

Die Kristallstruktur von $K_2[CS_2 - COS] \cdot KCl$

Wolfgang Meschede und Rainer Mattes*

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

Eingegangen am 28. November 1975

Gitterkonstanten und Raumgruppen dreier kristalliner Formen von Kalium-trithiooxalat werden bestimmt. Die Kristallstruktur des monoklinen Doppelsalzes $K_2[CS_2 - COS] \cdot KCl$ wird durch Röntgenstrukturanalyse (1105 Reflexe, $R = 0.052$, Raumgruppe Pc ; $Z = 4$) aufgeklärt. Das $[CS_2 - COS]^{2-}$ -Ion besitzt hierin in guter Näherung C_s -Symmetrie mit zueinander senkrecht stehenden Carboxylgruppen.

The Crystal Structure of $K_2[CS_2 - COS] \cdot KCl$

Lattice parameters and space groups of three forms of potassium trithiooxalate have been determined. The crystal structure of the monoclinic double salt $K_2[CS_2 - COS] \cdot KCl$ is determined by X-ray analysis (1105 reflections, $R = 0.052$, space group Pc , $Z = 4$). The $[CS_2 - COS]^{2-}$ ion in this compound possesses very closely C_s -symmetry with mutual perpendicular carboxylic groups.

Vor kurzem haben wir über die Darstellung der Alkalimetallsalze der Monothio-, 1,1-Dithio- und Trithiooxalsäure berichtet¹⁾. Im Zusammenhang mit dem schwingungsspektroskopischen und komplexchemischen Verhalten dieser Verbindungen haben wir jetzt die Kristallstruktur eines Trithiooxalats aufgeklärt. Hierbei interessierte uns vor allem die Konformation des Anions $[CS_2 - COS]^{2-}$ (1), wofür als Grenzformen mit C_s -Symmetrie eine planare Struktur oder eine Anordnung mit zueinander senkrecht stehenden Carboxylgruppen möglich sind. Bisherige Strukturuntersuchungen an Alkalisalzen des 1,1-Dithiooxalat-Ions, $[CS_2 - CO_2]^{2-}$ (2) und des 1,2-Dithiooxalat-Ions, $[COS - COS]^{2-}$ (3) haben gezeigt, daß 2 im festen²⁾ und gelösten³⁾ Zustand in großer Näherung C_{2v} -Symmetrie mit zueinander senkrecht stehenden Carboxylgruppen besitzt, und daß in 3 die beiden Carboxylgruppen um 76.5° , ausgehend von der *trans*-Konformation, gegeneinander verdreht sind⁴⁾. Das unsubstituierte Oxalat-Ion ist im kristallinen Zustand in der Regel planar⁵⁾, in Lösung stehen die beiden Carboxylgruppen senkrecht aufeinander⁶⁾.

¹⁾ W. Stork und R. Mattes, *Angew. Chem.* **87**, 452 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 436 (1975).

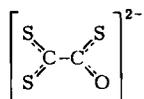
²⁾ R. Mattes und W. Meschede, *Chem. Ber.* **109**, 1832 (1976).

³⁾ R. Mattes und W. Stork, *Spectrochim. Acta*, im Druck; W. Stork, Dissertation, Univ. Münster 1975.

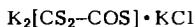
⁴⁾ R. Mattes, W. Meschede und W. Stork, *Chem. Ber.* **108**, 1 (1975).

⁵⁾ D. L. Hodgson und J. A. Ibers, *Acta Crystallogr.* **B25**, 469 (1969).

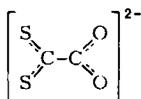
⁶⁾ G. M. Begun und W. H. Fletcher, *Spectrochim. Acta* **19**, 1343 (1963).



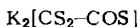
1



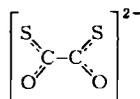
1a, b



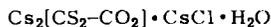
2



1c



3



2a

Kristalldaten der verschiedenen Modifikationen

Kalium-trithiooxalat fällt bei der Darstellung in drei Formen bzw. Modifikationen (1a–c) nebeneinander an: Die Doppelsalze $K_2[CS_2-COS] \cdot KCl$ in Form hellgelber Plättchen (1a) und säulenförmiger Kristalle (1b) sowie dunkelgelbe, prismenförmige Kristalle von $K_2[CS_2-COS]$ (1c). 1a kristallisiert monoklin mit den Zellabmessungen $a = 6.265(2) \text{ \AA}$, $b = 12.204(4) \text{ \AA}$, $c = 12.383(4) \text{ \AA}$ und $\beta = 95.01(2)^\circ$. Nach der allgemeinen Auslöschung $h0l: l = 2n + 1$ kommen die Raumgruppen Pc (azentrisch) und $P2_1/c$ infrage. 1b kristallisiert orthorhombisch mit $a = 8.897(4) \text{ \AA}$, $b = 8.694(3) \text{ \AA}$ und $c = 12.001(6) \text{ \AA}$; $Z = 4$. Die Auslöschungsbedingungen (hkl nur mit $h + k = 2n$, $h0l$ nur mit $h, l = 2n$ vorhanden) sind charakteristisch für die Raumgruppen $Cmcm$, $Cmc2_1$ und Cmc_2 . Die Raumgruppe $Cmcm$ kann ausgeschlossen werden, da hier bei $Z = 4$ nur spezielle Lagen mit C_{2v} - oder C_{2h} -Symmetrie zur Verfügung stehen, die beiden anderen Raumgruppen erfordern für das Anion 1 C_s -Symmetrie.

1c kristallisiert monoklin mit $a = 6.343(2) \text{ \AA}$, $b = 9.166(2) \text{ \AA}$, $c = 6.343(2) \text{ \AA}$ und $\beta = 102.74(2)$; $Z = 2$. Die Auslöschungsbedingung ($0k0$ nur mit $k = 2n$ vorhanden) ist charakteristisch für die Raumgruppen $P2_1$ und $P2_1/m$. Trifft letztere zu, muß das Anion 1 auch hier C_s -Symmetrie besitzen.

Nach den IR- und Ramanspektren von 1a–c ist die Konformation des Anions 1 in allen Verbindungen weitgehend identisch.

Bestimmung und Verfeinerung der Struktur von 1a

Die Anwendung direkter Methoden (178 E -Werte größer 1.40; Programmsystem MULTAN) ergab die Lagen von 12 der 14 schwereren Atome in der asymmetrischen Einheit der Raumgruppe Pc . Die restlichen Atome konnten durch sukzessive Elektronendichte-Differenzsynthesen lokalisiert werden. Die Verfeinerung des Skalenfaktors, der Ortsparameter und der isotropen Temperaturfaktoren nach der Methode der kleinsten Quadrate (volle Matrix) mit 1105 Reflexen und der Gewichtsfunktion $\sqrt{w} = \sigma(F_o)^{-1}$ ergab einen R -Wert von 0.067. Nach der anisotropen Verfeinerung fiel R auf 0.052. Die Statistik der E -Werte und die außerordentlich geringe Intensität der Reflexe $0k0: k = 2n + 1$ [die Intensität (I) nur eines Reflexes dieser Gruppe war größer als $3\sigma(I)$] zeigen eine Pseudosymmetrie (Raumgruppe $P2_1/c$) an.

Ergebnisse und Diskussion

Die abschließenden Parameter aller Atome sowie Abstände und Winkel sind in den Tabellen 1–2 aufgeführt. Abb. 1 stellt die beiden kristallographisch unabhängigen Trithiooxalat-Anionen mit ihren Schwingungsellipsoiden, Abb. 2 die Packung innerhalb der Elementarzelle dar.

Tab. 1. Orts- und Temperaturparameter von **1 a**. Die Ortsparameter sind mit 10^{-4} zu multiplizieren. In Klammern: Standardabweichungen der letzten Dezimale(n)

Atom	x	y	z	B ^A)	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
K(1)	3000(0)	4888(4)	9500(0)	2,2(1)	2,5(3)	2,5(3)	2,1(2)	0,3(2)	0,4(2)	0,2(2)
K(2)	3514(12)	2315(4)	1679(6)	2,3(1)	2,3(3)	1,6(2)	3,4(3)	0,2(2)	1,1(2)	0,2(2)
K(3)	5093(12)	2705(4)	6788(6)	2,2(1)	2,4(3)	1,9(2)	2,6(2)	0,2(2)	0,8(2)	-0,4(2)
K(4)	5582(9)	9907(4)	9141(5)	2,1(1)	2,0(3)	2,4(3)	2,0(2)	-0,2(2)	0,4(2)	0,1(2)
K(5)	8620(13)	4567(4)	2023(6)	2,2(1)	1,7(2)	2,2(2)	2,4(2)	0,1(2)	0,5(2)	-0,1(2)
K(6)	9967(13)	0479(4)	6519(6)	2,0(1)	1,5(2)	2,1(2)	2,6(2)	0,2(2)	0,3(2)	0,0(2)
Cl(1)	3679(13)	4839(4)	2024(6)	1,8(1)	1,3(3)	1,9(2)	2,4(2)	-0,1(2)	0,4(2)	-0,1(2)
Cl(2)	4894(13)	0152(4)	6643(6)	1,8(1)	1,5(3)	1,9(2)	2,0(2)	0,0(2)	0,3(2)	0,0(2)
O(1)	8562(43)	2719(19)	4676(19)	2,7(6)	4,4(14)	0,8(10)	2,5(11)	0,6(9)	2,5(10)	0,6(8)
O(2)	0076(37)	2301(17)	3874(19)	1,3(4)	0,8(11)	0,9(9)	3,6(11)	-0,3(7)	0,7(8)	0,1(8)
O(3)	8761(43)	2762(19)	9688(19)	2,6(6)	4,2(14)	0,8(10)	2,3(11)	-1,2(9)	1,5(9)	0,4(8)
O(4)	9907(37)	2151(18)	8855(17)	1,3(4)	1,1(11)	1,9(10)	1,7(10)	1,4(8)	0,4(7)	0,2(8)
O(1)	7700(24)	1999(12)	5227(12)	2,8(3)	2,9(7)	2,1(7)	3,6(8)	0,8(6)	1,6(6)	1,2(6)
O(2)	9835(25)	3296(11)	0363(12)	2,5(3)	2,4(7)	2,3(7)	2,3(7)	-0,6(6)	-0,2(5)	-1,0(6)
S(1)	8073(13)	4088(5)	4702(6)	2,3(1)	2,5(3)	1,6(2)	2,9(3)	0,2(2)	0,7(2)	-0,4(2)
S(2)	8794(13)	1891(4)	2665(6)	2,0(1)	2,2(3)	2,2(2)	2,1(2)	0,1(2)	0,4(2)	-0,5(2)
S(3)	2591(14)	2277(5)	4299(6)	2,6(1)	1,7(3)	2,9(3)	3,2(3)	0,8(2)	0,2(2)	-0,6(2)
S(4)	6018(14)	2648(5)	9532(7)	2,7(1)	2,0(3)	2,7(3)	3,4(3)	0,3(2)	1,2(2)	-0,2(2)
S(5)	0637(13)	0857(4)	9186(6)	2,1(1)	1,8(3)	1,8(3)	3,1(3)	0,9(2)	0,7(2)	0,7(2)
S(6)	0341(13)	2853(4)	7731(6)	2,1(1)	2,3(3)	2,0(3)	2,4(3)	0,1(2)	1,1(2)	0,4(2)

a) nach dem letzten isotropen Verfeinerungszyklus

[52075, Tab. 1]

Tab. 2. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad) in **1 a**

Anion A	Anion B
C(1)–C(2)	C(3)–C(4)
1.52(3)	1.51(3)
C(1)–O(1)	C(3)–O(2)
1.26(3)	1.22(3)
C(1)–S(1)	C(3)–S(4)
1.70(2)	1.72(3)
C(2)–S(2)	C(4)–S(5)
1.71(2)	1.69(2)
C(2)–S(3)	C(4)–S(6)
1.62(3)	1.68(2)
O(1)–C(1)–S(1)	O(2)–C(3)–S(4)
126(2)	127(2)
O(1)–C(1)–C(2)	O(2)–C(3)–C(4)
116(2)	118(2)
S(1)–C(1)–C(2)	S(4)–C(3)–C(4)
118(2)	115(2)
S(2)–C(2)–S(3)	S(5)–C(4)–S(6)
130(1)	128(1)
C(1)–C(2)–S(2)	C(3)–C(4)–S(5)
113(2)	116(2)
C(1)–C(2)–S(3)	C(3)–C(4)–S(6)
116(2)	116(2)
O(1)–K(1)	O(2)–K(1)
2.77(2)	3.04(1)
O(1)–K(4)	O(2)–K(2)
2.94(2)	2.95(2)
O(1)–K(6)	O(2)–K(5)
2.76(2)	2.74(2)
Umgebung der Cl ⁻ -Ionen	
Cl(1)–K(1)	Cl(2)–K(2)
3.118(7); 3.150(7)	3.133(7)
Cl(1)–K(2)	Cl(2)–K(3)
3.111(7)	3.123(7)
Cl(1)–K(3)	Cl(2)–K(4)
3.147(8)	3.100(9); 3.166(9)
Cl(1)–K(5)	Cl(2)–K(6)
3.186(12); 3.114(12)	3.103(12); 3.220(12)

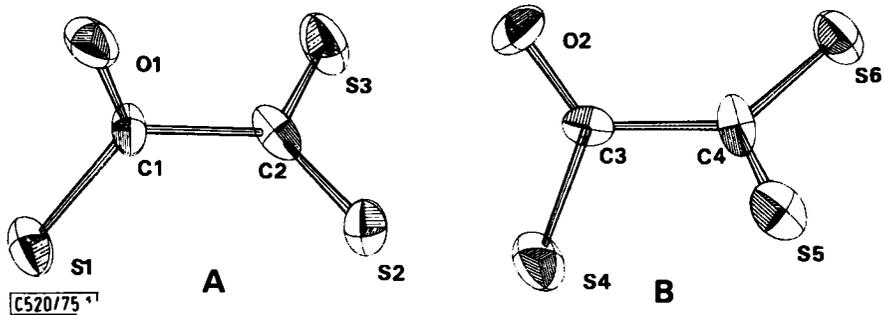


Abb. 1. Struktur und thermische Schwingungsellipsoide der beiden kristallographisch unabhängigen Anionen A und B in **1a**

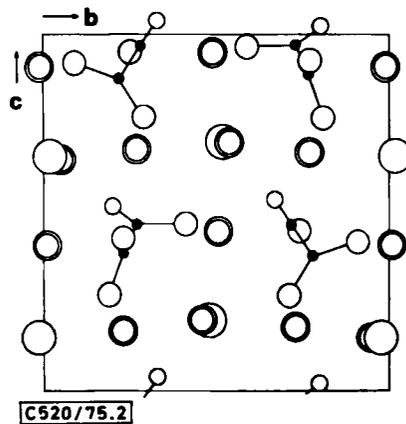


Abb. 2. Projektion der Struktur von **1a** entlang der *a*-Achse (Große Kreise: Cl, Doppelkreise: K)

In **1a** findet sich das gleiche Strukturprinzip wie im Doppelsalz $Cs_2[CS_2-CO_2] \cdot CsCl \cdot H_2O$ (**2a**) wieder. Wenig verzerrte, allseitig spitzenverknüpfte ClK_6 -Oktaeder bilden ein Gerüst (ReO_3 -Strukturtyp), in dessen Hohlräumen sich die Anionen **1** befinden. Im oktaedrischen Gerüst von **2a** hat wegen des größeren Kations (Cs) und kleineren Anions (**2**) zusätzlich noch ein H_2O -Molekül Platz. **1a** kristallisiert wasserfrei. Die Abstände Chlor-Kalium schwanken zwischen 3.10(1) und 3.22(1) Å. Der Mittelwert von 3.14 Å entspricht genau dem Abstand im KCl.

Die beiden kristallographisch unabhängigen Ionen **1** unterscheiden sich in den Strukturparametern kaum. Ihre Konformation ist gestaffelt, wie die der Anionen **2** und **3**. Die Torsionswinkel betragen 85.7 bzw. 89.7°. Die mittleren Abstände und Winkel in der Thio-carboxylatgruppe, die für $d(CO)$ und $d(CS)$ 1.24(3) bzw. 1.71(2) Å, für den Winkel SCO 126.8(2)° betragen, stimmen im Rahmen der Genauigkeit mit den Werten in **3** überein⁴⁾. Die mittleren Parameter in der Dithiogruppe sind von ähnlicher Größe wie in **2**²⁾. Sie betragen für $d(CS)$ 1.67(2) Å und für den Winkel SCS 129.4(1)°. Die C-S-Abstände der Thio-carboxylatgruppen sind also signifikant länger als die der Dithiocarboxylatgruppen, da die C-O-Bindung in Konkurrenz zur C-S-Bindung den größeren π -Bindungsanteil

enthält. Wie in den anderen Thiooxalaten entspricht $d(\text{CC})$ dem normalen Abstand zweier sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome. Jedes Kaliumatom ist, abgesehen von 2 Chlor- und einem Sauerstoffatom, von 4 Schwefelatomen im Abstand von 3.26(1) bis 3.48(1) Å (Mittelwert 3.356 Å) umgeben. Schwefel- und Chloratome bilden verzerrte Oktaeder, womit die Gesamtstruktur eine Art NaCl-Gitter darstellt, in welcher die Anionenplätze von Schwefel- und Chloratomen, die Kationenplätze zu 3/4 von Kaliumatomen und zu 1/4 von den restlichen Atomen (C- und O-Atome) des Trithiooxalat-Ions **1** eingenommen werden. Die Gitterkonstanten von **1a** sind recht genau ganzzahlige Vielfache der KCl-Gitterkonstanten (6.28 Å). Damit im Zusammenhang steht auch die hohe Pseudosymmetrie dieser Struktur. Ein Großteil der Atome besetzt in guter Näherung allgemeine und spezielle Lagen der Raumgruppe $P2_1/c$.

Nach den Abmessungen der Elementarzelle von **1b** ist zu vermuten, daß auch hier dasselbe Strukturprinzip hinsichtlich der Anordnung der Cl- und K-Atome (ReO_3 -Typ) wie in **1a** und **2a** vorliegt.

Dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Förderung dieser Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und Herrn Prof. Dr. H. G. v. Schnering für die Bereitstellung, Herrn Dr. K. Peters für die Messung am Diffraktometer.

Experimenteller Teil

Kalium-trithiooxalat (**1a–c**): Zu einer Lösung von 0.2 mol K_2S und 0.1 mol KSH in Äthanol gibt man 23.9 g (0.1 mol) Trichloressigsäure-phenylester⁷⁾. Es tritt sofort eine rotgelbe Farbe auf. Man rührt noch 1.5 h bei 60°C. Der gelbe Niederschlag wird gewaschen und in wenig Wasser gelöst. Durch Versetzen mit Methanol und wenig Aceton fällt man den größten Teil des KCl aus. Zum Filtrat gibt man bis zur beginnenden Trübung Äther und kühlt ab. Die beiden hellgelben Doppelsalze **1a** und **b** fallen dann nebeneinander an und werden unter dem Mikroskop ausgelesen. Wiederholt man die Reinigungsoperation mehrmals, erhält man die dunkelgelbe Form **1c**.

1a: $\text{C}_2\text{ClK}_3\text{OS}_3$ (289.0) Ber. C 8.3 S 33.3 Gef. C 8.1 S 32.4

1b: $\text{C}_2\text{ClK}_3\text{OS}_3$ (289.0) Ber. C 8.3 S 33.3 Gef. C 8.2 S 32.6

1c: $\text{C}_2\text{K}_2\text{OS}_3$ (214.4) Ber. C 11.3 S 44.9 Gef. C 11.1 S 44.6

Die Gitterkonstanten von **1a–c** wurden über Ausgleichsrechnungen an Pulveraufnahmen (Simon-Guinier-Technik), die Raumgruppen durch Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen bestimmt.

Die Reflexdaten von **1a** (Größe des verwendeten Kristalls: $0.2 \times 0.15 \times 0.05$ mm) wurden mittels eines Syntex-Pf-Diffraktometers gemessen. Von 1399 unabhängigen Reflexen ($2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$) verwendeten wir 1105 Reflexe mit $F_o \geq 3.92 \cdot \sigma(F_o)$ für die Lösung und Verfeinerung der Struktur. Alle Rechnungen wurden mit dem Programmsystem XTL auf einer Nova 1200 durchgeführt. Die Strukturfaktortabellen werden auf Wunsch zugesandt (R. M.).

⁷⁾ J. Houben und W. Fischer, Ber. Deut. Chem. Ges. **60**, 1778 (1927).