

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

108. Jahrg. Nr. 1

S. 1–380

Die Kristallstruktur von Kaliumdithiooxalat

Rainer Mattes*, Wolfgang Meschede und Wolfgang Stork

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
D-4400 Münster, Gievenbecker Weg 9–11

Eingegangen am 25. Juni 1974

Kaliumdithiooxalat, $K_2S_2C_2O_2$, kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit den Gitterkonstanten $a = 7.644$ (5) Å, $b = 13.220$ (5) Å, $c = 6.196$ (6) Å; $Z = 4$. Das $S_2C_2O_2^{2-}$ -Ion besitzt C_2 -Symmetrie; die beiden Thiocarboxylgruppen sind, ausgehend von der *trans*-Form, um 76.5° gegeneinander verdreht. Der C–C-Abstand beträgt 1.516 (4) Å, die C–O- bzw. C–S-Abstände 1.227 (4) und 1.239 (4) Å bzw. 1.712 (3) und 1.697 (3) Å.

The Crystal Structure of Potassium Dithiooxalate

Potassium dithiooxalate, $K_2S_2C_2O_2$, crystallizes in the orthorhombic space group $P2_12_12_1$ with $a = 7.644$ (5) Å, $b = 13.220$ (5) Å, $c = 6.196$ (6) Å; $Z = 4$. The $S_2C_2O_2^{2-}$ ion has C_2 -symmetry. The torsional angle is 76.5° , starting from the *trans* rotamer. The C–C distance is 1.516 (4) Å, the C–O and C–S distances are 1.227 (4), 1.239 (4) and 1.712 (3), 1.697 (3) Å, respectively.

Im Gegensatz zu den Salzen der Oxalsäure, deren Kristallstrukturen ausführlich untersucht wurden¹⁾, ist über die Struktur von Salzen der Dithiooxalsäure bisher nichts bekannt. Strukturanalytische Daten liegen lediglich vor über einige Metallkomplexe der Dithiooxalsäure, wie z. B. $K_2[Ni(S_2C_2O_2)_2]$, $\{(C_7H_7)(C_6H_5)_3P\}_2Ni(S_2C_2O_2)_2(SnCl_4)_2$, $\{(C_7H_7)(C_6H_5)_3P\}_2Ni(S_2C_2O_2)_2SnCl_4$ ²⁾, $Fe(S_2C_2O_2)_3\{(C_6H_5)_3P\}_2Ag$ ³⁾ und den Ester $(OC-SC_2H_5)_2$ ⁴⁾.

Wir haben jetzt im Zusammenhang mit schwingungsspektroskopischen Untersuchungen am Dithiooxalat-Anion im festen und gelösten Zustand⁵⁾ die Kristallstruktur von Kaliumdithiooxalat (1) aufgeklärt. Hierbei interessierte uns insbesondere die Konformation des Anions von 1: Liegt ein planares Anion mit *cis*- oder *trans*-Stellung

¹⁾ H. Küppers, Acta Crystallogr. B 29, 318 (1973), und dort zitierte Literatur.

²⁾ D. Coucouvanis, N. C. Baenziger und S. M. Johnson, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3875 (1973).

³⁾ D. Coucouvanis und F. J. Hollander, Inorg. Chem., im Druck.

⁴⁾ G. Ktel, M. Dräger und U. Reuter, Chem. Ber. 107, 1483 (1974).

⁵⁾ R. Mattes und W. Stork, in Vorbereitung.

der Schwefelatome vor (C_{2v} - oder C_{2h} -Symmetrie) oder sind die beiden Thiocarboxylgruppen, wie beim Oxalat-Anion die Carboxylgruppen in Lösung⁶⁾, um bis zu 90° gegeneinander verdreht (C_2 -Symmetrie)?

Wie kürzlich Kiel, Dräger und Reuter⁴⁾ zeigten, besitzt der *S,S'*-Diäthylester der Dithiooxalsäure (2) im festen Zustand C_{2h} -Symmetrie.



Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

1 kristallisiert orthorhombisch mit den Zellabmessungen:

$$a = 7.644 \pm 0.005 \text{ \AA}, b = 13.220 \pm 0.005 \text{ \AA}, c = 6.196 \pm 0.006 \text{ \AA}$$

Die Zelle enthält 4 Formeleinheiten, $d_4^{20} = 2.09 \text{ g/cm}^3$.

Nach den allgemeinen Auslöschungen $h00$, $h = 2n + 1$; $0k0$, $k = 2n + 1$ und $00l$, $l = 2n + 1$ ergibt sich eindeutig die azentrische Raumgruppe $P2_12_12_1 - D_2^4$.

Die Struktur wurde mit Hilfe direkter Methoden bestimmt. Zur Anwendung kam das von Germain, Main und Woolfson⁷⁾ beschriebene Rechenprogramm MULTAN. Ausgehend von 156 *E*-Werten mit $E > 1.35$ und 2 Startreflexen wurden 4 identische Modelle für die Anordnung der Kalium- und Schwefelatome erhalten, die auch mit der Lösung der Patterson-Synthese übereinstimmten ($R = 0.33$). Die restlichen Atome konnten durch sukzessive Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert werden. Die Verfeinerung der Skalenfaktoren, der Ortsparameter und isotropen Temperaturfaktoren nach der Methode der kleinsten Quadrate (volle Matrix) mit 941 Reflexen mit $F_o > 2\sigma$ (Gewichtsfunktion $1/w = \sigma^2 = \sigma(F_o)^2 + (0.01 F_o)^2$) ergab nach 2 Zyklen $R = 0.050$. Bei der anisotropen Verfeinerung (ohne Skalenfaktoren, 2 Zyklen) fiel der Gütefaktor auf 0.022 ($R' = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2]^{1/2} = 0.031$).

Ergebnisse und Diskussion

Die abschließenden Orts- und Temperaturparameter aller Atome sowie die wichtigsten Abstände und Winkel sind in den Tabellen 1–3 aufgeführt. Abb. 1 stellt das Dithiooxalat-Anion mit den Schwingungsellipsoiden⁸⁾, Abb. 2 die Packung innerhalb der Elementarzelle dar.

Tab. 1. Ortsparameter von 1. Alle Werte sind mit 10^{-4} zu multiplizieren; in Klammern: Standardabweichung der letzten Ziffer

Atom	x	y	z
K (1)	4759 (1)	4525 (0.5)	4925 (1)
K (2)	2443 (1)	7885 (0.5)	5858 (1)
C (1)	5431 (3)	5396 (2)	0299 (4)
C (2)	4861 (3)	6352 (2)	9145 (4)
O (1)	6717 (3)	5424 (2)	1483 (4)
O (2)	5145 (3)	6430 (2)	7183 (3)
S (1)	4120 (1)	4367 (0.5)	9856 (1)
S (2)	3812 (1)	7205 (0.6)	0729 (1)

⁶⁾ G. M. Begun und W. H. Fletcher, *Spectrochim. Acta* **19**, 1343 (1963).

⁷⁾ G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, *Acta Crystallogr. A* **27**, 368 (1971).

⁸⁾ C. K. Johnson, ORTEP, a Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Programm for Crystal Structure Illustrations, ORNL – 3794, Oak Ridge National Library, Oak Ridge, Tenn. 1965.

Tab. 2. Temperaturfaktoren von I. Alle β_{ij} sind mit 10^{-4} zu multiplizieren; in Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalen

Atom	$B^{a)}$	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
K (1)	2.14 (3)	102 (1)	35 (0.3)	111 (1)	1 (0.5)	2 (1)	-3 (1)
K (2)	2.21 (3)	86 (1)	31 (0.3)	160 (1)	1 (0.5)	-16 (1)	-1 (1)
C (1)	1.54 (8)	69 (4)	25 (1)	114 (6)	3 (2)	10 (3)	7 (2)
C (2)	1.56 (8)	50 (4)	23 (1)	129 (6)	-8 (2)	-8 (4)	0 (2)
O (1)	2.74 (8)	88 (3)	44 (1)	210 (6)	-3 (2)	-47 (3)	20 (3)
O (2)	2.41 (8)	125 (3)	35 (1)	113 (5)	1 (2)	11 (3)	14 (2)
S (1)	1.90 (3)	101 (1)	20 (0.3)	127 (1)	-7 (0.5)	2 (1)	0 (1)
S (2)	2.29 (3)	114 (1)	26 (0.3)	160 (2)	11 (0.6)	20 (1)	-6 (1)

^{a)} Nach dem letzten isotropen Verfeinerungszyklus.

Tab. 3. Abstände und Winkel in I^{a)}

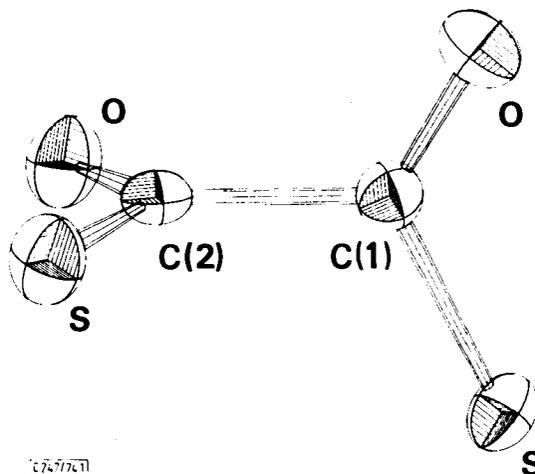
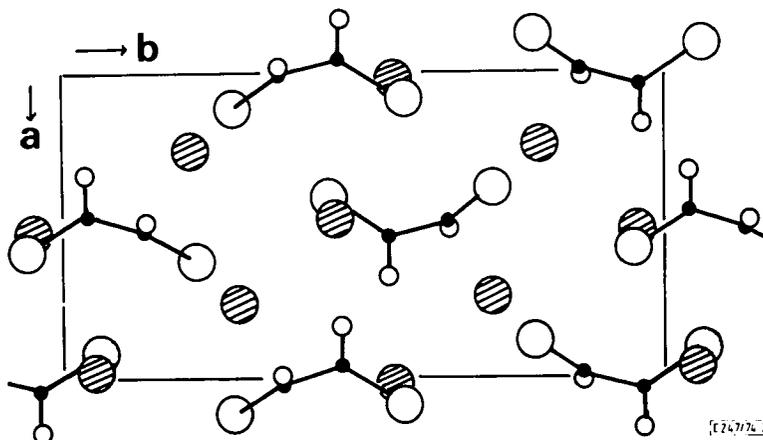
innerhalb des Anions	
C(1)–O(1) 1.227 Å	C(2)–O(2) 1.239 Å
C(1)–S(1) 1.712	C(2)–S(2) 1.697
C(1)–C(2) 1.516	
O(1)–S(1) 2.629	O(2)–S(2) 2.630
O(1)–S(2) 3.271	O(2)–S(1) 3.286
O(1)–O(2) 3.212	S(1)–S(2) 3.799
O(1)–C(1)–S(1) 126.1°	O(2)–C(2)–S(2) 126.5°
O(1)–C(1)–C(2) 119.1°	O(2)–C(2)–C(1) 118.8°
S(1)–C(1)–C(2) 114.8°	S(2)–C(2)–C(1) 114.7°
Koordination von K ⁺	
K(1)–S(1) 3.101; 3.185; 3.308 Å	K(2)–O(1) 2.832 Å
K(1)–S(2) 3.280; 3.595	K(2)–O(2) 2.730; 2.939
K(1)–O(1) 2.862; 2.864	K(2)–S(1) 3.306; 3.267
K(1)–O(2) 2.897	K(2)–S(2) 3.318; 3.464; 3.492
kürzeste Anion-Anion-Kontakte	
S(1)–S(2) 3.985 Å	S(2)–S(2) 4.004 Å (2 ×)

^{a)} Die Standardabweichungen betragen für Abstände zwischen O und C 0.004 Å, zwischen K oder S und O oder C 0.003 Å, zwischen K und S 0.002 Å und für Bindungswinkel 0.1–0.2°

Das $S_2C_2O_2^{2-}$ -Anion ist nicht planar. Die beiden Thiocarboxylgruppen sind um 76.5° aus der *trans*-Stellung heraus gegeneinander verdreht. Im Gegensatz zum Oxalation, das in seinen Salzen – mit Ausnahme von $(NH_4)_2C_2O_4$ und $Ag_2C_2O_4$ (Torsionswinkel 22–28°) – planare¹⁾, in Lösung aber gestaffelte Konformation besitzt, liegt das $S_2C_2O_2^{2-}$ -Ion also im festen und gelösten⁵⁾ Zustand in der *gauche*-Form (C_2 -Symmetrie) vor. Vermutlich läßt sich mit dem Anion in dieser Konformation zusammen mit den Kationen eine günstigere Ionenpackung erreichen als mit einem planaren Anion. In Molekülstrukturen dagegen, wie z. B. bei dem isoelektronischen Oxalylchlorid⁹⁾, dem Ester^{2,4)} oder dem B_2Cl_4 ¹⁰⁾ ist eine planare Konformation (C_{2h} - bzw.

⁹⁾ P. Groth und O. Hassel, Acta Chem. Scand. 16, 2311 (1962).

¹⁰⁾ M. Aijoi, P. L. Wheatley und W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys. 27, 196 (1957).

Abb. 1. Das $S_2C_2O_2^{2-}$ -Ion mit seinen SchwingungsellipsoidenAbb. 2. Packung innerhalb der Elementarzelle, projiziert entlang der c -Achse (Schraffierte Kreise: K-Atome)

D_{2h} -Symmetrie) offensichtlich günstiger. Erst durch Komplexbildung, wie am Beispiel der Verbindung $K_2[Ni(S_2C_2O_2)_2]$ (3) nachgewiesen wurde²⁾, wird das $S_2C_2O_2^{2-}$ -Ion in eine planare (*cis!*)-Konformation gezwungen.

Die Abstände und Winkel innerhalb der beiden Thiocarboxylgruppen stimmen fast vollständig überein. Erwartungsgemäß ist $d(CO)$ kürzer als im Oxalat-Ion¹⁾, $d(CS)$ länger als in Dithiocarboxylaten, wie z. B. $KHCS_2$ mit $d(CS) = 1.643 \text{ \AA}$ ¹¹⁾.

Im Ester 2 und im komplexgebundenen (über Schwefel) Anion von 3 ist $d(CO)$ um 0.027 \AA kleiner als im $S_2C_2O_2^{2-}$ -Ion.

Durch die Zunahme von $d(CS)$ und einer Aufweitung der CCS -Winkel um 3° wird die Abstoßung zwischen den *cis*-stehenden Schwefelatomen im komplexgebundenen $S_2C_2O_2$ -Ion verringert.

¹¹⁾ R. Engler, G. Kiel und G. Gattow, Z. Anorg. Allg. Chem. 404, 71 (1974).

Die von den beiden Kohlenstoffatomen ausgehenden Bindungen sind nicht völlig koplanar. Die Kohlenstoffatome liegen $0.015(3) \text{ \AA}$ außerhalb der Ebene durch die 3 daran gebundenen Atome, und zwar auf der dem Schwefelatom der benachbarten Thiocarboxylgruppe abgewandten Seite [$d(\text{CS}) = 2.707(3)$ und $2.721(3) \text{ \AA}$]. Die Länge der C—C-Bindung ($1.516(4) \text{ \AA}$) ist signifikant kleiner als in Oxalsäure, sauren und neutralen Oxalaten¹⁾. *Brown* und *Harcourt*¹²⁾ geben als Grund für die Verlängerung der C—C-Bindung in Oxalsäure und ihren Salzen eine partielle Delokalisation von freien Elektronenpaaren an den Sauerstoffatomen in ein antibindendes σ -Orbital zwischen den C-Atomen an. Dies ist im $\text{S}_2\text{C}_2\text{O}_2^{2-}$ -Ion wegen der Veränderung der Symmetrie nicht mehr möglich. Man beobachtet daher die für eine Einfachbindung zwischen zwei sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen erwartete Bindungslänge.

Beide Kaliumatome sind in unregelmäßigen Polyedern von 3 Sauerstoffatomen im Abstand 2.730 bis 2.939 \AA und 4 Schwefelatomen im Abstand 3.306 bis 3.492 \AA umgeben. Die Wechselwirkung der Kationen mit dem Anion hat einen geringfügigen Einfluß auf die Geometrie des Anions: der Bindungsabstand (zum Kohlenstoff) der Atome mit dem kürzesten Abstand zu einem Kaliumatom — O(2) und S(1) — ist um 0.012 bzw. 0.015 \AA länger als der der Atome O(1) und S(2).

Innerhalb der Elementarzelle liegen die Anionen entlang der zweizähligen Schraubenachsen in y -Richtung. Dies führt zu einer Art flächenzentrierten Anordnung der Anionen (vgl. Abb. 2). Die thermischen Schwingungen aller Atome sind klein (vgl. Tab. 2). Dasselbe gilt für die Anisotropie der thermischen Bewegung. Die Schwingungsamplituden der terminalen Atome des Anions sind erwartungsgemäß senkrecht zu der Ebene durch die Thiocarboxylgruppe am größten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Förderung dieser Arbeit, ihr und Herrn Prof. *H. G. von Schnering* für die Bereitstellung des Diffraktometers.

Experimenteller Teil

1 wurde nach *Jones* und *Tusker*¹³⁾ hergestellt und aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Zur Strukturbestimmung wurde ein Kristall mit den ungefähren Abmessungen $0.25 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}$ verwendet. Die Intensitäten von 1870 Reflexen der Schichtlinien $hk0$ bis $hk7$ wurden mit Hilfe eines Pailred-Diffraktometers ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -scan) gemessen. Dabei wurde der Kristall um ± 1.0 bis $\pm 2.4^\circ$ mit der Geschwindigkeit $1^\circ/\text{min}$ geschwenkt und der Untergrund auf beiden Seiten je 60 – 100 s gemessen. Nach Mittelung über I_{hkl} und $I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ blieben 982 unabhängige Reflexe. $\sigma(F_o)$ wurde, wie früher angegeben¹⁴⁾, nach der Zählstatistik berechnet. Die Gitterkonstanten wurden durch eine Ausgleichsrechnung über 14 indizierte Reflexe einer Pulveraufnahme (*Simon-Guinier-Technik*)¹⁵⁾ ermittelt. Die Atomformfaktoren für K^+ , S, C und O wurden einer Arbeit von *Cromer* und *Waber*¹⁶⁾ entnommen.

Alle Rechnungen wurden im Rechenzentrum der Universität Münster, soweit nicht anders vermerkt, mit eigenen Programmen durchgeführt¹⁷⁾. Auf die Wiedergabe der Strukturfortabellen wurde verzichtet. Sie werden auf Wunsch zugesandt (*R. M.*)

¹²⁾ *R. D. Brown* und *R. D. Harcourt*, *Aust. J. Chem.* **16**, 737 (1963).

¹³⁾ *H. O. Jones* und *H. S. Tusker*, *J. Chem. Soc.* **95**, 1904 (1909).

¹⁴⁾ *R. Mattes*, *D. Fenske* und *K. F. Tebbe*, *Chem. Ber.* **105**, 2089 (1972).

¹⁵⁾ *A. Simon*, *J. Appl. Crystallogr.* **3**, 11 (1970).

¹⁶⁾ *D. T. Cromer* und *J. T. Waber*, *Acta Crystallogr.* **18**, 104 (1965).

¹⁷⁾ *R. Mattes*, *B. Neukäter*, *H. G. v. Schnering* und *K. F. Tebbe*, unveröffentlicht. [247/74]