

## Die Kristallstruktur von Diammonium-amidothiophosphat

VON DIETRICH MOOTZ UND JÜRGEN GOLDMANN

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Braunschweig, 33 Braunschweig, Deutschland

(Eingegangen am 22. April 1968)

The crystal structure of diammonium amidothiophosphate,  $(\text{NH}_4)_2[\text{PO}_2\text{S}(\text{NH}_2)]$ , has been determined from three-dimensional photographic intensity data. The space group is  $P\bar{1}$  with two formula units in the unit cell. The lattice parameters are  $a=6.593$ ,  $b=6.972$ ,  $c=7.512$  Å,  $\alpha=86.54^\circ$ ,  $\beta=73.14^\circ$ , and  $\gamma=90.75^\circ$ . The structure has been solved from the Patterson function and refined by the method of least squares. The final  $R$  value for the 1087 observed independent reflexions with the hydrogen atoms taken into account as located in a difference map was 0.082. The bond lengths in the anion correspond to the known picture of  $d_\pi$ - $p_\pi$ -interactions between the phosphorus and its ligand atoms. There are six  $\text{NH}\cdots\text{O}$ , three  $\text{NH}\cdots\text{S}$  and one  $\text{NH}\cdots\text{N}$  hydrogen bonds, involving all protons of the structure and linking the ions into a three-dimensional network.

### Einleitung

Diammonium-amidothiophosphat,  
 $(\text{NH}_4)_2[\text{PO}_2\text{S}(\text{NH}_2)]$ ,  
 und Ammonium-diamidothiophosphat,  
 $\text{NH}_4[\text{POS}(\text{NH}_2)_2]$ ,

wurden von Falius (1965) durch Umsetzung von Phosphorsulfidchlorid mit wässriger Ammoniaklösung dargestellt. Auf Grund der Häufung von potentiellen Donator- und Akzeptorfunktionen wurde in beiden Substanzen ein recht komplexes System von Wasserstoffbrücken erwartet, dessen röntgenographische Untersuchung interessant erschien. Nach einer vorläufigen Mitteilung von Bindungsabständen (Mootz, Look, Sassmannshausen & Goldmann, 1967) werden in dieser Arbeit die Strukturanalyse des Diammonium-amidothiophosphats und deren Ergebnisse beschrieben. Über das Ammonium-diamidothiophosphat wurde an anderer Stelle berichtet (Mootz, Look & Sassmannshausen, 1968).

### Experimentelles und kristallographische Daten

Kristalle von  $(\text{NH}_4)_2[\text{PO}_2\text{S}(\text{NH}_2)]$  wurden aus wässriger Lösung erhalten. An der Luft zerfallen sie langsam unter Abgabe von Schwefelwasserstoff. Daher wurden sie für die Röntgenaufnahmen in dünnwandige Glaskapillaren eingeschlossen. Die Kristalle sind triklin. Die Gitterkonstanten wurden aus den Lagen von ca. 50 Reflexen auf den drei Weissenbergäquatoren  $0kl$ ,  $h0l$  und  $hk0$  unter Verwendung von Steinsalzpulver als Standard bestimmt. Nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate resultierten folgende Parameter mit ihren Standardabweichungen:

$$\begin{array}{ll} a = 6,593 \pm 0,005 \text{ \AA}, & \alpha = 86,54 \pm 0,18^\circ \\ b = 6,972 \pm 0,005, & \beta = 73,14 \pm 0,13^\circ \\ c = 7,512 \pm 0,009, & \gamma = 90,75 \pm 0,14^\circ \end{array}$$

Mit einem Formelgewicht von 147,14 und einem Zellvolumen von  $329,6 \text{ \AA}^3$  errechnen sich bei einer gemessenen

Dichte von  $1,485 \text{ g.cm}^{-3}$  zwei (2,004) Formeleinheiten in der Elementarzelle. Damit ist  $F(000)=156$ . Die Raumgruppe ist  $P\bar{1}$ , in Übereinstimmung mit der Statistik der normalisierten Strukturamplituden (siehe weiter unten) und dem Ergebnis der Strukturanalyse.

Zur Sammlung der Daten wurden Ausschnitte aus den Schichtebenen  $0kl$  bis  $5kl$ ,  $h0l$  bis  $h5l$  und  $hk0$  bis  $hk3$  auf einer integrierenden Weissenbergkamera nach der Mehrfilmtechnik mit  $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung aufgenommen. Der lineare Absorptionskoeffizient für diese Strahlung beträgt  $59,0 \text{ cm}^{-1}$ . Da auf eine Absorptionskorrektur verzichtet werden sollte, wurden Kristalle mit möglichst kompaktem Querschnitt von maximal 0,2 mm Dicke und 0,3 mm Länge in Richtung der Schwenkachse verwendet. Die Aufnahmen wurden mit einem Mikrodensitometer ausgewertet. Die Daten wurden in der üblichen Weise der Filmskalierung, der Lorentz-Polarisationskorrektur und der Schichtebenenkalierung unterzogen, letzterer nach der Methode von Dickerson (1959) in automatischer Iteration mit einem Programm für die Elektrologica X1. Es resultierten 1230 unabhängige Strukturamplituden, von denen 143 bei der Messung als Nullreflexe mit  $0,5 I_{\text{min}}$  angesetzt waren.

### Strukturbestimmung und Verfeinerung

Alle Berechnungen zur Strukturanalyse erfolgten mit dem Programmsystem X-ray-63 von Stewart & High (1965) auf einer IBM 7094. Zunächst wurden nach Wilson (1942) ein allgemeiner isotroper thermischer Parameter von  $B=2,07 \text{ \AA}^2$  und mit diesem die normalisierten Strukturamplituden berechnet. Eine statistische Untersuchung der letzteren (Wilson, 1949) ergab folgendes Bild:

	theoretisch für $P\bar{1}$	beobachtet	theoretisch für $P1$
$\langle  E  \rangle$	0,798	0,809	0,886
$\langle  E^2 - 1  \rangle$	0,968	0,936	0,736
$\langle  E ^2 \rangle$	1,000	1,000	1,000

Hiernach ist die Raumgruppe  $P\bar{1}$  sehr wahrscheinlich.

Die Koordinaten der beiden schwersten Atome der asymmetrischen Einheit wurden mit Hilfe einer dreidimensionalen Pattersonfunktion zu  $x=0,148$  (0,337),  $y=0,375$  (0,201) und  $z=0,129$  (0,239) bestimmt. Eine mit diesen Atomlagen, die den endgültigen der Tabelle 1 bereits sehr ähnlich sind, phasiierte Elektronendichtefunktion erlaubte die Unterscheidung zwischen Schwefel und Phosphor und die Lokalisierung der übrigen Atome ausser Wasserstoff.

Die Struktur wurde mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (vollständige Matrix) verfeinert. Hierzu wurden die Beobachtungen nach dem Vorschlag von Hughes (1941) bewichtet mit  $4|F_{\min}|=4,37$ . Als Atom-

formfaktoren wurden die von Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964) für die neutralen Atome angegebenen Werte benutzt. Nach vier Zyklen mit isotropen und vier weiteren mit anisotropen thermischen Parametern betrug der unbewichtete  $R$ -Faktor 0,092 für die beobachteten Reflexe allein und 0,098 bei Einschluss der nicht beobachteten Reflexe. Die erhaltenen Atomparameter mit ihren mittleren Abweichungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Fig. 1 zeigt die mit den endgültigen Vorzeichen berechnete Elektronendichtefunktion.

Eine Differenz-Fouriersynthese mit 616 beobachteten Reflexen mit  $\sin \theta/\lambda \leq 0,5 \text{ \AA}^{-1}$  war zwar für eine voraussetzungsfreie Lokalisierung der Wasserstoffatome nicht klar genug, konnte aber bei Berücksichtigung der Lagen und Stereochemie der Stickstoffatome doch ziemlich sicherinterpretiert werden. Die Ergebnisse stehen in Tabelle 2. Die Wasserstoffatome wurden mit isotropen thermischen Parametern und den Atomformfaktoren von Stewart, Davidson & Simpson (1965) in eine abschliessende Strukturfaktorberechnung einbezogen (Tabelle 3), wodurch sich der  $R$ -Faktor auf 0,082 (nur beobachtete Reflexe) bzw. 0,087 (auch Nullreflexe) erniedrigte.

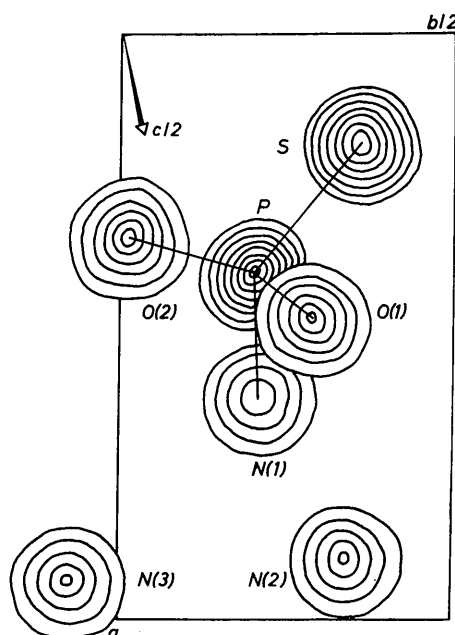


Fig. 1. Elektronendichtefunktion bei Projektion parallel  $c^*$ .

Tabelle 2. Parameter der Wasserstoffatome

Die angegebenen  $B$ -Werte sind die der zugehörigen Stickstoffatome am Ende der isotropen Verfeinerung.

	$x$	$y$	$z$	$B$
H(11)	0,626	0,183	-0,026	2,90
H(12)	0,607	0,320	0,083	2,90
H(21)	0,748	0,222	0,564	3,40
H(22)	0,839	0,330	0,399	3,40
H(23)	0,707	0,443	0,554	3,40
H(24)	0,589	0,326	0,444	3,40
H(31)	0,791	-0,141	0,332	3,26
H(32)	0,887	-0,164	0,148	3,26
H(33)	1,006	-0,067	0,227	3,26
H(34)	0,804	0,032	0,214	3,26

Tabelle 1. Parameter der schweren Atome

Mit den angegebenen  $B_{ij}$  ( $\text{\AA}^2$ ) lautet der Ausdruck für den Temperaturfaktor:

$$f_T = \exp \left[ -\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^2 + 2B_{12}hka^*b^* + \dots) \right].$$

Die geschätzten Standardabweichungen in Klammern wurden in der üblichen Weise aus der inversen Matrix der Least-squares-Verfeinerung berechnet.

	$x$	$y$	$z$			
S	0,1507 (2)	0,3753 (2)	0,1271 (2)			
P	0,3346 (2)	0,2019 (2)	0,2411 (2)			
O(1)	0,3469 (6)	0,2794 (6)	0,4244 (5)			
O(2)	0,2598 (6)	-0,0058 (5)	0,2575 (5)			
N(1)	0,5877 (7)	0,2039 (7)	0,1033 (6)			
N(2)	0,7348 (8)	0,3269 (7)	0,5030 (7)			
N(3)	0,8563 (8)	-0,0991 (7)	0,2251 (6)			
	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
S	2,40 (7)	2,80 (7)	3,11 (7)	0,17 (4)	-1,00 (4)	0,10 (4)
P	1,88 (7)	2,19 (6)	2,08 (6)	-0,10 (4)	-0,53 (4)	-0,09 (4)
O(1)	2,99 (17)	3,71 (17)	2,71 (15)	-0,29 (12)	-0,93 (12)	-0,59 (12)
O(2)	3,11 (17)	2,42 (16)	3,57 (17)	-0,34 (12)	-0,87 (12)	0,19 (12)
N(1)	2,06 (17)	3,50 (20)	2,71 (17)	-0,09 (13)	-0,30 (12)	-0,13 (14)
N(2)	3,24 (21)	3,03 (20)	3,54 (20)	0,25 (14)	-0,78 (15)	-0,40 (15)
N(3)	3,20 (21)	3,33 (20)	2,86 (18)	-0,33 (15)	-0,77 (14)	-0,23 (14)

Tabelle 3. Beobachtete und berechnete Strukturaktoren

Die drei Spalten bedeuten jeweils h, 10|F<sub>o</sub>| und 10F<sub>c</sub>. Nullreflexe sind mit einem Stern markiert.

H <sub>2</sub> 0,d	H <sub>2</sub> -9,1	6 71 59	4 72 -69	H <sub>2</sub> 2,2	4 197 136	H <sub>2</sub> 4,3	H <sub>2</sub> -1,4	1 30 -37	2 120 -127	4 110 -13	5 12 -16	
1 136 -58	-2 57 47	7 119 -11	H <sub>2</sub> -6,2	-7 25 -26	5 69 -78	H <sub>2</sub> -10,1	-5 15 17	2 78 91	3 73 77	5 68 -72	H <sub>2</sub> 3,7	
2 453 -441	-1 90 78	8 32 28	H <sub>2</sub> -6,2	-4 137 134	6 52 -59	H <sub>2</sub> -10,1	-4 96 -102	4 71 -83	5 14 24	H <sub>2</sub> 3,6		
3 73 64	-1 35 27	H <sub>2</sub> 1,1	-5 35 -44	-5 34 39	H <sub>2</sub> -4,3	-4 50 56	-3 126 -135	5 50 -56			H <sub>2</sub> 3,6	-3 47 -51
4 226 -267	1 35 27	H <sub>2</sub> 1,1	-4 166 -103	-4 166 -103	-3 171 -177	-2 123 139	-1 118 113					-2 30 -31
5 53 -43	2 73 -59	-7 119 -7	-3 94 -55	-3 88 -89	-5 18 -13	-2 34 -35	-1 118 113					-2 30 -31
6 141 129	3 71 -58	-6 164 -157	-2 95 -85	-2 91 -84	-4 46 -44	-3 159 168						-1 55 53
7 63 49		-5 88 83	-1 103 112	-1 111 119	-3 45 53	1 62 -62	1 84 80	-4 50 -49	-3 50 56	-1 110 -6	1 34 37	
H <sub>2</sub> 1,0	H <sub>2</sub> -7,1	-4 256 260	0 121 115	0 27 19	-2 132 144	1 205 222	2 276 -301	-3 30 -35	-2 48 -50	0 135 135	2 30 31	
-7 71 65	-4 34 -28	-3 259 -252	1 31 31	1 179 187	-1 128 -136	2 141 145	3 91 -96	-2 110 5	-1 50 52	1 36 39	3 79 -64	
-6 63 -58	-2 53 49	-2 221 116	1 86 86	1 178 180	-2 194 198	3 156 -178	4 90 91	-1 136 147	0 91 -91	2 25 33	4 91 -97	
-5 273 -273	-1 64 -63	-1 141 146		3 88 -93	1 214 212	4 41 -37	5 12 -15	0 23 -22	1 104 -117	3 19 19	5 48 52	
-4 162 149	3 54 -45	3 253 199	-5 28 -28	5 154 -129	3 23 -16	5 60 -1	6 77 76	1 71 -77	2 56 70	4 150 -172	H <sub>2</sub> 4,7	
-2 197 172	1 14 0	4 159 109	-4 34 34	4 96 -106	5 12 12		7 119 114	2 101 -11	3 59 67	5 32 -35		
-2 37 14	2 40 -38	5 70 -57	-3 58 -59	H <sub>2</sub> 3,2	5 94 -107			4 80 1	5 28 34			
-1 250 246	3 64 54		-2 176 190	-6 80 -4	7 20 23			5 95 106				
0 115 180	4 105 82	H <sub>2</sub> 2,1	-1 90 79	-5 72 -72	H <sub>2</sub> -7,3	-4 69 -73	-5 42 -40	6 18 18				
1 398 -394		H <sub>2</sub> 2,1	-2 232 -236	-4 30 -32	H <sub>2</sub> -7,3	-2 151 170	-3 106 156					
2 104 -100	H <sub>2</sub> -6,1	-7 100 -11	1 150 4	-3 163 183		-1 81 -93	-2 110 -13					
3 52 46	H <sub>2</sub> -6,1	-6 59 61	2 56 61	-6 27 30		0 20 -12	-1 163 -153					
4 44 -43	-5 37 32	-5 140 142	3 98 -116	-1 21 -14	-5 122 -124	1 156 157	0 95 127	-4 37 34	3 61 -67	0 51 -50	4 66 69	
5 248 247	9 91 -78	-4 78 -201	4 54 53	3 32 31	-4 64 -50	2 216 -225	1 14 -13	-2 89 89	5 40 -1	2 80 8	5 37 41	
6 148 -15	-3 110 -8	-3 205 -220	5 108 139	1 216 -234	-3 122 111	3 61 -64	-2 317 -315	-1 34 -34				
7 163 -132	-2 67 -73	-2 136 -111	6 54 -62	2 70 3	-2 23 -13	4 135 146	3 292 274	0 224 -220				
H <sub>2</sub> 2,3	H <sub>2</sub> -1,2	-1 150 -11	-1 27 -23	3 124 124	-1 108 108	5 60 -7	5 192 -197					
-7 48 43	2 120 21	1 540 526		5 10 13	1 150 -147		6 24 23	3 29 36	0 28 -28			
-6 37 52	H <sub>2</sub> -5,1	3 136 -137	-5 119 130	H <sub>2</sub> 4,2	3 161 -109	-4 29 -27	8 39 -33	5 70 -12	4 54 60	-3 28 -27	1 108 121	
-4 257 -275		5 194 -104	-5 125 -136	-6 43 42	5 126 143	-2 42 -39		7 50 2	H <sub>2</sub> -5,6	-1 19 22	H <sub>2</sub> 4,7	
-3 201 -302	-6 41 -37	-2 115 132	-5 27 26	6 85 97	-1 164 -166							
-2 117 -123	-5 108 -103	H <sub>2</sub> 3,1	-1 119 -132	-6 42 49	7 71 -74							
3 291 287	-4 148 -148		4 54 53	3 32 31	-4 64 -50							
0 288 -311	-3 26 22	-7 58 -52	1 295 311	-2 123 -138	H <sub>2</sub> -2,3	2 140 -3	-4 100 -5	-5 80 104	1 42 69	3 22 -22		
1 226 224	-2 150 11	-6 24 23	2 10 12	-1 76 -68		3 100 107	-3 39 44	-4 43 -45	2 84 93	4 70 -6	H <sub>2</sub> -3,8	
2 154 153	-1 224 218	-5 45 -44	3 12 -17	0 47 43	-6 56 -61	4 26 -30	-2 243 -254	-3 101 -103	3 100 -124	5 40 -3		
3 141 -115	5 111 -115	-4 54 -54	4 54 53	3 32 31	-4 64 -50	5 83 -90						
4 120 7	1 377 -353	-3 83 80	5 134 -152	2 288 292	-4 127 136							
5 21 -20	2 55 56	-2 144 152	6 70 -7	3 17 -15	-2 32 23	H <sub>2</sub> 7,3	1 24 -23	0 95 97				
6 197 94	3 53 63	-1 232 230	7 67 70	4 218 -239	-2 96 -104		2 19 21	1 171 184	H <sub>2</sub> -4,6	-1 21 21	3 51 -51	
7 33 29	5 113 132	0 234 248	H <sub>2</sub> -4,2	5 39 38			-3 70 2	3 27 -26	4 54 60	4 20 20	5 40 7	
H <sub>2</sub> 3,0	5 113 132	1 259 -213	H <sub>2</sub> -3,2	0 61 -35	-2 112 -102	4 201 -201	3 49 49	-2 110 126	3 94 98			
-7 31 29	H <sub>2</sub> -4,1	3 14 -20	-6 83 77	2 194 212	0 125 120		5 181 -186	0 3 -88	5 30 3			
-6 74 -76		5 78 68	-4 68 -66	-5 29 -17	4 120 9		6 130 146	2 50 -54				
-5 130 -2	-6 85 -77	H <sub>2</sub> 4,1	-3 119 103	-4 35 38	5 140 23	3 38 -42	-5 81 -78	3 86 99				
-4 94 -104	-5 175 171		-2 96 103	-3 159 -175	6 127 -133	4 112 -101	-4 51 51	4 98 107	1 81 87	3 73 -68		
-3 73 -77	-4 275 271		-1 35 38	1 240 130	7 120 -25	5 26 32	-2 110 -10	-2 49 -50	5 57 56	4 79 76		
-2 130 139	-3 27 40	-6 90 5	2 220 222	-1 221 -221	H <sub>2</sub> -1,5							
-1 162 168	-2 24 -21	-5 37 40	1 39 -38	0 88 -85	H <sub>2</sub> -1,5							
0 137 134	-1 52 45	-4 70 67	2 310 -344	1 96 33								
1 118 104	1 296 -284	3 73 75	3 36 35	-6 29 -28	-2 10 16	-2 10 16	0 52 -55	-2 40 49	-3 66 63			
2 571 569	-3 74 -73	-2 83 -80	3 42 43	-2 45 43	-2 45 43	2 46 47	-1 25 -26	1 14 13	2 14 13	-1 72 73		
3 192 -204	2 194 199	-1 120 -111	5 27 -16	6 62 -61	-7 10 -77	0 50 -47	5 114 -130	1 145 139	-1 171 -188	-1 75 -80	1 130 -17	
4 232 231	3 233 230	0 58 56	6 161 180	5 104 121	-3 103 -106	1 52 -46	4 61 67	1 99 -101	0 146 -9	0 54 47	1 45 45	
5 120 1	4 20 19	1 251 -219	7 16 17	2 105 113	3 52 -50	5 221 227	2 212 -225	1 49 57	1 15 17	2 110 -9	2 110 -9	
6 168 14	5 32 37	2 109 91	H <sub>2</sub> 6,2	-2 137 139			2 173 173	5 31 -32	2 140 -164	3 45 44		
7 101 85	6 119 -130	3 208 212	H <sub>2</sub> -2,1	-2 237 219	H <sub>2</sub> -7,4	H <sub>2</sub> 3,4	5 120 -15	3 99 112	5 99 112	4 64 64	4 54 55	
H <sub>2</sub> 3,0	5 40 -40	5 87 -91	-7 45 -51	-5 37 37	1 229 221		5 120 -2	4 50 59	4 69 73	5 117 -99		
-7 114 -100	H <sub>2</sub> -3,1		-5 107 -107	-2 122 120	5 337 346		7 70 -69	6 28 -29	H <sub>2</sub> -3,7	6 30 -33	H <sub>2</sub> 3,8	
-6 39 -36	-7 80 -7		-4 20 19	-1 56 -51	5 155 164		-2 38 36					
-5 22 22	-6 130 -6		-3 103 327	-4 154 -154	6 125 -23	-2 74 85	-1 103 -106					
-4 23 -18	-2 22 -25		-1 62 -61	2 52 -55	7 78 83							
-3 270 252	-4 79 -71		0 81 82	1 2 -9	5 137 141		-3 49 -58					
-2 47 42	-3 265 -294		3 88 -87	3 232 -250	3 22 10							
-1 279 -282	-2 199 197		-2 68 -69	2 265 271	4 117 128							
-3 73 -77	-4 275 271		-1 35 38	1 240 130	5 52 -50							
1 82 83	2 286 284		1 107 106	4 105 124								
2 139 -92	1 288 271		1 95 -87	5 92 94								
3 134 136	2 90 -92		2 27 -28	6 140 0								
4 198 176	3 172 -178		7 150 -142									
5 47 46	4 61 -64		4 117 -128									
6 58 -45	5 72 -85		5 61 68									
H <sub>2</sub> 5,0	7 104 113											
-6 79 77	H <sub>2</sub> -2,1		-5 42 -33	-5 43 40	2 44 -47							
-5 28 26			-4 76 66	-4 71 68	3 75 -76							
-4 130 -8	-7 153 -137		-3 184 -195	4 35 -37	5 116 134							
-3 83 8	-6 38 -84		2 122 115	2 22 -84	5 64 -73							
-2 173 -174	-5 67 63		-1 113 106	-1 134 149	0 103 -75							
-1 67 -70	-4 140 -96		3 193 -179	5 173 -174								
0 217 193	-2 217 193		1 119 -119	1 107 -111								
1 22 -18	-2 23 131		3 80 80	3 80 80								
3 62 65	-1 172 -96		3 80 80	3 101 -103								
4 139 -122	1 73 -89		4 52 54	4 254 -257								
5 48 -44	1 308 -347		5 80 85	5 154 -134								
6 30 27	2 251 -266		6 120 -116	3 42 39								
H <sub>2</sub> 6,0	3 222 334		7 26 28									
4 231 259												
5 137 -153												
-6 56 -43	4 135 52		-3 84 -74									

### Bindungslängen und Bindungswinkel

Die Bindungslängen und Bindungswinkel mit ihren geschätzten Standardabweichungen sind in Tabelle 4 aufgeführt. Sämtliche Bindungen im Anion sind kürzer als hypothetische reine Einfachbindungen nach der Schomaker–Stevenson-Gleichung (Schomaker & Stevenson, 1941). Dies entspricht der Erwartung und lässt wie in vielen ähnlichen Fällen auf zusätzliche  $d_{\pi-p\pi}$ -Bindungsanteile schliessen (Cruickshank, 1961). Der P–S-Bindungsabstand ist mit  $2,051 \pm 0,003$  Å signifikant grösser als im Ammonium-diamidothiophosphat (Mootz, Look & Sassmannshausen, 1968), wo er  $1,998 \pm 0,004$  Å beträgt. Die beobachtete Aufweitung ist wahrscheinlich durch die grössere Zahl von Sauerstoffatomen im Anion bedingt, was durch Kristallstrukturanalysen des Thiophosphorylamids,  $\text{PS}(\text{NH}_2)_3$ , und eines tertiären Thiophosphats (Anion  $\text{PO}_3\text{S}^{3-}$ ) weiter geprüft werden könnte.

Die beiden P–O-Abstände von  $1,544 \pm 0,005$  und  $1,522 \pm 0,004$  Å weichen nicht signifikant von ihrem Mittelwert  $1,533$  Å ab, der seinerseits mit dem im  $\text{NH}_4[\text{POS}(\text{NH}_2)_2]$  gefundenen Abstand identisch ist. Auch der P–N-Abstand von  $1,697 \pm 0,005$  Å ist nicht signifikant vom Mittelwert der Vergleichssubstanz ( $1,687 \pm 0,008$  Å) verschieden (Mootz, Look & Sassmannshausen, 1968).

Die Bindungswinkel am Phosphoratom liegen zwischen  $104,6$  und  $114,5^\circ$ . Dabei weichen die chemisch

äquivalenten Winkel wie die beiden P–O-Abstände nicht bzw. kaum signifikant von ihrem Mittelwert ab, so dass das Anion (bis auf die Wasserstoffatome der Amidogruppe) in guter Näherung Spiegelsymmetrie besitzt mit einer nicht kristallographischen Spiegelebene durch die Atome P, N und S.

### Analyse der thermischen Bewegung

Tabelle 5 enthält Daten über die Gestalt, Grösse und Orientierung der atomaren Schwingungsellipsoide. Die geringste Anisotropie der thermischen Bewegung zeigt das Phosphoratom, was auf Grund seiner Eigenschaft als Zentralatom des tetraedrischen Anions auch zu erwarten ist. Es folgen die Stickstoffatome N(2) und N(3) der Ammoniumionen mit ebenfalls annähernd tetraedrisch strukturierter Umgebung (siehe unter Wasserstoffbrücken). Die Orientierung der Schwingungsellipsoide der vier Ligandenatome am Phosphor ist so, dass die kürzesten Hauptachsen ungefähr parallel (Abweichungen  $7,4$  bis  $20,4^\circ$ ) und damit die beiden längeren ungefähr senkrecht (Abweichungen  $2,1$  bis  $20,4^\circ$  bzw.  $1,5$  bis  $14,2^\circ$ ) zu den entsprechenden Bindungen P–X liegen (Tabelle 5). Ein ganz ähnlicher Sachverhalt war beim  $\text{NH}_4[\text{POS}(\text{NH}_2)_2]$  beobachtet worden (Mootz, Look & Sassmannshausen, 1968). Er kann durch eine Libration des Anions als starrer Körper bei kleiner bzw. weitgehend isotroper Translationsbewegung verursacht werden. Zur besseren Veranschaulichung die-

Tabelle 4. *Bindungslängen und Bindungswinkel*

Die geschätzten Standardabweichungen in Klammern basieren auf denen der Atomlagen (Tabelle 1). Nach den Erfahrungen mit der ähnlich genauen Strukturanalyse des  $\text{NH}_4[\text{POS}(\text{NH}_2)_2]$  (Mootz, Look & Sassmannshausen, 1968), bei der die Wasserstofflagen versuchsweise verfeinert wurden, gelten für die Bindungslängen und Bindungswinkel, an denen Wasserstoffatome beteiligt sind, Standardabweichungen von *ca.*  $0,10$  Å bzw.  $12^\circ$ .

Die Längen der Bindungen P–X wurden auf thermische Bewegung korrigiert unter der Annahme, dass die Atome X auf dem Phosphoratom 'reiten' (riding motion; Busing & Levy, 1964).

P–S	2,045 (3) Å	O(1)–P–S	109,6 (2)°
korrigiert	2,051	O(2)–P–S	111,1 (2)
P–O(1)	1,532 (5)	O(1)–P–N(1)	105,4 (3)
korrigiert	1,544	O(2)–P–N(1)	104,6 (3)
P–O(2)	1,510 (4)	N(1)–P–S	111,6 (2)
korrigiert	1,522	O(1)–P–O(2)	114,5 (3)
P–N(1)	1,688 (5)	H(11)–N(1)–P	124
korrigiert	1,697	H(11)–N(1)–H(12)	92
N(1)–H(11)	0,95	H(12)–N(1)–P	98
N(1)–H(12)	0,82	H(21)–N(2)–H(22)	105
N(2)–H(21)	0,86	H(21)–N(2)–H(23)	124
N(2)–H(22)	0,88	H(21)–N(2)–H(24)	114
N(2)–H(23)	0,92	H(22)–N(2)–H(23)	115
N(2)–H(24)	1,17	H(22)–N(2)–H(24)	101
N(3)–H(31)	0,83	H(23)–N(2)–H(24)	95
N(3)–H(32)	0,74	H(31)–N(3)–H(32)	121
N(3)–H(33)	0,98	H(31)–N(3)–H(33)	106
N(3)–H(34)	0,99	H(31)–N(3)–H(34)	104
		H(32)–N(3)–H(33)	94
		H(32)–N(3)–H(34)	125
		H(33)–N(3)–H(34)	95

ser Verhältnisse wurden die Schwingungsellipsoide der Atome des Anions mit dem Programm *ORTEP* (Johnson, 1965) gezeichnet (Fig.2).

### Wasserstoffbrücken und Kristallstruktur

Sämtliche zehn Protonen der asymmetrischen Einheit bilden Wasserstoffbrücken, die die Kationen und Anionen zu einem komplexen dreidimensionalen Netzwerk verknüpfen (siehe Fig.3 und 4). Als Akzeptoratome fungieren die beiden Sauerstoffatome und das Schwefelatom je dreimal und das Amidostickstoffatom einmal. Auf diese Weise resultieren drei Wasserstoffbrücken vom Typ  $\text{NH}\cdots\text{S}$ , sechs vom Typ  $\text{NH}\cdots\text{O}$  und eine vom Typ  $\text{NH}\cdots\text{N}$ . Ihre detaillierte Geometrie wird durch die Daten der Tabelle 6 beschrieben. Alle Wasserstoffbrücken sind mehr oder weniger 'gebogen': die Winkel  $D\text{-H}\cdots A$  liegen zwischen  $143$  und  $173^\circ$ . Die Koordination der Ammoniumionen  $\text{N}(2)$  und  $\text{N}(3)$  ist verzerrt tetraedrisch: von den zwölf (nicht tabellierten) Winkeln  $A\cdots\text{N}(2,3)\cdots A$  liegen acht zwischen  $100,8$  und  $115,8^\circ$ , die restlichen vier darunter (Minimum  $91,3^\circ$ ) und darüber (Maximum  $131,1^\circ$ ).

Interessant ist ein Vergleich der Wasserstoffbrücken mit Ammonium-NH und Amido-NH als Donator. Man sollte annehmen, dass bei jeweils gleichem Akzeptor die ersteren wegen der höheren Acidität des Donators stärker sind. Tatsächlich sind diese Wasserstoffbrücken durchweg kürzer als die mit Amido-NH als Donator, wie aus der Gegenüberstellung in Tabelle 7 hervorgeht, in die auch die am  $\text{NH}_4[\text{POS}(\text{NH}_2)_2]$  erhaltenen Ergebnisse (Mootz, Look & Sassmannshausen, 1968) aufgenommen sind. Es fügt sich in dieses Bild ein, dass  $\text{NH}\cdots\text{N}$ -Wasserstoffbrücken in beiden Substanzen nur je einmal mit Ammonium-NH, aber nicht mit Amido-NH als Donator gebildet werden und dass es im  $\text{NH}_4[\text{POS}(\text{NH}_2)_2]$  ein Amido- und kein Ammonium-proton ist, dass als einziges gar keine Wasserstoffbrücke bildet.

Die Autoren danken Dr H.Falius, Braunschweig, für eine Probe der Substanz, Dr R.D.Rosenstein, Pittsburgh, für die Berechnungen zu Fig.2, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für grosszügige Förderung und dem Deutschen Rechenzentrum und dem Rechenzentrum der Technischen Universität Braunschweig für Rechenzeit und Hilfeleistungen.

### Literatur

- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 142.  
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *J. Chem. Soc.* 5486.  
 DICKERSON, R. E. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 610.  
 FALIUS, H. (1965). *Chem. Ber.* **98**, 3270.  
 HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040.  
 HUGHES, E. W. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1737.  
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP, A FortranThermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations.* ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.

- MOOTZ, D., LOOK, W. & SASSMANNSHAUSEN, G. (1968). *Z. anorg. allg. Chem.* **358**, 282.  
 MOOTZ, D., LOOK, W., SASSMANNSHAUSEN, G. & GOLDMANN, J. (1967). *Angew. Chem.* **79**, 981.  
 SCHOMAKER, V. & STEVENSON, D. P. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 37.

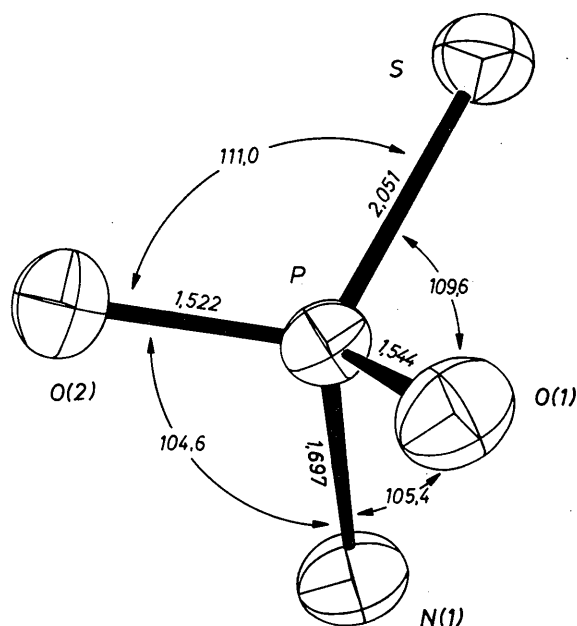


Fig.2. Das Anion mit atomaren thermischen Schwingungsellipsoiden.

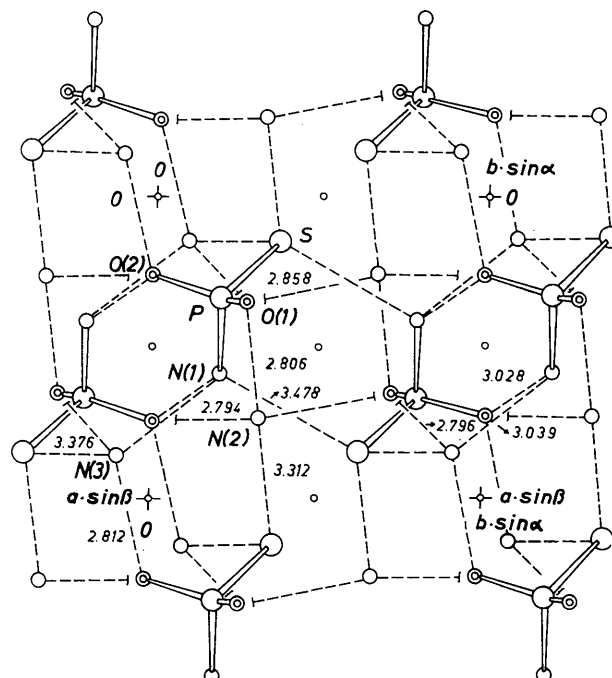


Fig.3. Kristallstruktur mit Wasserstoffbrücken bei Projektion nach  $[001]$ . Sämtliche gezeichneten Atome liegen in den Höhen  $z$  und  $-z$ . Die gestrichelten Linien sind Wasserstoffbrücken. Eine mit  $\sim$  abschliessende Wasserstoffbrücke führt zu einem Atom über oder unter dem gezeichneten.

Tabelle 5. *Atomare thermische Schwingungsellipsoide*

Wurzeln aus den mittleren Amplitudenquadraten in Richtung der Hauptachsen ( $i=1, 2, 3$ ) der atomaren Schwingungsellipsoide und Winkel zwischen den Hauptachsen und den Bindungen P-X mit X=S, O(1), O(2), N(1).

	$(\bar{u}^2)^{1/2}$			$\theta(i, P-X)$		
	1	2	3	1	2	3
S	0,166 Å	0,186 Å	0,205 Å	159,6°	110,4°	91,5°
P	0,152	0,163	0,170	—	—	—
O(1)	0,172	0,194	0,226	17,3	72,8	88,0
O(2)	0,167	0,205	0,217	165,1	94,2	104,2
N(1)	0,157	0,197	0,211	7,4	87,9	97,1
N(2)	0,191	0,204	0,218	—	—	—
N(3)	0,189	0,191	0,219	—	—	—

Die Achsenverhältnisse der Schwingungsellipsoide betragen:

S	1,00 : 1,12 : 1,23	N(1)	1,00 : 1,25 : 1,34
P	1,00 : 1,07 : 1,12	N(2)	1,00 : 1,07 : 1,14
O(1)	1,00 : 1,13 : 1,31	N(3)	1,00 : 1,01 : 1,16
O(2)	1,00 : 1,23 : 1,30		

Tabelle 6. *Geometrie der Wasserstoffbrücken*

Wasserstoffbrücke $D-H \cdots A$	Position von A	Abstände		Winkel		
		$D \cdots A$	$H \cdots A$	$D-H \cdots A$	$P-D \cdots A$	$D \cdots A-P$
N(1)-H(11) $\cdots$ O(2)	1-x, -y, -z	3,028 Å	2,15 Å	153°	125,4°	113,6°
N(1)-H(12) $\cdots$ S	1-x, 1-y, -z	3,478	2,76	147	121,9	113,7
N(2)-H(21) $\cdots$ O(2)	1-x, -y, 1-z	2,794	1,95	167	—	135,3
N(2)-H(22) $\cdots$ S	1+x, y, z	3,312	2,44	171	—	93,8
N(2)-H(23) $\cdots$ O(1)	1-x, 1-y, 1-z	2,858	1,98	159	—	120,7
N(2)-H(24) $\cdots$ O(1)	x, y, z	2,806	1,68	159	—	121,7
N(3)-H(31) $\cdots$ O(1)	1-x, -y, 1-z	2,796	1,97	173	—	123,4
N(3)-H(32) $\cdots$ S	1-x, -y, -z	3,376	2,68	158	—	96,8
N(3)-H(33) $\cdots$ O(2)	1+x, y, z	2,812	1,84	171	—	120,0
N(3)-H(34) $\cdots$ N(1)	x, y, z	3,039	2,19	143	—	113,8

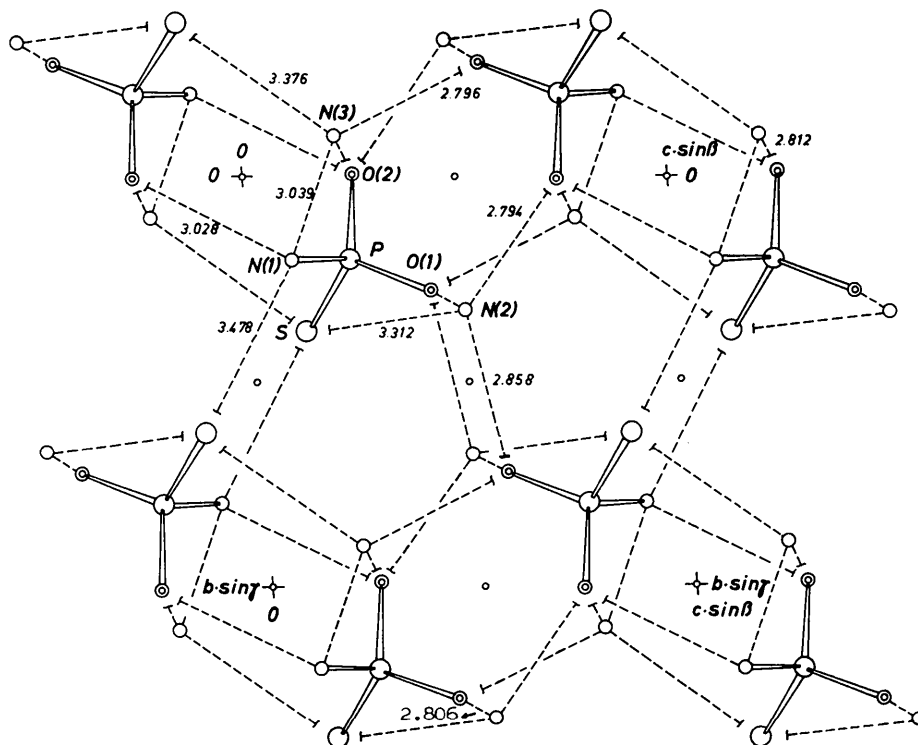


Fig. 4. Kristallstruktur mit Wasserstoffbrücken bei Projektion nach [100]. Sämtliche gezeichneten Atome liegen in den Höhen  $x$  und  $-x$ . Im übrigen gilt der Text zu Fig. 3.

Tabelle 7. Vergleich von Wasserstoffbrückenabständen  $D(H) \cdots A$  mit Ammonium-NH und mit Amido-NH als Donator

Akzeptor	Ammonium-NH		Amido-NH	
	$\text{NH}_4[\text{POS}(\text{NH}_2)_2]$	$(\text{NH}_4)_2[\text{PO}_2\text{S}(\text{NH}_2)]$	$\text{NH}_4[\text{POS}(\text{NH}_2)_2]$	$(\text{NH}_4)_2[\text{PO}_2\text{S}(\text{NH}_2)]$
S	3,400 Å	3,312 Å 3,376	3,452 Å 3,484	3,478 Å
O	2,786 2,806	2,794 2,796 2,806 2,812 2,858	3,136	3,028
N	3,009	3,039	—	—

STEWART, J. M. & HIGH, D. (1965). *X-ray-63: Program System for X-ray Crystallography*. The Departments of Chemistry at the Univ. of Washington, Seattle and the Univ. of Maryland, College Park.

STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175.

WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 151.

WILSON, A. J. C. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 318.

*Acta Cryst.* (1969). **B25**, 1262

## The Structure of 2,2'-Dimercaptodiethylsulphidenickel(II). A Dimeric Molecule Containing Bridging Sulphur Atoms\*

BY G. A. BARCLAY, E. M. MCPARTLIN† AND N. C. STEPHENSON

*School of Chemistry, University of New South Wales, Sydney, Australia*

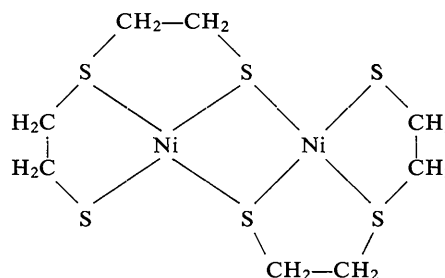
(Received 6 June 1968)

2,2'-Dimercaptodiethylsulphidenickel(II) crystallizes in the orthorhombic system, space group *Pbca*, with lattice constants  $a = 9.46 \pm 0.05$ ,  $b = 10.93 \pm 0.05$ , and  $c = 28.80 \pm 0.15$  Å. The intensities of three-dimensional equi-inclination Weissenberg data were estimated visually and the structure was solved by Patterson and Fourier techniques. Refinement of atomic parameters was determined by the method of least squares. The molecules are dimeric with a formula unit  $\text{Ni}_2\text{S}_6\text{C}_8\text{H}_{16}$ . Each of the nickel atoms in the dimer is surrounded by four sulphur atoms in approximately square-planar arrangement, and one thiol sulphur of each ligand molecule is shared between a pair of nickel atoms forming two sulphur bridges. Ni-S bond lengths vary between 2.15–2.22 Å, the bridging bonds being longer than the terminal. The dimeric molecules are bent at the sulphur bridges and the dihedral angle between the mean planes of the sulphur atoms is  $82^\circ 18'$ . The bending of the molecule brings the two nickel atoms into unusually close proximity (2.73 Å) and the shape of the molecule is discussed in terms of metal-metal bonding and the steric requirements of the ligand.

### Introduction

The compound 2,2'-dimercaptodiethylsulphidenickel(II) was first described by Harley-Mason (1952). Analysis showed that the complex contained one atom of nickel per molecule of dithiol and molecular weight determinations indicated that the formula unit was  $\text{Ni}_2\text{S}_6\text{C}_8\text{H}_{16}$ . From the red colour and solubility in organic solvents, Harley-Mason deduced that the com-

plex was a non-ionic, square-planar complex of four-coordinate nickel, and proposed the bridged structure



\* A preliminary account of these results has been published (Barclay, Mc Partlin & Stephenson, 1967). A recent communication (Baker, Goodall & Moss, 1969) reports a second determination of this structure which entirely confirms our results.

† Present address: Department of Chemistry, Northern Polytechnic, London N. 7, England.

The results of further work involving spectroscopic and magnetic studies (Barclay, McPartlin & Stephenson,