

Dithalliumtrischwefeltrinitrid-tetraschwefelpentanitrid,* $\text{Th}_2\text{S}_7\text{N}_8$

VON H. MARTAN UND J. WEISS

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 3. Dezember 1982; angenommen am 27. April 1983)

Abstract. $M_r = 745.2$, orthorhombic, $Pmnb$, $a = 9.281(2)$, $b = 11.380(2)$, $c = 11.714(2)$ Å, $V = 1237$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 4.00$ g cm⁻³, Mo K α radiation, $\lambda = 0.71096$ Å, $\mu = 274$ cm⁻¹, room temperature, $F(000) = 1320$, final $R = 0.047$ for 1225 unique reflections. The structure consists of Th^+ cations and $(\text{S}_3\text{N}_3)^-$ and $(\text{S}_4\text{N}_5)^-$ anions.

Einleitung. S_4N_4 vermag in flüssigem Ammoniak oder aber als Ammoniakat in Ethanol mit einigen Metallsalzen unter Bildung von Metall-Schwefelstickstoff-Verbindungen zu reagieren. So entstehen in fl. NH_3 $\text{Pb}(\text{NS})_2 \cdot \text{NH}_3$, $\text{HgN}_2\text{S} \cdot \text{NH}_3$ (Ruff & Geisel, 1904) und $\text{Th}(\text{NS})_3 \cdot \frac{1}{2}\text{NH}_3$ (Goehring, Weiss & Zirker, 1955) und aus dem Ammoniakat in Ethanol die Verbindungen $\text{Cu}(\text{NS})_2$, $\text{Ag}(\text{NS})_2$ und $\text{Th}_3(\text{NS})_8$ (Goehring *et al.*, 1955).

Von diesen Verbindungen ist bisher nur die Struktur des $\text{Pb}(\text{NS})_2 \cdot \text{NH}_3$ bekannt (Weiss & Neubauer, 1958; Weiss, 1966). Am Pb gebunden sind hier eine S_2N_2 -Chelatgruppe und ein NH_3 -Molekül.

Besonders bemerkenswert schienen uns die Thalliumverbindungen, da hier unter verschiedenen Reaktionsbedingungen offensichtlich verschiedene Produkte entstehen, die schon aufgrund ihrer Summenformeln eine andere Struktur haben müssen als die Bleiverbindung. Bei der Herstellung fallen beide Verbindungen in sehr feinkristalliner Form an, und wegen der Unlöslichkeit in allen infrage kommenden Lösungsmitteln waren grössere Kristalle daraus nicht zu erhalten.

Ziel dieser Arbeit war es, von einer Thallium-Schwefelstickstoff-Verbindung brauchbare Einkristalle zu erhalten und damit eine Röntgenstrukturanalyse durchzuführen.

Experimentelles. 250 mg ThNO_3 und 100 mg S_4N_4 werden miteinander vermischt und mit abs. Ethanol überschichtet. Durch das Ethanol wird in langsamem Strom tr. NH_3 geleitet. Nach 3–4 Stunden färbt sich der Alkohol rot und wird nach 3–4 Tagen gelb. Die Lösung wird abdekantiert, der verbleibende Rückstand ist ein Gemisch aus gelbem, weissem und braunem Pulver, durchsetzt von einigen dunkelroten Kristallen. Diese Kristalle sind an der Luft recht beständig, in der Flamme verpuffen sie heftig und färben sie grün.

* Metall-Schwefelstickstoff-Verbindungen. XIV.

Für die Röntgenaufnahmen wurde ein Kristall von der Grösse $0,11 \times 0,26 \times 0,3$ mm verwendet. Gitterkonstanten aus den Winkeln von 25 Reflexen, Messung mit einem Syntex R3-Diffraktometer. Systematische Auslöschungen: $0kl$ für $k = 2n + 1$, $h0l$ für $h + l = 2n + 1$. Die beiden nach jeweils 100 Reflexen gemessene Standardreflexe 220 und 020 zeigten keine grösseren Intensitätsschwankungen als $3\sigma(I)$. Gesamtzahl der gemessenen Reflexe: 2724. 1225 unabhängige Reflexe mit $I > 2,5\sigma(I)$ im Bereich $3^\circ < 2\theta < 70^\circ$ (h : 0–14, k : 0–18, l : 0–18). $R_{\text{int}} = 0,051$. Zahl der nicht beobachteten Reflexe: 1499. Empirische Absorptionskorrektur (ψ scans), Korrekturfaktor zwischen 1 und 6,5. Strukturbestimmung mittels Patterson- und Fouriersynthesen. 'Least-squares'-Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren; $\sum w|\Delta F|^2$ minimalisiert. $R = 0,047$, $R_w = 0,042$ [$w = 1/\sigma^2(F)$]. Grösste Abweichung/Fehler 0,066, mittlere Abweichung/Fehler 0,009. Abschliessende Differenz-Fourier-Synthesen zeigten Extrema von 4,5 und $-3,0$ e Å⁻³. Keine Korrektur für sekundäre Extinction. Atomformfaktoren aus *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Rechnungen auf einer NOVA 3 mit dem *SHELXTL*-Programm (Sheldrick, 1981). Tabelle 1 enthält die Atomparameter.†

† Listen der Strukturformfaktoren und der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38462: 10 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\times 10^3$)

	$U = \frac{1}{3} \sum_i U_{ii}$			
	x	y	z	U (Å ²)
Th	5401 (1)	7788 (1)	9428 (1)	28 (1)
$(\text{S}_3\text{N}_3)^-$				
S(1)	$\frac{1}{4}$	9575 (5)	2825 (5)	24 (2)
S(2)	$\frac{1}{4}$	9548 (5)	379 (5)	27 (2)
S(3)	$\frac{1}{4}$	7370 (5)	1610 (6)	36 (2)
N(1)	$\frac{1}{4}$	8125 (15)	457 (17)	23 (6)
N(2)	$\frac{1}{4}$	219 (15)	1603 (16)	24 (6)
N(3)	$\frac{1}{4}$	8144 (15)	2787 (17)	25 (6)
$(\text{S}_4\text{N}_5)^-$				
S(4)	$\frac{1}{4}$	3434 (4)	8035 (5)	27 (2)
S(5)	$\frac{1}{4}$	5483 (5)	9350 (5)	26 (2)
S(6)	3932 (5)	5397 (4)	7297 (4)	28 (1)
N(4)	$\frac{1}{4}$	4048 (16)	9305 (16)	30 (7)
N(5)	3885 (17)	5955 (11)	8561 (11)	28 (4)
N(6)	3880 (15)	3982 (11)	7290 (11)	25 (4)

Diskussion. Die Strukturbestimmung zeigt, dass die Verbindung die Zusammensetzung Tl₂(S₃N₃)(S₄N₅) hat, also nicht identisch ist mit einer der beiden früher beschriebenen Verbindungen, Tl(NS)₃· $\frac{1}{2}$ NH₃ und Tl₃(NS)₈ (Goehring *et al.*, 1955). Die Struktur baut sich auf aus Tl⁺-Kationen und (S₃N₃)⁻- und (S₄N₅)⁻-Anionen. Die acht Tl⁺ besetzen eine allgemeine achtzählige Lage. Die Atome der vier (S₃N₃)⁻ besetzen vierzählige Lagen auf einer Spiegelebene ($\frac{1}{4}$, y , z). Der sechsgliedrige (S₃N₃)⁻-Ring ist somit planar. Das (S₄N₅)⁻ (Vergl. Fig. 1,2) hat Spiegelsymmetrie. Drei Atome, S(1), N(2) und N(3) besetzen ebenfalls vierzählige Lagen auf der Spiegelebene $\frac{1}{4}$, y , z , während die restlichen Atome, S(2), N(1) und S(3), allgemeine achtzählige Lagen besetzen.

Die im (S₃N₃)⁻ gefundenen Bindungsabstände und -winkel (Tabelle 2) unterscheiden sich nur unerheblich von den Werten, die im [Bu₄N](S₃N₃) gefunden wurden (Bojes & Chivers, 1978).

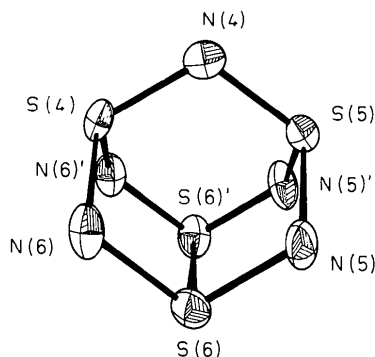


Fig. 1. Ein (S₄N₅)⁻-Anion mit den Atombezeichnungen. S(4), N(4) und S(5) liegen auf einer Spiegelebene.

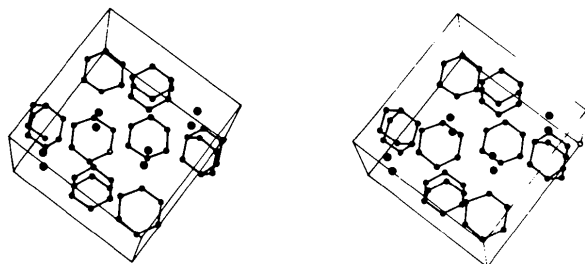


Fig. 2. Stereobild der Elementarzelle. a nach vorne, b nach rechts unten, c nach rechts oben.

Tabelle 2. Bindungsabstände (Å) und -winkel (°)

(S ₃ N ₃) ⁻			
S(1)–N(2)	1,61 (2)	N(2)–S(1)–N(3)	116 (1)
S(1)–N(3)	1,63 (2)	N(1)–S(2)–N(2)	115 (1)
S(2)–N(1)	1,62 (2)	N(1)–S(3)–N(3)	114,9 (9)
S(2)–N(2)	1,62 (2)	S(2)–N(1)–S(3)	126 (1)
S(3)–N(1)	1,60 (2)	S(1)–N(2)–S(2)	125 (1)
S(3)–N(3)	1,64 (2)	S(1)–N(3)–S(3)	124 (1)
(S ₄ N ₅) ⁻			
S(4)–N(4)	1,64 (2)	N(4)–S(4)–N(6)	108,3 (6)
S(4)–N(6)	1,67 (1)	N(6)–S(4)–N(6')	100 (1)
S(5)–N(4)	1,63 (2)	N(4)–S(5)–N(5)	107,7 (6)
S(5)–N(5)	1,67 (2)	N(5)–S(5)–N(5')	101 (1)
S(6)–N(5)	1,61 (1)	S(4)–N(4)–S(5)	117 (1)
S(6)–N(6)	1,61 (1)	S(5)–N(5)–S(6)	113,7 (9)
S(6)–S(6')	2,66 (1)	S(4)–N(6)–S(6)	113,2 (8)

Das (S₄N₅)⁻ ist im Prinzip ein S₄N₄-Molekül mit einer zusätzlichen N-Brücke (Scherer & Wolmershäuser, 1975). Hier liegt ebenfalls eine Strukturbestimmung des Tetrabutylammoniumsalzes vor (Flues, Scherer, Weiss & Wolmershäuser, 1976). Während die Mittelwerte der S–N-Bindungsabstände im (S₄N₅)⁻ nur wenig voneinander [1,640 (12) bzw. 1,63 (1) Å], und von S₄N₄ [1,616 (4) Å, Sharma & Donohue (1963)] abweichen, zeigen die intramolekularen S–S-Abstände deutliche Unterschiede. Im S₄N₄ liegen zwei verschiedene intramolekulare S–S-Abstände vor: 2,693 (3) Å für die über N verbundenen S-Atome und 2,581 (5) Å für die transannularen Abstände. In der hier untersuchten Verbindung beträgt der Abstand zwischen den beiden nicht über N verbrückten S-Atome [S(6) und S(6)'] 2,657 (10) Å, die gegenüber dem S₄N₄ zusätzliche N-Brücke [zwischen S(4) und S(5)] vergrößert den Abstand auf 2,794 (11) Å, die anderen über N verbrückten S–S-Abstände, S(4)–S(6), S(5)–S(6), betragen 2,750 (11) und 2,739 (11) Å, während im (S₄N₅)⁻ des Tetrabutylammoniumsalzes alle diese Abstände zwischen 2,71 und 2,75 Å [Mittelwert 2,723 (6) Å] gefunden wurde. Die Strukturbestimmung des Tetrabutylammoniumsalzes ist allerdings, wohl wegen der Zersetzlichkeit, nicht sehr genau ($R = 0,11$; 5,6 Reflexe pro verfeinerter Parameter).

Die Bildung dieses Thalliumsalzes, eines Salzes, das die beiden Anionen (S₃N₃)⁻ und (S₄N₅)⁻ enthält, ist ungewöhnlich. Bisher sind nur Salze mit einem dieser beiden Anionen beschrieben (Chivers & Oakley, 1982). Andererseits ist bekannt (Bojes, Chivers, Drummond & MacLean, 1978), dass S₄N₄ mit einer Reihe von nucleophilen Reagentien (S₃N₃)⁻ zu bilden vermag, das dann seinerseits mit überschüssigem S₄N₄ zum (S₄N₅)⁻ weiterreagieren kann, sodass im Reaktionsgemisch durchaus beide Anionen gleichzeitig auftreten können.

Literatur

- BOJES, J. & CHIVERS, T. (1978). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* S. 391–392.
- BOJES, J., CHIVERS, T., DRUMMOND, I. & MACLEAN, G. (1978). *Inorg. Chem.* **17**, 3668–3672.
- CHIVERS, T. & OAKLEY, R. T. (1982). *Top. Curr. Chem.* **102**, 119–147.
- FLUES, W., SCHERER, O. J., WEISS, J. & WOLMERSHÄUSER, G. (1976). *Angew. Chem.* **88**, 411–412; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 379–380.
- GOEHRING, M., WEISS, J. & ZIRKER, G. (1955). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **278**, 1–11.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- RUFF, O. & GEISEL, E. (1904). *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **37**, 1573–1595.
- SCHERER, O. J. & WOLMERSHÄUSER, G. (1975). *Angew. Chem.* **87**, 485–486; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 485–486.
- SHARMA, B. D. & DONOHUE, J. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 891–897.
- SHELDRIK, G. M. (1981). *SHELXTL. An Integrated System for Solving, Refining, and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data*. Univ. Göttingen, BRD.
- WEISS, J. (1966). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **343**, 315–322.
- WEISS, J. & NEUBAUER, D. (1958). *Z. Naturforsch. Teil B*, **13**, 459–460.