

Acta Cryst. (1963). **16**, 154

Zur Kristallstruktur einiger Cyansulfane. Beiträge zur Chemie des Schwefels, 56. Von F. FEHÉR, D. HIRSCHFELD und K.-H. LINKE, *Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln, Deutschland*

(Eingegangen am 13. Juni 1962)

Die der homologen Reihe der Cyansulfane $S_n(\text{CN})_2$ angehörenden kristallisierten Verbindungen $S(\text{CN})_2$, $S_3(\text{CN})_2$ und $S_6(\text{CN})_2$ wurden mit Hilfe von Debye-Scherrer-, Drehkristall-, Goniometer- und Retigraphenaufnahmen röntgenographisch untersucht.

Das Dicyanmonosulfan wurde nach Schneider (1885) bzw. Rogers & Gross (1952), das Dicyantrisulfan nach Baroni (1936) und das Dicyanhexasulfan nach Fehér & Weber (1958) dargestellt. Die Reinigung des Dicyanmonosulfans erfolgte durch Sublimation, die des Dicyantri- und die des Dicyanhexasulfans durch Umkristallisation aus Chloroform.

Die Kristalle des $S_3(\text{CN})_2$ konnten ohne besondere Vorkehrungen untersucht werden. Die Kristalle des $S_6(\text{CN})_2$ dagegen mussten wegen ihrer ausgeprägten Neigung zur Polymerisation* während der Aufnahme mit einem kalten Luftstrom gekühlt werden. Trotzdem polymerisierte die Substanz derart rasch, dass ein Kristall jeweils nur für ein oder höchstens zwei Aufnahmen verwendbar war. Der Dampfdruck des $S(\text{CN})_2$ ist so hoch, dass trotz Kühlung der Kristall innerhalb kürzester Zeit verdampft. Am zweckmässigsten erwies es sich deshalb, die Kristallblättchen für die Röntgenaufnahmen in eine durchsichtige Klebfolie einzubetten.

Die Substanzen kristallisieren rhombisch. Es ergaben sich folgende Gitterkonstanten:

	$S(\text{CN})_2$	$S_3(\text{CN})_2$	$S_6(\text{CN})_2$
<i>a</i>	10,8 ₀ Å	10,0 ₄ Å	8,3 ₂ Å
<i>b</i>	12,7 ₀	12,6 ₉	18,1 ₁
<i>c</i>	5,3 ₁	4,3 ₁	5,7 ₉

Foss (1956) fand für das Dicyantrisulfan:

$$a = 10,12, b = 12,83 \text{ und } c = 4,34 \text{ \AA}.$$

Auch Raumgruppe und Besetzung der Elementarzelle stimmen mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit überein.

Die Elementarzellen sind jeweils mit 4 Molekeln Cyansulfan besetzt.

Aus den obigen Werten folgt für die Dichten: $S(\text{CN})_2$ 0,7623 g.cm.⁻³, $S_3(\text{CN})_2$ 1,781 g.cm.⁻³, $S_6(\text{CN})_2$ 1,849 g.cm.⁻³.

Aufgrund der systematischen Auslöschungen ergeben

* Fehér, F., Hirschfeld, D. & Linke, K.-H., (1962). *Z. Naturforsch.* **17b**, 624.

sich die wahrscheinlichen Raumgruppen $D_2^4-P2_12_12_1$ für $S(\text{CN})_2$, D_{2h}^6-Pnma für $S_3(\text{CN})_2$, und D_{2h}^3-Pmnm für $S_6(\text{CN})_2$.

Da das Dicyanhexasulfan, besonders unter dem Einfluss von Röntgenstrahlen, ausserordentlich rasch polymerisiert, gelang es uns noch nicht, von ein und demselben Kristall Aufnahmen bei Drehung um verschiedene Achsen anzufertigen. Da die Kristalle keine ausgeprägten Kanten zeigten, war es ausserordentlich schwierig, entsprechende Achsen an einem anderen Kristall aufzufinden und einwandfrei zu justieren. Eine direkte Bestimmung des Winkels β war deshalb nicht möglich. Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass die Substanz monoklin kristallisiert, der Winkel β aber nur sehr wenig von 90° abweicht. Für diesen Fall käme die Raumgruppe $C_{2h}^2-P2_1/m$ in Betracht.

Vergleichende raumchemische Betrachtungen zeigen, dass das Atomvolumen des rhombischen Schwefels (15,5 cm.³) und das Voluminkrement des Schwefels in den betrachteten Cyansulfanen etwa gleich gross sind, so dass auf ähnliche Bindungsverhältnisse geschlossen werden kann. Das Voluminkrement des Schwefels in den Cyansulfanen ergibt sich durch Differenzbildung des dem $S_6(\text{CN})_2$ und des dem $S_3(\text{CN})_2$ in der Elementarzelle zur Verfügung stehenden Raumes zu 16,3 cm.³. Wird mit dem von Morris (1961) für das Cyanidion angegebenen effektiven Radius von 1,92 Å gerechnet, so ergibt sich das Voluminkrement des Schwefels im Dicyantrisulfan zu 15,7 cm.³, im Dicyanhexasulfan zu 16,0 cm.³.

Modellbetrachtungen führten zu einem ersten Strukturvorschlag, demzufolge die Längsrichtung der Schwefelkette bei den untersuchten Cyansulfanen in der Achsenrichtung *a* verläuft. Die genaue Festlegung der Struktur durch Intensitätsberechnungen ist im Gange.

Literatur

- BARONI, A. (1936). *R. C. Accad. Lincei*, (6), **23**, 139; C II, 1151.
 FEHÉR, F. & WEBER, HE. (1958). *Chem. Ber.* **91**, 642.
 FOSS, O. (1956). *Acta Chem. Scand.* **10**, 136.
 MORRIS, D. F. C. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 547.
 ROGERS, M. T. & GROSS, K. L. J. (1952). *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 5294.
 SCHNEIDER, R. (1885). *J. prakt. Chem.* (2), **32**, 187.

Acta Cryst. (1963). **16**, 154

Unit cell and space group of β, β' -dicyanodiethyl sulfide. By R. ZANNETTI, *Società Montecatini, Istituto Ricerche Idrocarburi, Ferrara, Italy*

(Received 3 September 1962)

In the course of an investigation on some sulfur compounds having stabilizing properties against the degradation of olefinic polymers and of polyhydrocarbons in

general, β, β' -dicyanodiethyl sulfide, an intermediate in the preparation of such stabilizing compounds, has been examined. The formula of this nitrile is: