹ (vs); 815 cm⁻¹ (vs); 735 cm⁻¹ (w); 670 cm⁻¹ (s); 575 cm⁻¹ (vs).

5. Apparatives

Die Thermogramme wurden auf einer Mettler-Thermowaage TA 2 in strömender Stickstoffatmosphäre (99,99% N₂, 5 Liter/Stde.) unter Normaldruck durchgeführt. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug jeweils 4°/Min., die Einwaagen lagen zwischen 50 und 90 mg.

Die IR-Spektren wurden auf einem Beckman-Infrarotspektrophotometer der Type IR-20 A aufgenommen.

Literatur

- ¹ H. Traube, Ber. dtsh. chem. Ges. **25**, 2472 (1892).
- ² H. Traube, Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, 607 (1893).
- ³ A. Hantzsch und A. Holl, Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 3430 (1901).
- ⁴ G. Heinze und A. Meuwesen, Z. Anorg. Allgem. Chem. **275**, 49 (1954).
- ⁵ K. Nara, M. Nakagaki und H. Hiyama, Kogyo Kagaku Zasshi **68**, 606 (1965), Chem. Abstr. **63**, 5222g (1965).
- ⁶ E. Nachbaur und W. Schober, Mh. Chem. **104**, 538 (1973).
- ⁷ E. Nachbaur und A. Popitsch, Angew. Chem. **85**, 355 (1973).

⁸ M. Goehring und J. Messner, Z. Anorg. Allgem. Chem. **268**, 47 (1952); M. Becke-Goehring, R. Schwarz und W. Spiess, Z. Anorg. Allgem. Chem. **293**, 294 (1958).

⁹ T. Roginskaya und A. J. Finkelstein, J. Neorg. Khim. **16**, (3), 626 (1971); Chem. Abstr. **74**, 119526n (1971).

¹⁰ Y. Monteil, Bull. Soc. Chim. Fr. **1971**/7/2474.

¹¹ E. Fluck und M. Becke-Goehring, Z. Anorg. Allgem. Chem. **292**, 229 (1957).

¹² M. Capestan, Ann. Chim. [Paris] [13] **5**, 207 (1960).

Erratum

In der Arbeit von G. Becker und F. Kohler, Mh. Chem. **103**, 556 (1972) ist in der letzten Spalte der Tab. 9 (S. 567) für $\Delta \bar{S}^\ddagger + 2,7; + 2,6; + 3,8; + 3,7$ an Stelle von $- 27,1; - 27,2; - 25,6; - 25,7$ (cal/mol · grad) zu lesen. Die korrigierten Zahlen entsprechen einer Dimerisationsentropie $\Delta S = \Delta \bar{S}^\ddagger - \Delta \bar{S}^\ddagger$ von $- 14,9$ bzw. $- 14,7$ cal/mol · grad für die beiden Parametersätze.