S₄N₄ und seine Derivate: Molekül- und Kristallstruktur von S₆N₄²⁺(FeCl₄⁻)₂

S₄N₄ and its Derivatives: Molecular and Crystal Structure of S₆N₄²⁺(FeCl₄⁻)₂

Ulf Thewalt* und Maria Burger

Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität, D-7900 Ulm/Donau

Z. Naturforsch. **36b**, 293–296 (1981); eingegangen am 8. Dezember 1980

Thiodithiazyl Compound, Molecular Structure

The reaction of FeCl₃ with S₄N₄ in CH₂Cl₂ at room temperature yields S₆N₄²⁺(FeCl₄⁻)₂ (**A**), among other products. Crystal data of **A**: Space group P2₁/c, *Z* = 4, *a* = 12.090(4), *b* = 11.745(3), *c* = 13.918(3) Å, β = 101.25(2)°. In its dimensions and its conformation the S₆N₄²⁺-cation in **A** agrees well with the S₆N₄²⁺-cation in other salts. There exists one close S...Cl contact between each of the S atoms of the central S₄ ring in the cation and the neighbouring FeCl₄⁻ anions (3.04 to 3.16 Å; for comparison: the S...Cl van der Waals distance is 3.50 Å).

Die Chemie des Tetraschwefeltetranitrids zeichnet sich dadurch aus, daß bei neuen Umsetzungen häufig (oder meistens) nicht die erwarteten Produkte entstehen und daß mit vermeintlich ähnlichen Reaktionspartnern häufig völlig unterschiedliche Reaktionen ablaufen. Diese Aussage betrifft auch die Reaktionen mit Übergangsmetallhalogeniden. Es ist schon länger bekannt, daß bei den Umsetzungen von S₄N₄ mit CoCl₂, NiCl₂, PdCl₂ und PtCl₂ der S₄N₄-Käfig leicht unter Reduktion gespalten wird und daß die entstehenden HS₂N₂⁻- und S₃N⁻-Fragmente als Chelatliganden an die Metallzentren unter Bildung planar gebauter stabiler Komplexe treten [1]. Laufen mit Eisenhalogeniden analoge Reaktionen ab? Offenbar nicht! Jedenfalls konnten wir keinen einzigen Eisenkomplex mit den genannten Liganden erhalten. Statt dessen erhielten wir eine Reihe von Verbindungen, die wiederum bei den oben angeführten Metallen keine Analoga besitzen. Bisher ließen sich mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse die folgenden Verbindungen im FeCl₃/S₄N₄-System identifizieren: zwei Modifikationen des 1:1-Addukts FeCl₃ · S₄N₄ [2, 3] sowie die drei ionisch gebauten Komplexe S₅N₅⁺FeCl₄⁻ [4], S₄N₄FeCl₄ und S₆N₄²⁺(FeCl₄⁻)₂. In der vorliegenden Arbeit wird die Struktur des letztgenannten Komplexes (**A**) behandelt. An drei Salzen mit dem S₆N₄²⁺-Kation sind bisher Strukturbestimmungen durchgeführt worden [5–7]. Gleiter *et al.* haben kürzlich in dieser Zeitschrift die Bindungsverhältnisse im S₆N₄²⁺-Kation diskutiert [8].

Experimentelles und Strukturbestimmung

Man übersiehtet in einem 10-ml-Schnappdeckelgläschen ein Gemisch von S₄N₄ und FeCl₃ mit trockenem CH₂Cl₂ und läßt das verschlossene Gefäß bei Zimmertemperatur einige Tage stehen. Beim Durchmustern des Bodensatzes mit einem Stereomikroskop, etwa eine Woche später, findet man neben anderen Produkten vereinzelte gestreckt prismatisch entwickelte, im Auflicht metallisch grün glänzende Kristalle. Dünne Kristallsplitter sind im durchfallenden Licht braunrot. Unter einer Schutzschicht von Paraffinöl lassen sich die feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle bequem manipulieren. Der für die Röntgenmessung ausgesuchte Kristall wurde in einer Glaskapillare eingeschlossen. Zur Durchführung einer Elementaranalyse reichte die Substanzmenge nicht aus. Die Zusammensetzung ergab sich jedoch eindeutig mittels einer Röntgenstrukturanalyse.

Details zu den Röntgenmessungen: Philips-PW1100-Einkristalldiffraktometer, Mo-Kα-Strahlung, Graphitmonochromator, alle Messungen bei Raumtemperatur. Kristalldaten: Raumgruppe P2₁/c, *Z* = 4 (bezogen auf die Formel S₆N₄²⁺(FeCl₄⁻)₂); *a* = 12,090(4), *b* = 11,745(3), *c* = 13,918(3) Å, β = 101,25(2)°; berechnete Dichte: 2,206 g/cm³. Intensitätsmessungen: θ/2θ-Methode, θ-Bereich 2° ≤ θ ≤ 25°, insgesamt 3095 unabhängige Reflexe; Lp-Korrektur, jedoch keine Absorptionskorrektur angewandt (μ = 30,7 cm⁻¹). Die Struktur wurde mittels der Patterson-Methode gelöst und die Verfeinerung wurde mit Einheitsgewichten durchgeführt; abschließender *R*-Index (alle 3095 Reflexe): *R* = 0,044. Benutzte Rechenprogramme und Formfaktorwerte wie bei [2]. Atomparameter siehe Tab. I.

Ergebnisse und Diskussion

Die Fundamenteinheit der Kristallstruktur besteht aus einer kompletten S₆N₄²⁺-Gruppe und zwei FeCl₄⁻-Anionen. Die beiden kristallographisch voneinander unabhängigen S₃N₂-Ringe des Kations

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. U. Thewalt.
0340-5087/81/0300-0293/\$ 01.00/0

Tab. I. Lage- und Temperaturparameter der Atome. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form $T = \exp [-2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U 11	U 22	U 33	U 23	U 13	U 12
Fe(1)	0,4438(1)	0,1964(1)	0,2317(1)	0,034(0)	0,037(0)	0,030(0)	—0,002(0)	0,006(0)	0,0 (0)
Fe(2)	0,0354(1)	0,1453(1)	0,2370(1)	0,038(0)	0,029(0)	0,026(0)	0,003(0)	0,005(0)	0,001(0)
Cl(1)	0,4288(2)	0,2360(2)	0,0753(1)	0,061(1)	0,066(1)	0,033(1)	0,004(1)	0,013(1)	0,015(1)
Cl(2)	0,6270(1)	0,1843(2)	0,2970(1)	0,036(1)	0,065(1)	0,058(1)	—0,008(1)	0,000(1)	0,008(1)
Cl(3)	0,3746(1)	0,3350(2)	0,3047(1)	0,052(1)	0,072(1)	0,050(1)	—0,026(1)	0,007(1)	0,013(1)
Cl(4)	0,3697(2)	0,0312(2)	0,2510(2)	0,083(1)	0,053(1)	0,073(1)	0,003(1)	0,017(1)	—0,024(1)
Cl(5)	—0,1456(1)	0,1959(1)	0,1915(1)	0,037(1)	0,040(1)	0,050(1)	—0,001(1)	0,008(1)	0,002(1)
Cl(6)	0,0328(2)	—0,0397(1)	0,2260(1)	0,070(1)	0,029(1)	0,059(1)	0,006(1)	0,017(1)	0,007(1)
Cl(7)	0,1243(1)	0,2241(1)	0,1326(1)	0,048(1)	0,052(1)	0,047(1)	0,013(1)	0,017(1)	0,0 (1)
Cl(8)	0,0980(2)	0,1941(2)	0,3893(1)	0,081(1)	0,057(1)	0,028(1)	0,001(1)	—0,004(1)	—0,009(1)
S(1)	0,2275(2)	1,0261(1)	—0,0513(1)	0,055(1)	0,033(1)	0,070(1)	0,004(1)	0,007(1)	0,002(1)
S(2)	0,2015(1)	0,8589(1)	0,0811(1)	0,047(1)	0,051(1)	0,037(1)	—0,003(1)	0,014(1)	0,008(1)
S(3)	0,3613(1)	0,8496(1)	0,0328(1)	0,033(1)	0,046(1)	0,045(1)	0,004(1)	0,004(1)	0,003(1)
S(4)	0,2624(2)	0,4645(1)	0,0738(1)	0,062(1)	0,040(1)	0,053(1)	0,011(1)	0,005(1)	0,009(1)
S(5)	0,2830(1)	0,6195(1)	—0,0700(1)	0,056(1)	0,045(1)	0,041(1)	0,005(1)	0,016(1)	0,017(1)
S(6)	0,1257(1)	0,6349(1)	—0,0193(1)	0,037(1)	0,038(1)	0,046(1)	0,001(1)	0,002(1)	0,003(1)
N(1)	0,1538(4)	0,9687(4)	0,0162(4)	0,049(3)	0,038(3)	0,052(3)	—0,009(2)	0,006(3)	0,011(2)
N(2)	0,3420(4)	0,9577(4)	—0,0380(4)	0,047(3)	0,038(3)	0,064(4)	0,003(3)	0,011(3)	—0,004(2)
N(3)	0,3327(5)	0,5138(5)	—0,0007(4)	0,055(3)	0,045(3)	0,055(3)	0,007(3)	0,010(3)	0,021(3)
N(4)	0,1487(4)	0,5338(4)	0,0604(4)	0,052(3)	0,037(3)	0,047(3)	0,003(2)	0,007(2)	—0,002(2)

sind eben. Die zugehörigen besten Ebenen schließen einen Winkel von 4,8° ein (Details s. Tab. II) und sind somit nur annähernd parallel. In den drei anderen röntgenographisch untersuchten Verbindungen mit dem S₆N₄²⁺-Kation sind die beiden S₃N₂-Ringe jeweils kristallographisch voneinander abhängig (durch ein Symmetriezentrum verknüpft) und dementsprechend exakt parallel. Bezüglich der Abstände und Winkel – s. Abb. 1 und Tab. III – stimmt das S₆N₄²⁺-Kation in **A** ausgezeichnet mit dem S₆N₄²⁺-Kation in den anderen Salzen überein.

Die S–S-Abstände sind mit ca. 3,0 Å in allen untersuchten S₆N₄²⁺-Kationen zwar ungewöhnlich lang, sind aber dennoch als echte Bindungen anzusehen [6, 8]. Dieser Auffassung entspricht der röntgenkristallographische Befund, daß 1. in allen

Tab. III. Bindungswinkel.

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
N(1)–S(1)–N(2)	107,3(3)	N(3)–S(4)–N(4)	107,6(3)
N(1)–S(2)–S(3)	96,3(2)	N(3)–S(5)–S(6)	96,7(2)
N(2)–S(3)–S(2)	96,9(2)	N(4)–S(6)–S(5)	96,8(2)
S(1)–N(1)–S(2)	119,7(3)	S(4)–N(3)–S(5)	119,4(4)
S(1)–N(2)–S(3)	119,8(4)	S(4)–N(4)–S(6)	119,4(4)
Cl(1)–Fe(1)–Cl(2)	107,5(1)	Cl(5)–Fe(2)–Cl(6)	104,2(1)
Cl(1)–Fe(1)–Cl(3)	109,9(1)	Cl(5)–Fe(2)–Cl(7)	106,3(1)
Cl(1)–Fe(1)–Cl(4)	110,7(1)	Cl(5)–Fe(2)–Cl(8)	109,9(1)
Cl(2)–Fe(1)–Cl(3)	107,5(1)	Cl(6)–Fe(2)–Cl(7)	112,3(1)
Cl(2)–Fe(1)–Cl(4)	107,1(1)	Cl(6)–Fe(2)–Cl(8)	109,1(1)
Cl(3)–Fe(1)–Cl(4)	113,9(1)	Cl(7)–Fe(2)–Cl(8)	114,5(1)

untersuchten S₆N₄²⁺-Kationen die Geometrie des zentralen S₄-Ringes sich nur unwesentlich bezüglich seiner Bindungsabstände und -winkel unterscheidet

Tab. II. Abweichungen der Atome von den zugehörigen besten Ebenen und Winkel zwischen den Ebenen.

Ebene I durch den S(1)-Fünfring: $3,228x + 7,024y + 9,590z - 7,457 = 0$;
 Ebene I' durch den S(4)-Fünfring: $3,652x + 7,621y + 8,713z - 5,135 = 0$;
 Ebene II durch den zentralen Vierring: $-2,910x + 5,798y - 10,754z - 3,522 = 0$.

Atom	Abweichung von der Ebene I [Å]	Atom	Abweichung von der Ebene I' [Å]	Atom	Abweichung von der Ebene II [Å]	Winkel [°]
S(1)	—0,006	S(4)	0,006	S(2)	< 0,001	I/I': 4,8
S(2)	0,004	S(5)	0,009	S(2)		I/II: 109,6
S(3)	—0,008	S(6)	—0,006	S(5)		I'/II: 113,6
N(1)	—0,000	N(3)	—0,011	S(6)		
N(2)	0,010	N(4)	0,002

Abb. 1. ORTEP-Zeichnungen der einzelnen Ionen von $S_6N_4^{2+}(FeCl_4^-)_2$ mit Bindungsabständen. Die Fehler der S-S- und S-N- und Fe-Cl-Abstände liegen bei 0,002, 0,006 bzw. 0,002 Å.

und daß 2. die Winkel zwischen der zentralen S_4 -Ringebene einerseits und den S_3N_2 -Fünfringebenen andererseits innerhalb weniger Grad miteinander übereinstimmen, oder mit anderen Worten, daß Metrik und Konformation des Kations trotz völlig verschiedener Umgebung in den verschiedenen Kristallen gleich ist. Die relevanten Angaben sind in Tab. IV zusammengestellt. Die Gleichartigkeit des Baus der Kationen wird auch durch Abb. 2 belegt. Lägen keine lokalisierten S-S-Bindungen und keine von jedem einzelnen S-Atom diktierte Anordnung aller seiner Liganden vor, so wäre die angetroffene Gleichartigkeit der Struktur unverständlich. Auf die merkwürdig engen Kontakte zwischen den S-Atomen des Zentralrings und Atomen benachbarter Anionen in den Komplexen **B** und **D** haben vor kurzem Krebs *et al.* hingewiesen [7]. Wie Abb. 3

Abb. 2. Das $S_6N_4^{2+}$ -Kation in Salzen mit den Anionen (von links) $FeCl_4^-$, AsF_6^- [5], $SO_3CF_3^-$ [7]. Es sind jeweils die Projektionen entlang der S-S-Bindung in einem S_3N_2 -Ring gezeigt.

Abb. 3. Projektion der Kristallstruktur entlang der y -Achse. Der Übersichtlichkeit halber sind die S-S-Bindungen, welche die beiden Fünfringe der Kationen verknüpfen, nicht eingezeichnet und die kurzen S...Cl-Kontakte nur für ein einziges Kation dargestellt.

zeigt, tritt die gleiche Erscheinung auch in **A** auf, Details s. Tab. IV. Die Abstände der betroffenen Cl(2)- und Cl(5)-Atome zu den zugehörigen Fe-Zentren sind mit 2,23 und 2,24 Å signifikant länger als die übrigen Fe-Cl-Bindungen (2,16 bis 2,20 Å). Offenbar erfolgt parallel zur Ausbildung der S...Cl-Wechselwirkungen eine Schwächung der Fe-Cl-Bindungen. In den drei Verbindungen **A**, **B** und **D** liegt das jeweilige Atom X nahe an der Ebene des S_3N_2 -Ringes, zu dessen S-Atomen es benachbart ist und ist nahezu symmetrisch an die S-S-Einheit gebunden (für **C** reichen die Angaben im Original nicht aus, um zu einer Aussage zu gelangen). Die einfachste Deutung dieser Beobachtung besteht in der Annahme elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen den positiv polarisierten S-Atomen und den negativ polarisierten Cl-Atomen. Daß die S-Atome im $S_6N_4^{2+}$ -Kation die Orte höchster relativer positiver Ladung sind, haben die Rechnungen von Gleiter *et al.* gezeigt [8]. Bei einer künftigen verfeinerten Diskussion der Bindungsverhältnisse

Tab. IV. Vergleich der Geometrie des S₆N₄²⁺-Kations in verschiedenen Salzen; Abstände in Å, Winkel in Grad. Atom- und Ebenenbezeichnung s. nebenstehende Skizze. Bedingt durch die kristallographische Zentrosymmetrie des Kations in **B**, **C** und **D** halbiert sich hier die Menge der aufzuführenden Zahlwerte. Die mit * versehenen Werte wurden aus den in den Originalen angegebenen Atomkoordinaten und Gitterkonstanten (bis **D** für —130 °C) berechnet.

	Salz mit dem Anion:			
	[FeCl ₄] [−]	[AsF ₆] [−]	[S ₂ O ₆ Cl] [−]	[SO ₃ CF ₃] [−]
Kurzbezeichnung des Salzes	A	B	C	D
Literatur	diese Arbeit	[5]	[6]	[7]
Winkel I/II und I'/II	109,6; 113,6	110,2*	—	111,4*
Abstand S—S und S'—S'	2,168; 2,162	2,147	2,145	2,138
Abstände S—S'	3,035; 3,117	2,994*	3,027	2,996
X (Atom)	Cl(2) Cl(5)	F	—	O
Abstände X...S und X'...S'	3,16; 3,04	2,76 2,72	—	2,60 2,62
zum Vergleich: van-der-Waals-Abstand X...S [10]	3,50	3,30	—	3,30
Abweichung der Atome X und X' von I bzw. I' (Werte > 0: X liegt auf der vom Schwerpunkt des Kations abgewandten Ebene)	0,50; 0,14	—0,02*	—	—0,06*
Winkel S—X—S und S'—X—S'	40,8; 40,8	46,2*	—	48,3*

des S₆N₄²⁺-Kations sollte die Wechselwirkung mit den Nachbaratomen nicht außer acht gelassen werden. Die Geometrie der Fe^{III}Cl₄-Tetraeder in **A** entspricht den Erwartungen. Der Mittelwert aller acht Fe—Cl-Abstände von 2,193 Å stimmt mit den Fe^{III}—Cl-Abständen in anderen Komplexen überein (vgl. Zusammenstellung bei [9]). Die Packung der

Ionen im Kristall ist in Abb. 3 dargestellt. Außer den oben genannten treten keine bemerkenswerten engen Kontakte zwischen den Ionen auf.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Untersuchung.

[1] Übersicht: J. Weiss, Fortschr. Chem. Forsch. 5, 635 (1966). [2] U. Thewalt, Z. Naturforsch. 35b, 855 (1980). [3] U. Thewalt, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck. [4] U. Thewalt, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck. [5] R. J. Gillespie, P. R. Ireland und J. E. Vekris, Can. J. Chem. 53, 3147 (1975). [6] A. J. Banister, H. G. Clarke, I. Rayment und H. M. M. Shearer, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 10, 647 (1974).	[7] B. Krebs, G. Henkel, S. Pohl und H. W. Roesky, Chem. Ber. 113, 226 (1980). [8] R. Gleiter, R. Bartetzko und P. Hofmann, Z. Naturforsch. 35b, 1166 (1980). [9] G. Pelizzi, G. Albertin, E. Bordignon, A. A. Orio und S. Calogero, Acta Crystallogr. B 33, 3761 (1977). [10] A. Bondi, J. Phys. Chem. 68, 441 (1964).