

References

- BARKHATOV, V. (1942). *Acta Physicochim. U.R.S.S.* **16**, 123.
- BARKHATOV, V. & ZHDANOV, H. (1942). *Acta Physicochim. U.R.S.S.* **16**, 43.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CURRY, N. A. & RUNCIMAN, W. A. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 674.
- FRANK, F. C. (1952). *Advanc. Phys.* **1**, 91.
- GOTTFRIED, C. & NAGELSCHMIDT, J. G. (1930). *Z. Kristallogr.* **73**, 357.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1965). 2nd Ed. Vol. I. Birmingham: Kynoch Press.
- KOHN, J. A. & TOWNES, W. D. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 617.
- LOURENS, J. A. J. & REYNHARDT, E. C. (1971a). *Phys. stat. sol. (b)*. In the press.
- LOURENS, J. A. J. & REYNHARDT, E. C. (1971b). *J. Phys. Soc. Japan*. In the press.
- MONFORT, F. (1942). *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège*, **11**, 567.
- OKAYA, Y. & PEPINSKY, R. (1956). Abstract of paper (1-6) presented at meeting of Amer. Crystallographic Assoc., French Lick, Indiana.
- PAULING, L., SPRINGALL, H. D. & PALMER, K. J. (1939). *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 927.
- RENNIE, A. E. & NIELSEN, S. (1959). *Brit. J. Appl. Phys.* **10**, 429.
- STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination*, p. 393. New York: Macmillan.
- SUGAWARA, T. (1959). *J. Phys. Soc. Japan*, **14**, 858.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 529

Die Kristallstrukturen von Hexamminchrom(III)-Hexafluoromanganat(III) und Hexamminchrom(III)-Hexafluoroferrat(III)

VON K. WIEGHARDT UND J. WEISS

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, 69 Heidelberg.
Im Neuenheimer Feld 7, Deutschland (B.R.D.)*

(Eingegangen am 16. März 1971)

The crystal structures of $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{MnF}_6$ and of $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{FeF}_6$ have been determined from three-dimensional X-ray data collected by counter methods. The structures have been refined by full-matrix least-squares techniques to final conventional R -values of 3.0% for 294 independent reflexions for $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{MnF}_6$ and of 3.4% for 648 independent reflexions for $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{FeF}_6$. The compounds crystallize in the cubic space group $Pa\bar{3}$ (T_h^2), with four formula units in a cell ($a = 10.059(3)$ Å for $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{MnF}_6$ and $10.079(3)$ Å for $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{FeF}_6$). A dynamical Jahn-Teller effect for the MnF_6^{3-} ion is discussed. Evidence for hydrogen bonding in complex hexafluorides containing the $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ion is given.

Einleitung

Röntgenographische und infrarot-spektroskopische Untersuchungen an den Verbindungen K_3MnF_6 , K_2NaMnF_6 und Cs_2KMnF_6 ergaben D_{4h} -Symmetrie der MnF_6^{3-} -Anionen. Sechs Fluoratome umgeben Mn^{3+} in Form eines gestreckten Oktaeders (Peacock, 1957; Knox, 1963; Wieghardt & Siebert, 1971; Schneider & Hoppe, 1970). Diese statische Verzerrung des Komplexoktaeders wird als eine Folge des Jahn-Teller Theorems (Jahn & Teller, 1937) gedeutet.

Die kürzlich dargestellten Salze $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]\text{MnF}_6$ ($\text{M} = \text{Cr, Co, Rh}$) kristallisieren in der kubischen Raumgruppe $T_h^2-Pa\bar{3}$. Die Lagesymmetrie der MnF_6^{3-} -Anionen ist C_{3i} (S_6). Das bedeutet aber, dass die Symmetrie der MnF_6^{3-} -Ionen in diesen Salzen nicht D_{4h} sein kann (Wieghardt & Siebert, 1971a). Da sich auch die Infrarot-Spektren wesentlich von denen der K_3MnF_6 - und K_2NaMnF_6 -Salze unterscheiden (s.unten), wurde die Kristallstruktur von $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{MnF}_6$ bestimmt.

Eine zweite Kristallstrukturanalyse wurde von dem isotypen Salz $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{FeF}_6$ durchgeführt, da das Fe^{3+} -Ion keinen Jahn-Teller Effekt zeigt. Es eignet sich daher gut zu einem Vergleich mit $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{MnF}_6$.

Experimentelles

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{MnF}_6$ und $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{FeF}_6$ wurden nach einer von Wieghardt & Siebert (1971a, b) beschriebenen Methode dargestellt. Die Salze kristallisieren in kleinen, gut ausgebildeten Würfeln, die optisch isotrop sind. Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen ergaben kubische Symmetrie. Aufgrund der systematischen Auslöschungen $0kl$ für $k = 2n + 1$, $h0l$ für $l = 2n + 1$, $hk0$ für $h = 2n + 1$ und der gleichen Intensität aller Reflexe mit cyclisch vertauschbaren Indizes kommt nur die Raumgruppe $T_h^2-Pa\bar{3}$ in Frage.

Die Gitterkonstanten wurden aus diffraktometrisch bestimmten Winkeln θ von jeweils 2 Reflexen $h00$, $0k0$, $00l$ berechnet. In Tabelle 1 sind die Kristalldaten zu-

tigen R_1 -Werte für alle 294 Reflexe von $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{MnF}_6]$ 0,030 und für alle 648 Reflexe von $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{FeF}_6]$ 0,034.

Die verwendeten Atomfaktoren für Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , F^- , N , H sind den *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) entnommen.

Die endgültigen Koordinaten und Temperaturfaktoren der Atome sind in Tabelle 2 zusammengestellt, Abstände und Winkel in Tabelle 3 und 4. Tabelle 5 gibt die beobachteten und berechneten Strukturampplituden von $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{MnF}_6]$ und Tabelle 6 die von $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{FeF}_6]$ an.

Tabelle 3. Abstände

	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{MnF}_6]$	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{FeF}_6]$
M-F	1,922 (2) Å	1,931 (1) Å
Cr-N	2,067 (3)	2,073 (2)
N-H(1)	0,93 (6)	0,97 (5)
N-H(2)	0,89 (5)	0,88 (5)
N-H(3)	0,79 (5)	0,81 (5)

Intermolekulare N-F Abstände

	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{MnF}_6]$	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{FeF}_6]$
	2,926 (4)	2,932 (2)
	2,964 (4)	2,965 (2)
	3,009 (4)	3,009 (2)
	3,119 (4)	3,126 (2)
	3,288 (4)	3,289 (2)
	3,342 (4)	3,348 (2)

Tabelle 4. Winkel

	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{MnF}_6]$	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{FeF}_6]$
F—M—F	89,8 (2)°	89,8 (2)°
	90,2	90,2
N—Cr—N	87,6 (2)	87,6 (2)
	92,4	92,4
Cr—N—H(1)	120 (2)	120 (1)
Cr—N—H(2)	118 (2)	121 (1)
Cr—N—H(3)	113 (2)	118 (1)
H(1)—N—H(2)	106 (4)	99 (3)
H(1)—N—H(3)	100 (5)	98 (4)
H(2)—N—H(3)	97 (5)	96 (3)
F···H(1)—N	148 (2)	147 (2)
F···H(2)—N	170 (2)	159 (2)
F···H(3)—N	142 (2)	145 (2)

Die Rechnungen wurden durchgeführt auf einer Siemens 2002 im Astronomischen Recheninstitut der Universität Heidelberg, die Verfeinerung mit dem *ORFLS*-Programm von Busing, Martin & Levy (1962) auf einer IBM 7094 im Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt.

Diskussion der Strukturen

Die Salze $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{MnF}_6]$ und $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{FeF}_6]$ enthalten die diskreten Komplexionen $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ und MnF_6^{3-} bzw. FeF_6^{3-} , die in einem NaCl-Gitter angeordnet sind. Dieser Strukturtyp wurde auch für $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{TiCl}_6$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{TiBr}_6$ beobachtet (Watanabe, Atoji & Okazaki, 1950). Jede NH_3 -Gruppe ist von sechs Fluoratomen umgeben und jedes Fluoratom von sechs NH_3 -Gruppen. Fig. 1 zeigt $\frac{1}{8}$ der Elementarzelle.

Tabelle 5. Beobachtete und berechnete Strukturampplituden von $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{MnF}_6]$

h	k	l	F_o	F_c	F_o/F_c	h	k	l	F_o	F_c	F_o/F_c
1	0	0	100	100	1,00	1	0	0	100	100	1,00
2	0	0	400	400	1,00	2	0	0	400	400	1,00
3	0	0	900	900	1,00	3	0	0	900	900	1,00
4	0	0	1600	1600	1,00	4	0	0	1600	1600	1,00
5	0	0	2500	2500	1,00	5	0	0	2500	2500	1,00
6	0	0	3600	3600	1,00	6	0	0	3600	3600	1,00
7	0	0	4900	4900	1,00	7	0	0	4900	4900	1,00
8	0	0	6400	6400	1,00	8	0	0	6400	6400	1,00
9	0	0	8100	8100	1,00	9	0	0	8100	8100	1,00
10	0	0	10000	10000	1,00	10	0	0	10000	10000	1,00
11	0	0	12100	12100	1,00	11	0	0	12100	12100	1,00
12	0	0	14400	14400	1,00	12	0	0	14400	14400	1,00
13	0	0	16900	16900	1,00	13	0	0	16900	16900	1,00
14	0	0	19600	19600	1,00	14	0	0	19600	19600	1,00
15	0	0	22500	22500	1,00	15	0	0	22500	22500	1,00
16	0	0	25600	25600	1,00	16	0	0	25600	25600	1,00
17	0	0	28900	28900	1,00	17	0	0	28900	28900	1,00
18	0	0	32400	32400	1,00	18	0	0	32400	32400	1,00
19	0	0	36100	36100	1,00	19	0	0	36100	36100	1,00
20	0	0	40000	40000	1,00	20	0	0	40000	40000	1,00
21	0	0	44100	44100	1,00	21	0	0	44100	44100	1,00
22	0	0	48400	48400	1,00	22	0	0	48400	48400	1,00
23	0	0	52900	52900	1,00	23	0	0	52900	52900	1,00
24	0	0	57600	57600	1,00	24	0	0	57600	57600	1,00
25	0	0	62500	62500	1,00	25	0	0	62500	62500	1,00
26	0	0	67600	67600	1,00	26	0	0	67600	67600	1,00
27	0	0	72900	72900	1,00	27	0	0	72900	72900	1,00
28	0	0	78400	78400	1,00	28	0	0	78400	78400	1,00
29	0	0	84100	84100	1,00	29	0	0	84100	84100	1,00
30	0	0	90000	90000	1,00	30	0	0	90000	90000	1,00
31	0	0	96100	96100	1,00	31	0	0	96100	96100	1,00
32	0	0	102400	102400	1,00	32	0	0	102400	102400	1,00
33	0	0	108900	108900	1,00	33	0	0	108900	108900	1,00
34	0	0	115600	115600	1,00	34	0	0	115600	115600	1,00
35	0	0	122500	122500	1,00	35	0	0	122500	122500	1,00
36	0	0	129600	129600	1,00	36	0	0	129600	129600	1,00
37	0	0	136900	136900	1,00	37	0	0	136900	136900	1,00
38	0	0	144400	144400	1,00	38	0	0	144400	144400	1,00
39	0	0	152100	152100	1,00	39	0	0	152100	152100	1,00
40	0	0	160000	160000	1,00	40	0	0	160000	160000	1,00
41	0	0	168100	168100	1,00	41	0	0	168100	168100	1,00
42	0	0	176400	176400	1,00	42	0	0	176400	176400	1,00
43	0	0	184900	184900	1,00	43	0	0	184900	184900	1,00
44	0	0	193600	193600	1,00	44	0	0	193600	193600	1,00
45	0	0	202500	202500	1,00	45	0	0	202500	202500	1,00
46	0	0	211600	211600	1,00	46	0	0	211600	211600	1,00
47	0	0	220900	220900	1,00	47	0	0	220900	220900	1,00
48	0	0	230400	230400	1,00	48	0	0	230400	230400	1,00
49	0	0	240100	240100	1,00	49	0	0	240100	240100	1,00
50	0	0	250000	250000	1,00	50	0	0	250000	250000	1,00
51	0	0	260100	260100	1,00	51	0	0	260100	260100	1,00
52	0	0	270400	270400	1,00	52	0	0	270400	270400	1,00
53	0	0	280900	280900	1,00	53	0	0	280900	280900	1,00
54	0	0	291600	291600	1,00	54	0	0	291600	291600	1,00
55	0	0	302500	302500	1,00	55	0	0	302500	302500	1,00
56	0	0	313600	313600	1,00	56	0	0	313600	313600	1,00
57	0	0	324900	324900	1,00	57	0	0	324900	324900	1,00
58	0	0	336400	336400	1,00	58	0	0	336400	336400	1,00
59	0	0	348100	348100	1,00	59	0	0	348100	348100	1,00
60	0	0	360000	360000	1,00	60	0	0	360000	360000	1,00
61	0	0	372100	372100	1,00	61	0	0	372100	372100	1,00
62	0	0	384400	384400	1,00	62	0	0	384400	384400	1,00
63	0	0	396900	396900	1,00	63	0	0	396900	396900	1,00
64	0	0	409600	409600	1,00	64	0	0	409600	409600	1,00
65	0	0	422500	422500	1,00	65	0	0	422500	422500	1,00
66	0	0	435600	435600	1,00	66	0	0	435600	435600	1,00
67	0	0	448900	448900	1,00	67	0	0	448900	448900	1,00
68	0	0	462400	462400	1,00	68	0	0	462400	462400	1,00
69	0	0	476100	476100	1,00	69	0	0	476100	476100	1,00
70	0	0	490000	490000	1,00	70	0	0	490000	490000	1,00
71	0	0	504100	504100	1,00	71	0	0	504100	504100	1,00
72	0	0	518400	518400	1,00	72	0	0	518400	518400	1,00
73	0	0	532900	532900	1,00	73	0	0	532900	532900	1,00
74	0	0	547600	547600	1,00	74	0	0	547600	547600	1,00
75	0	0	562500	562500	1,00	75	0	0	562500	562500	1,00
76	0	0	577600	577600	1,00	76	0	0	577600	577600	1,00
77	0	0	592900	592900	1,00	77	0	0	592900	592900	1,00
78	0	0	608400	608400	1,00	78	0	0	608400	608400	1,00
79	0	0	624100	624100	1,00	79	0	0	624100	624100	1,00
80	0	0	640000	640000	1,00	80	0	0	640000	640000	1,00
81	0	0	656100	656100	1,00	81	0	0	656100	656100	1,00
82	0	0	672400	672400	1,00	82	0	0	672400	672400	1,00
83	0	0	688900	688900	1,00	83	0	0	688900	688900	1,00
84	0	0	705600	705600	1,00	84	0	0	705600	705600	1,00
85	0	0	722500	722500	1,00	85	0	0	722500	722500	1,00
86	0	0	739600	739600	1,00	86	0	0	739600	739600	1,00
87	0	0	756900	756900	1,00	87	0	0	756900	756900	1,00
88	0	0	774400	774400	1,00	88	0	0	774400	774400	1,00
89	0	0	792100	792100	1,00	89	0	0	792100	792100	1,00
90	0	0	810000	810000	1,00	90	0	0	810000	810000	1,00
91	0	0	828100	828100	1,00	91	0	0	828100	828100	1,00
92	0	0	846400	846400	1,00	92	0	0	846400	846400	1,00
93	0	0	864900	864900	1,00	93	0	0	864900	864900	1,00
94	0	0	883600	883600	1,00	94	0	0	883600	883600	1,00
95	0	0									

eine (Mn–F)-Valenzschwingung bei 545 cm^{-1} und zwei (F–Mn–F)-Deformationsschwingungen bei 351 und 287 cm^{-1} beobachtet (Wieghardt & Siebert, 1971a). Daraus folgt, dass in den $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]\text{MnF}_6$ -Salzen die MnF_6^{3-} -Anionen keine statische D_{4h} -Symmetrie besitzen.

Weiterhin sollte bei statistischer Verteilung verzerrter MnF_6 -Oktaeder wegen des relativ grossen Unterschieds der beiden Arten von Mn–F Bindungslängen ($\Delta=0,20\text{ \AA}$) eine in Richtung der Mn–F Bindung verlängerte Elektronendichte der Fluoratome in der Fouriersynthese beobachtet werden, oder doch stark anisotrope Temperaturfaktoren der Fluoratome. Da dies nicht beobachtet wird, ist eine statistische Verteilung verzerrter MnF_6 -Oktaeder auch röntgenographisch ausgeschlossen.

Das Vorliegen eines dynamischen Jahn–Teller Effekts in den Salzen des Typs $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]\text{MnF}_6$ ist einerseits durch die Analyse der Infrarot-Spektren dieser Verbindungen bewiesen (Wieghardt & Siebert, 1971a), andererseits gelangt man zu dem gleichen Schluss durch die vorliegende Strukturanalyse von $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{MnF}_6$:

1. Die sechs Fluoratome umgeben das Mn^{3+} in einem regelmässigen Oktaeder (Punktgruppe O_h), alle sechs Mn–F Bindungen sind äquivalent.

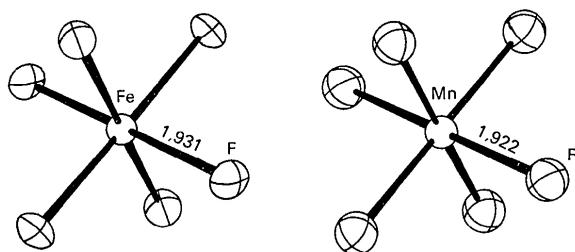


Fig. 2. Das FeF_6^{3-} - und MnF_6^{3-} -Anion mit thermischen Schwingungsellipsoiden (Kugeln für die nur isotrop verfeinerten Metallatome Fe und Mn).

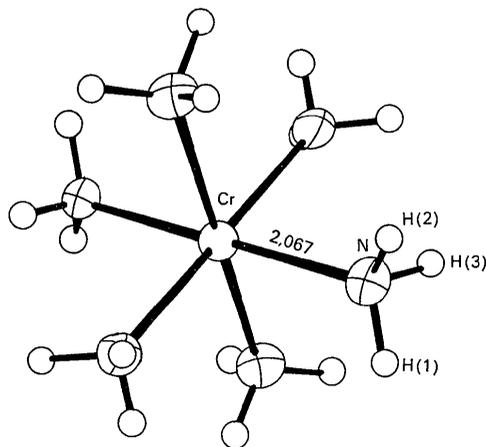


Fig. 3. Das $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Kation mit thermischen Schwingungsellipsoiden (Kugeln für die nur isotrop verfeinerten Wasserstoffatome und das Cr).

2. Der beobachtete Mn–F Bindungsabstand von $1,922\text{ \AA}$ entspricht dem gewichteten Mittelwert der vier kurzen und zwei langen Mn–F Bindungsabstände ($1,926\text{ \AA}$), die für K_2NaMnF_6 röntgenographisch ermittelt wurden.

3. Ein Vergleich der anisotropen Temperaturfaktoren der Fluoratome sowie deren thermische Schwingungsellipsoide in den MnF_6^{3-} - und FeF_6^{3-} -Ionen (s. Fig. 2 und Tabelle 2) zeigt, dass hier signifikante Unterschiede auftreten. Für das FeF_6^{3-} -Anion ergeben sich Schwingungsellipsoide der Fluoratome, deren Hauptachsen senkrecht zur Bindungsrichtung liegen. Dagegen beobachtet man beim MnF_6^{3-} -Ion nahezu isotrope Temperaturfaktoren der Fluoratome, die Schwingungsellipsoide sind fast kugelförmig. Dies kann als eine Folge des dynamischen Jahn–Teller Effekts gedeutet werden; denn der Konfigurationswechsel der drei Gleichgewichtskonfigurationen erfolgt in Richtung der Mn–F Bindungen (Liehr, 1961).

Wasserstoffbrückenbindungen

Die Infrarot-Spektren der Hexammin-Kationen in den Hexammin-metall(III)-hexafluorometallaten(III) weisen einige Besonderheiten auf (Wieghardt & Siebert, 1971a, b), die durch folgende Annahmen gedeutet wurden: Einmal müssen die NH_3 -Gruppen im Gitter fixiert sein und keine freie oder gehemmte Rotation ausführen. Zum anderen müssen die M– NH_3 Tetraeder stark verzerrt sein durch Bildung mindestens einer Wasserstoffbrückenbindung zu einem benachbarten Fluoratom.

Dies konnte durch die Strukturanalyse bestätigt werden. Die NH_3 -Gruppen sind mit Sicherheit im Gitter fixiert, denn die Positionen der Wasserstoffatome waren in den dreidimensionalen Fouriersynthesen beider Strukturen klar zu erkennen.

Jede NH_3 -Gruppe ist von sechs Fluoratomen umgeben. Davon haben drei einen relativ kurzen Abstand zum Stickstoffatom der NH_3 -Gruppe (s. Tabelle 3). Es stellt sich nun heraus, dass die drei H-Atome in Richtung der drei kurzen N–F Abstände gerichtet sind. In Fig. 4 ist dies für $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{MnF}_6$ dargestellt. Abgesehen von kleinen Unterschieden der Abstände und Winkel ergeben sich für $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{FeF}_6$ genau die gleichen Verhältnisse (s. Tabellen 3, 4). Die kürzeste H–Brückenbindung (N–F Abstand $2,926$ (4) bzw. $2,932$ (2) \AA) ist in beiden Strukturen annähernd linear ($\angle \text{N–H}\cdots\text{F}$ 170° bzw. 159°). Durch die Bildung dieser H–Brückenbindungen sind die Cr– NH_3 Tetraeder ziemlich stark verzerrt (s. Tabelle 4).

Die N–F Abstände in beiden Strukturen sind – verglichen mit anderen bekannten Werten – relativ lang. So werden z.B. für NH_4F und NH_4HF_2 N–F Abstände von $2,66\text{ \AA}$ und $2,80\text{ \AA}$ gefunden (Pauling, 1933; Rogers & Helmholtz, 1940). Das ist darauf zurückzuführen, dass jedes Fluoratom von drei H-Atomen umgeben ist, und diese die Valenz des Fluoratoms absättigen.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte diese Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

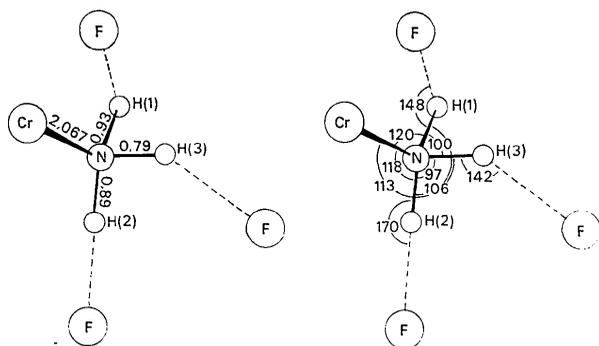


Fig. 4. System der H-Brückenbindungen einer NH_3 -Gruppe in $[\text{Cr}(\text{NH}_3)]\text{MnF}_6$

Literatur

- BALLHAUSEN, C. J. (1962). *Introduction to Ligand Field Theory*. New York: McGraw-Hill.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.

- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 JAHN, H. A. & TELLER, E. (1937). *Proc. Roy. Soc.* **A161**, 220.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 KNOX, K. (1963). *Acta Cryst.* **16**, A45.
 KNOX, K. & MITCHELL, D. W. (1961). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **21**, 253.
 LIEHR, A. C. (1961). *Progr. Inorg. Chem.* **3**, 281.
 PAULING, L. (1933). *Z. Kristallogr.* **85**, 380.
 PEACOCK, R. D. (1957). *J. Chem. Soc.* p. 4684.
 ROGERS, M. T. & HELMHOLZ, L. (1940). *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 1533.
 SCHNEIDER, S. & HOPPE, R. (1970). *Z. anorg. allg. Chem.* **376**, 268.
 TROUGHTON, P. G. H. (1971). *Siemens Review*. Im Druck.
 WATANABE, T., ATOJI, M. & OKAZAKI, C. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 405.
 WIEGHARDT, K. & SIEBERT, H. (1971a). *Z. anorg. allg. Chem.* **381**, 12.
 WIEGHARDT, K. & SIEBERT, H. (1971b). *J. Mol. Struct.* **7**, 305.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 534

Beiträge zur Chemie des Schwefels. CIX.* Kristall- und Molekülstruktur von 1,2,3,4,-Tetrathiadekalin

VON F. FEHÉR, A. KLAEREN UND K.-H. LINKE

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln, Köln, Deutschland (BRD)

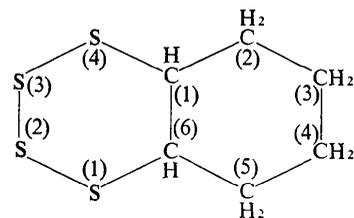
(Eingegangen am 15. März 1971)

The structure of 1,2,3,4-tetrathiadekalin has been determined from three-dimensional single-crystal X-ray data. The compound crystallizes in the triclinic system, space group $P\bar{1}$, with 2 molecules in the unit cell of dimensions $a = 9.287$, $b = 8.606$, $c = 6.309$ Å, $\alpha = 107.7$, $\beta = 102.4$ and $\gamma = 98.6^\circ$. The structure was solved by Harker-Kasper inequalities and refined by Fourier and least-squares methods. The final R value (without hydrogen atoms) was 0.129 for the 962 observed reflexions. The molecule exists in a chair-chair conformation. The sulphur atoms bound to C(1) and C(6) are *trans*-equatorial with respect to the cyclohexane ring. The small dihedral angles at the S-S bonds are noteworthy.

Einleitung

Im Rahmen der Arbeiten von Fehér und seinen Mitarbeitern auf dem Gebiet der Sulfane und Chlorsulfane sind in den letzten Jahren die Untersuchungen über die Reaktionsmöglichkeiten dieser kettenförmigen Schwefelverbindungen erweitert worden. Durch Umsetzung von Chlorsulfanen mit organischen Verbindungen, die acide Wasserstoffatome aufweisen, ist es gelungen, eine neue Klasse heterocyclischer Schwefelringe verschiedener Größe zu synthetisieren. Ein Beispiel für eine solche Reaktion bildet die Umsetzung von *trans*-Cyclohexan-1,2-dithiol und Dichlordisulfan, die bei Anwendung

des Verdünnungsprinzips in ätherischer Lösung zu dem im hiesigen Institut (Fehér & Degen, 1967) dargestellten 1,2,3,4-Tetrathiadekalin führte.



1,2,3,4-Tetrathiadekalin (I)

Durch eine dreidimensionale röntgenographische Feinstrukturanalyse (Fehér, Klaeren & Linke, 1970) sollten eindeutige Aussagen über die Konformation

* 108. Mitteilung: Fehér F., Görler, G. P., Lutz H. D. *Z. anorg. allg. Chem.* (1971) **382**, 135.