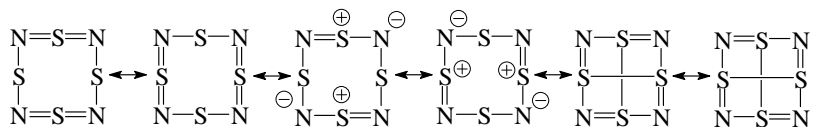


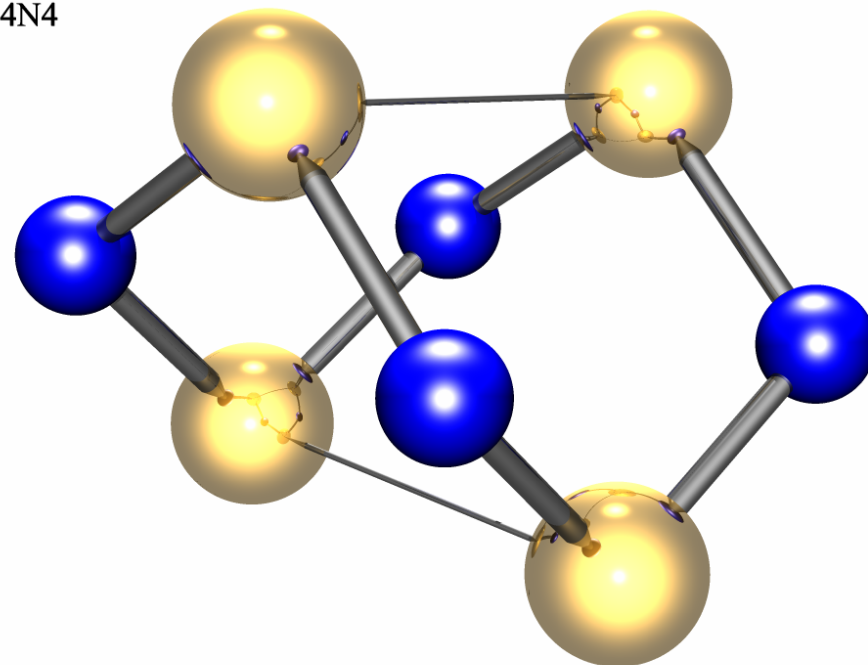
binäre S–N–Verbindungen

viele cyclische und acyclische Verbindungen:
 neuartige Strukturen, ungewöhnliche Eigenschaften
 Schrägbeziehung: ähnliche EN (N: 3.0; S: 2.5)

S_4N_4 : leicht darstellbar; Ausgangsmaterial für S–N-Verbindungen
 orange-gelbe, luftstabile Kristalle
 endotherme Verbindung: explodiert durch Schlag oder rasches Erhitzen (vorsichtiges Erhitzen: $F_p = 178^\circ\text{C}$)
 alle S–N-Abstände äquivalent; S····S-Abstände (2.58Å)
 [S–S-Einfachbindung 2.08Å, van der Waals-Abstand 3.30Å]
 zahlreiche Resonanzhybride ($44e^- = 22 e^-$ -Paare):

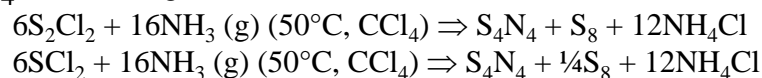


S₄N₄



binäre S–N–Verbindungen

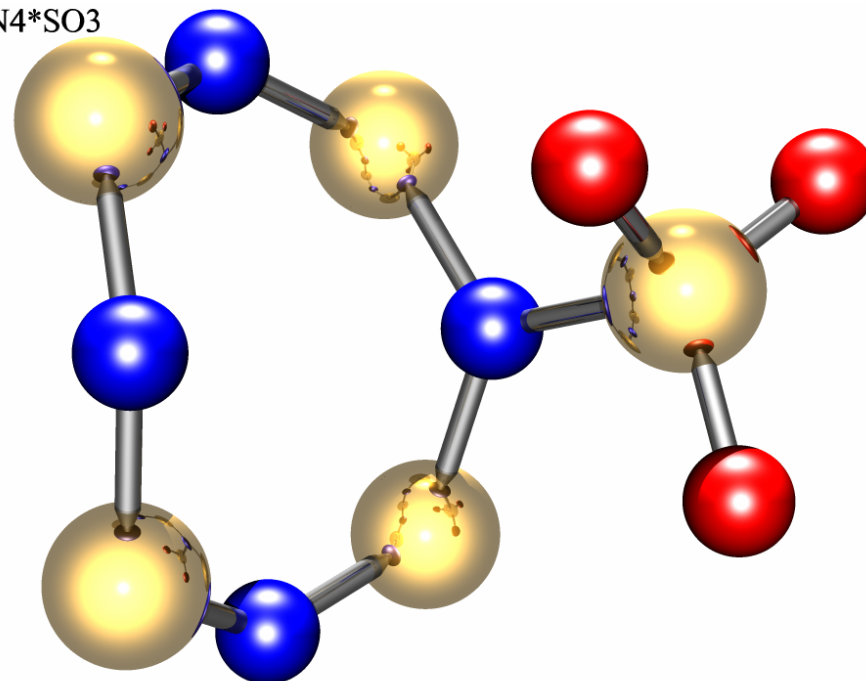
S_4N_4 : Darstellung:



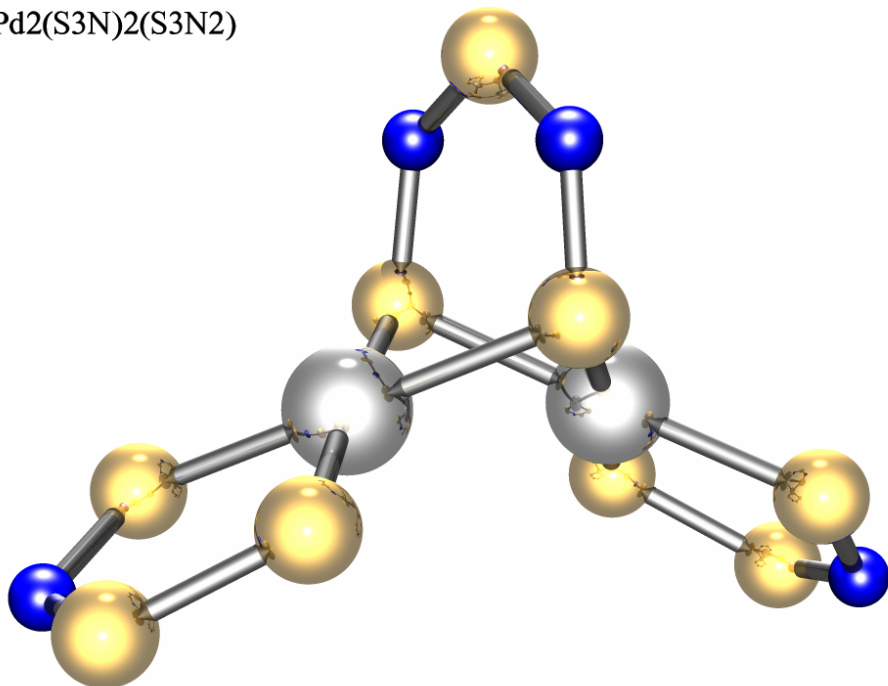
Reaktionen:

- Adduktbildung mit Lewis-Säuren (BF_3 , $SbCl_5$, SO_3):
 4 S-Atome statt der N-Atome koplanar
- Bildung cyclischer Kationen, Anionen: $\Rightarrow S_4N_4^{+2}$; $S_4N_5^-$
- Addition an den Ring: $\Rightarrow (S-NH)_4$; $(N-SF)_4$
- Ersatz von N durch S: $\Rightarrow S_{8-n}(NH)_n$ ($n=1\dots 4$)
- Ringkontraktion: 7-, 6-, 5-, 4-gliedrige Heterocyclen (mit oder ohne Substituenten): $\Rightarrow S_4N_2$; S_2N_2 ; $(N-SX)_3$
- Fragmentierung in acyclische S–N-Fragmente, die Metallkomplexe bilden: $\Rightarrow Pd_2(S_3N)_2(S_3N_2)$
- zu komplizierten Heterocyclen mit weiteren Heteroatomen, Polycyclen: $\Rightarrow (N-S=N-E)_2$ ($E = AsMe, SiMe_2$); S_5N_6
- vollständige Spaltung aller S–N-Bindungen: $\Rightarrow H_2S, NH_3$

S₄N₄*SO₃



Pd2(S3N)2(S3N2)



© Ferdinand Belaj

binäre S–N–Verbindungen

S_2N_2 : farblose Kristalle, quadratisch-planarer Ring
in H_2O unlöslich, in organischen Lösungsmitteln aber löslich
zerfällt durch Schlag oder $T > 30^\circ C$ explosionsartig

Darstellung durch Depolymerisation von S_4N_4 :

$S_4N_4 \{Ag\text{-Wolle entfernt Nebenprodukt } S_8\} \Rightarrow 2S_2N_2$
mit Lewis-Säuren Addukte:

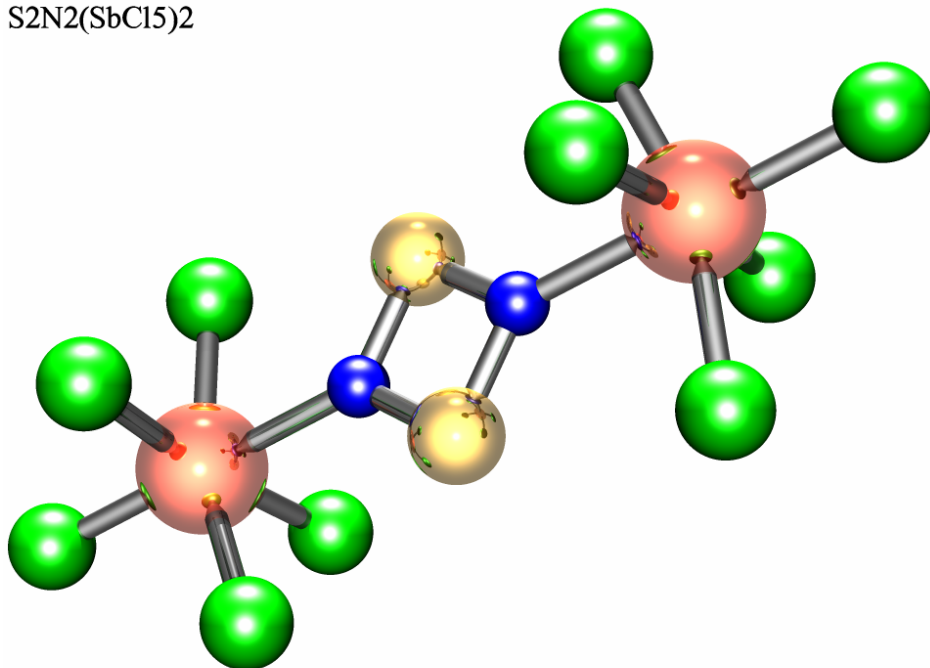
z.B. $S_2N_2(SbCl_5)_2$ [orange Kristalle]: S_2N_2 fast unverändert
interessanteste Reaktion: auch im festen Zustand bei RT von selbst
eintretende allmähliche Polymerisation zu kristallinem $(SN)_x$

$(SN)_x$: Polythiazyl ($F_p = 130^\circ C$): bronzefarben, metallischer Glanz:
Resonanzsystem aus konjugierten Einfach- und Doppelbindungen
mit $9 e^-$ am S-Atom: pro SN-Einheit ein antibindendes $\pi-e^-$
Durch Überlappung der π^* -Orbitale: halbbesetztes Leitungsband
(vgl. Li-Metall) \Rightarrow eindimensionales Metall:
bei 40K: Leitfähigkeit (\parallel) = $1000 \times$ Leitfähigkeit (\perp)

© Ferdinand Belaj

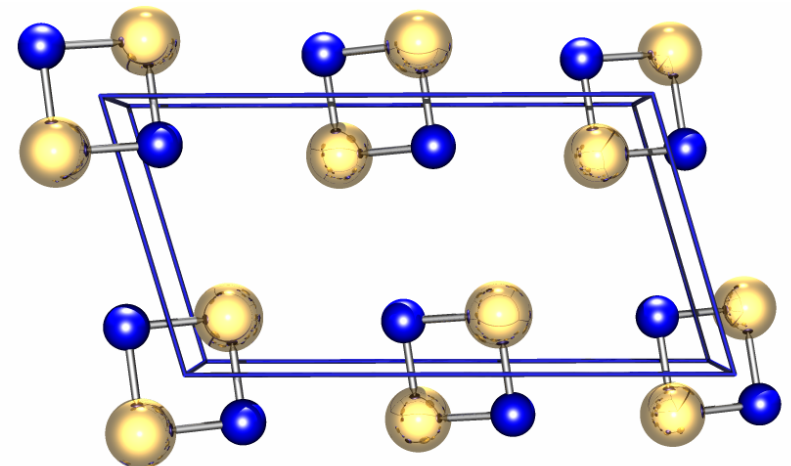
6

$S_2N_2(SbCl_5)_2$

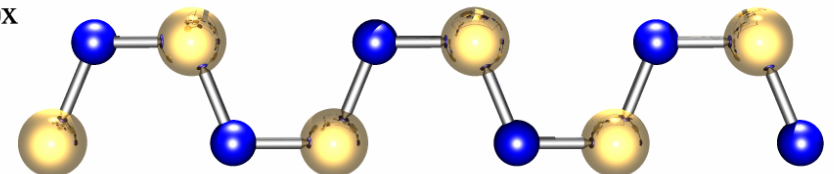


© Ferdinand Belaj

S_2N_2



$(SN)_x$

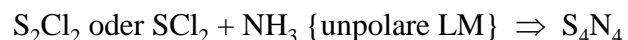


© Ferdinand Belaj

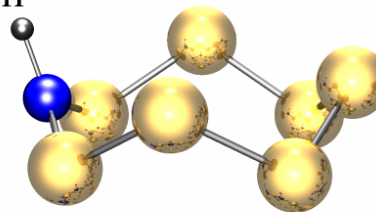
Schwefelimide

$S_{8-n}(NH)_n$ ($n = 1 \dots 4$): NH iso-elektronisch zu S
 alle zeigen Kronenkonformation wie in S_8
 2 NH-Gruppen sind immer durch S getrennt
 blaßgelbe Verbindungen, F_p 110-160°C

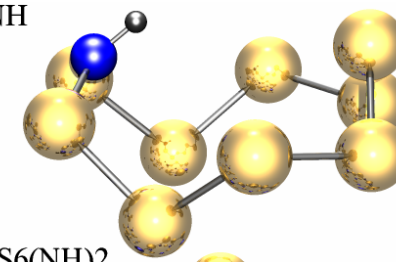
Darstellung:



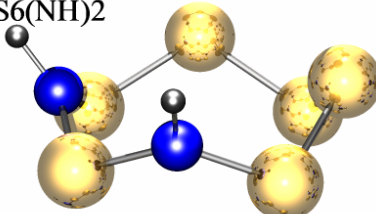
S7NH



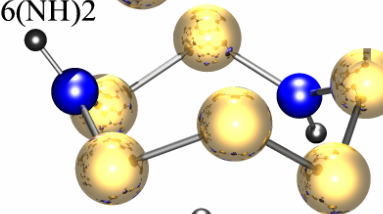
S9NH



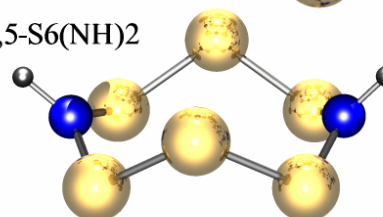
1,3-S6(NH)2



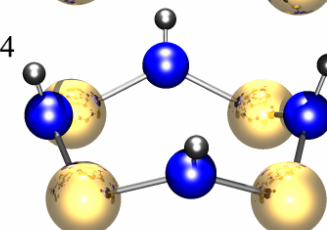
1,4-S6(NH)2



1,5-S6(NH)2



S4(NH)4



Schwefelsäureamide

NH_3SO_3 : Amidoschwefelsäure (=Amidosulfonsäure = Sulfaminsäure)

farblose, nicht hygroskopische, nicht flüchtige, stabile Kristalle:

$F_p = 205^\circ C$, danach Zersetzung

liegt fest als Zwitterion $^+NH_3-SO_3^-$ und nicht als NH_2SO_3H vor

starke Säure: $K_s = 1,01 \cdot 10^{-1}$; Löslichkeit: 25g/100g H_2O

Darstellung: $NH_2OH + SO_2 \Rightarrow H[NH_2SO_3]$

$NH_3 + SO_3 \Rightarrow H[NH_2SO_3]$

technisch: $(NH_2)_2CO + 2H_2SO_4 \Rightarrow NH_3SO_3 + CO_2 + NH_4HSO_4$

Reaktionen: verdünnte Lösungen sind bei RT stabil,

durch Erhitzen Hydrolyse: $NH_3SO_3 + H_2O \Rightarrow NH_4[HSO_4]$

$H[NH_2SO_3] + HNO_3 \Rightarrow H_2SO_4 + H_2O + N_2O$ {rein}

Salzbildung: $NH_3SO_3 + AgNO_3 \Rightarrow AgSO_3NH_2, Ag_3SO_3N \cdot H_2O$

Verwendung: Entkalker, Urtitersubstanz

Schwefelsäureamide

$(NH_2)_2SO_2$: Schwefelsäurediamid (=Sulfurylamid = Sulfamid)

farblose Kristalle, $F_p = 93^\circ C$, danach Zersetzung

Darstellung: $2NH_3 + 2SO_3 \xrightarrow{\{-80^\circ C\}} (NH_2)_2SO_2 + H_2SO_4$

$4NH_3 + O_2SCl_2 \xrightarrow{\{-80^\circ C\}} (NH_2)_2SO_2 + 2NH_4Cl$

Reaktionen: $2(NH_2)_2SO_2 + NaOH \xrightarrow{\{\text{kurz kochen}\}} NH_3 +$

$+ H_2N-SO_2-NH-SO_2-NH_2$

[Imido-bis(sulfurylamid)]

H-Atome acid: $SO_2(NHK)_2, SO_2(NHAg)_2, SO_2(NAg_2)_2$

$3(NH_2)_2SO_2 \xrightarrow{\{200^\circ C\}} (HNSO_2)_3 + 3NH_3$

$(HNSO_2)_n$ ($n=3,4$): Sulfurylimid (=Sulfimid): farblose Kristalle

H-Atome acid: $\Rightarrow M_n(NSO_2)_n$ ($n=3,4$; $M = Na, K, NH_4, Ag$)

$(NSO_2^-)_3$ ist isoelektronisch zu $\gamma-SO_3$ [= $(OSO_2)_3$] bzw. zum
 Trimetaphosphat $(PO_3)_3^{-3}$ [= $(OPO_2^-)_3$] \Rightarrow gleiche Struktur