

Über die Reaktion von protonierter Stickstoffwasserstoffsäure mit Schwefeldichlorid und die Kristallstruktur von $N(SCl)_2^+SbCl_6^-$

On the Reaction of Protonated Hydrazoic Acid with Sulfurdichloride and the Crystal Structure of $N(SCl)_2^+SbCl_6^-$

Rolf Minkwitz*, Uwe Budde, Birgit Bäck und Hans Preut

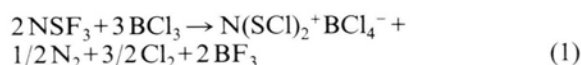
Universität Dortmund, Fachbereich Chemie, Anorganische Chemie, Postfach 500500, D-W-4600 Dortmund 50

Z. Naturforsch. **48b**, 243–246 (1993); eingegangen am 26. Oktober 1992

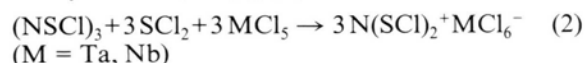
Preparation, Crystal Structure, Vibrational Spectra

$H_2N_3^+SbCl_6^-$ reacts in SO_2 as a solvent with SCl_2 to give $N(SCl)_2^+SbCl_6^-$. The yellow salt crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ with $a = 729.7(7)$, $b = 1122.1(8)$, $c = 1575.6(11)$ pm, and $\beta = 99.43(6)^\circ$ at 169 K with 4 formula units per unit cell. The vibrational spectra are reported.

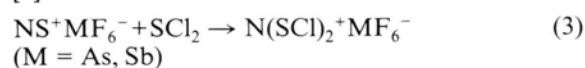
Das Bis(chlorschwefel)stickstoff-Kation ist schon seit 1969 bekannt (Gl. (1)) [1] und seine Salze wurden durch Elementaranalyse und Kristallstruktur charakterisiert.



Solche $N(SCl)_2^+$ -Salze können auf unterschiedlichen Wegen und mit zahlreichen Gegenionen erhalten werden [2–11]. Ihre Darstellung erfolgte z. B. durch oxidative Thiohalogenierung von Tri-thiazylchlorid (Gl. (2)) [2]



oder durch Insertion von NS^+ in eine der polaren S–Cl-Bindungen des Schwefeldichlorid (Gl. (3)) [3].



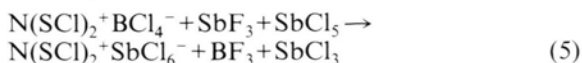
Eine weitere Möglichkeit bietet die Addition von Cl_2 an eine Schwefel-Stickstoff-Mehrfachbindung (Gl. (4)) [4].



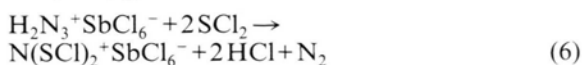
* Sonderdruckenforderungen an Prof. Dr. R. Minkwitz.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-W-7400 Tübingen
0932–0776/93/0200–0243/\$ 01.00/0

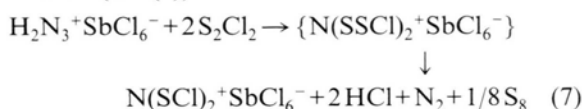
ebenso wie eine Metathese-Reaktion, wie z. B. zur Bildung des Hexachloroantimonats (Gl. (5)) [5].



Wie wir jetzt gefunden haben reagiert auch Amidodiazonium-hexachloroantimonat [12] nicht ganz unerwartet mit Schwefeldichlorid quantitativ zu Bis(chlorschwefel)stickstoffhexachloroantimonat (Gl. (6)).



Ein ähnlicher Reaktionsweg wird bei der analogen Umsetzung mit Dischwefeldichlorid beschrieben, allerdings über ein dunkelrotes Intermediat, wobei es sich wahrscheinlich um $N(SSCl)_2^+SbCl_6^-$ handelt (Gl. (7)).



$N(SCl)_2^+SbCl_6^-$ kristallisiert bei 233 K in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. I und II) [13].

In Abb. 1 ist die Darstellung eines isolierten Ionenpaares mit den Atombezeichnungen wiedergegeben.

Das Bis(chlorschwefel)stickstoffkation weist im Vergleich zu den literaturbekannten Strukturen mit den Gegenionen BCl_4^- [1], $AlCl_4^-$ [8] und $MoCl_5(NSCl)^-$ [7] keine signifikanten Änderungen bezüglich der Bindungslängen und -winkel vor (Tab. III). Die von diesen Ergebnissen stark abweichenden Geometrieparameter im $N(SCl)_2^+Re_2Cl_9^-$ [10] können mit starken interionischen Wechselwirkungen erklärt werden.

Tab. I. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktorkoeffizienten ($pm^2 \times 10^3$).
 $U_{eq} = (1/3) \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_j$.

	x	y	z	U_{eq}
Sb(1)	0,24748(4)	0,30131(2)	0,34673(2)	198(1)
Cl(1)	0,3083(2)	0,2391(1)	0,49323(7)	291(3)
Cl(2)	0,0184(2)	0,1499(1)	0,32143(7)	276(3)
Cl(3)	0,0267(2)	0,4383(1)	0,38180(8)	319(3)
Cl(4)	0,4672(2)	0,1604(1)	0,31165(7)	287(3)
Cl(5)	0,4848(2)	0,44478(9)	0,37652(8)	305(3)
Cl(6)	0,1838(2)	0,3593(1)	0,20115(7)	338(4)
Cl(7)	0,6739(2)	0,3791(1)	0,18618(8)	351(4)
Cl(8)	0,7676(2)	0,4535(1)	–0,00674(8)	346(4)
S(1)	0,7111(2)	0,2131(1)	0,14976(8)	337(4)
S(2)	0,8039(2)	0,2780(1)	–0,02026(8)	324(4)
N(1)	0,7665(5)	0,2114(3)	0,0599(3)	286(13)



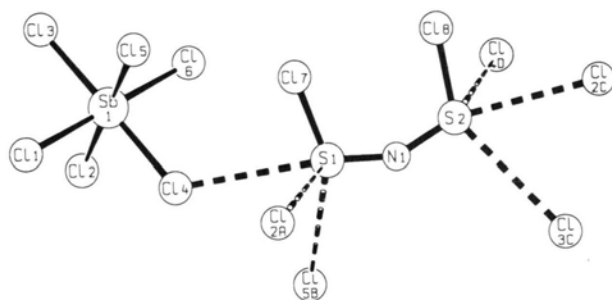
Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Molmasse (g/mol)	483,500
Raumgruppe	P2 ₁ /c
<i>a</i> (pm)	729,7(7)
<i>b</i> (pm)	1122,1(8)
<i>c</i> (pm)	1575,6(11)
β (°)	99,43(6)
Volumen: Zelle	1273(2)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Dichte (ber. Mg m ⁻³)	2,5234
μ (mm ⁻¹)	4,1490
λ (pm)	71,073
F(000)	904
Kristallabmessungen (mm)	0,56 × 0,40 × 0,18
Meßmethode	2 θ - ω -Scans, Nicolet R 3m/V
Meßbereich (<i>hkl</i>)	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -1 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Meßbereich 2 θ	2,0° ≤ 2 θ ≤ 50,0°
Reflexzahl vor/nach Mittelung	5199/2241
<i>R</i> _{int} /Reflexzahl mit <i>F</i> ≥ 5 σ (<i>F</i>)	0,1113/2009
<i>R</i> (ungewichtet)	0,0284
<i>S</i>	1,4711
Programme	SHELX 76 [19], SCHAKAL [20], SHELXTL Plus [21], MISSYM [22], PARST [23], PLATON [24] aus [25]
Atomstreu Faktoren	

Tab. II. Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von N(SCl)₂⁺SbCl₆⁻.Abb. 1. Asymmetrische Einheit von N(SCl)₂⁺SbCl₆⁻ mit interionischen Kontakten; *a* = 1 + *x*, *y*, *z*; *b* = 1 - *x*, -1/2 + *y*, 1/2 - *z*; *c* = 1 + *x*, 1/2 - *y*, -1/2 + *z*; *d* = *x*, 1/2 - *y*, -1/2 + *z*.

Im N(SCl)₂⁺SbCl₆⁻ besitzt jedes Schwefelatom neben den direkt gebundenen Liganden Stickstoff

und Chlor noch drei S-Cl-Kontakte, die bis zu 5,94% unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien von Schwefel und Chlor mit 355 pm [14] liegen.

Die Hexachloroantimonat-anionen bilden mit Winkelverzerrungen von maximal 2,96(8)° fast ideale Oktaeder. Der mittlere Sb-Cl-Abstand beträgt 236,7(2) pm und zeigt keine signifikanten Abweichungen von bereits publizierten Daten für andere SbCl₆⁻-Oktaeder [15, 16, 20, 21].

Aus den Geometrieparametern ergibt sich für das N(SCl)₂⁺-Ion nahezu eine C_{2v}-Symmetrie. In den Schwingungsspektren werden für das Kation von den 9 zu erwartenden Normalschwingungen 6 im IR- und 7 im Raman-Spektrum beobachtet. Die registrierten Frequenzen stimmen gut mit literaturbekannten Daten überein (Tab. IV).

Tab. III. Mittlere Bindungsabstände (pm), Bindungswinkel (°) und Torsionswinkel (°) des N(SCl)₂⁺-Kations bei verschiedenen Gegenionen.

N(SCl) ₂ ⁺ SbCl ₆ ⁻ [18]	N(SCl) ₂ ⁺ BCl ₄ ⁻ [1]	N(SCl) ₂ ⁺ AlCl ₄ ⁻ [8]	N(SCl) ₂ ⁺ Re ₂ Cl ₉ ⁻ [10]	N(SCl) ₂ ⁺ MoCl ₅ (N(SCl)) ⁻ [7]	
191,1(7)	198,5	199,2(1)	198,4(6)	198,8(7)	dS-Cl
153,3(4)	153,5	152,8(2)	161,5(11)	153,5(1)	dS-N
110,4(2)	111,3	110,6(2)	117,6(9)	110,0(5)	∠ Cl-S-N
149,9(3)	149,2	151,0(2)	133,6(17)	150,9(9)	∠ S-N-S
2,3(7)	2,3	/	2,5	2,4	τ

Tab. IV. Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] des Kations $\text{N}(\text{SCl}_2)_2^+$ bei verschiedenen Gegenionen.

$\text{N}(\text{SCl}_2)_2^+ \text{AsF}_6^-$ [17]		$\text{N}(\text{SCl}_2)_2^+ \text{AlCl}_4^-$ [17]		$\text{N}(\text{SCl}_2)_2^+ \text{SbCl}_6^-$ [5]	$\text{N}(\text{SCl}_2)_2^+ \text{SbCl}_6^-$ [18]		Zuord-
Ra ^a	IR ^b	Ra ^a	IR ^b	IR	Ra	IR	nung
1128 dps 727 pm	1127 m 720?sh	1123 dps 723 pm	1124 m 720 s	1130 m 735 sh 721 m	n.b. 718 sst	1117 m n.b.	$\nu_{\text{as}}\text{NS}_2$ $\nu_{\text{s}}\text{NS}_2$
661 pst 529 m	665 m 527 st	663 pst 517 m	659 m 524 st	654 s 521 s	658 m	670 m	δSNS $\nu_{\text{as}}\text{SCL}$ +
512 sch 459 pm 358 ss 202 m 117 m	509 m 450 s 358 m 199 n.b.	448 pm ? 207 n.b.	510 st 445 sh * n.b.	520 s 454 s	446 s 355 sh 222 st 130 m	462 m 350 sh 228 st n.g.	$2\delta_{\text{s}}\text{CISN}$ $\nu_{\text{s}}\text{SCL}$ $\delta_{\text{as}}\text{CISN}$ τ_{as} τ_{s}

^a In fl. SO_2 gemessen; ^b Nujol-Verreibung; * verdeckt durch Anion.

Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, sh = Schulter, p = polarisiert, dp = depolarisiert, n.b. = nicht beobachtet, n.g. = nicht gemessen.

Experimentelles

$\text{H}_2\text{N}_3^+\text{SbCl}_6^-$ wird nach Literaturvorschrift dargestellt [12], SCl_2 durch Kodestillation gereinigt. SO_2 (Bayer AG) wird über CaH_2 getrocknet, SbCl_5 durch fraktionierte Destillation gereinigt. HCl wird einer Druckgasflasche entnommen und durch einen CaCl_2 -Turm geleitet. S_2Cl_2 wird ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Aufnahme des IR-Spektrums erfolgt zwischen CsBr -Platten an einem Bruker FT-IR-Spektrometer IFS 113 v. Das Ramanspektrum wurde in einer abgeschmolzenen Glasampulle an einem Coderg T 800 mit einer Anregung von $\lambda = 514,5$ nm durch einen Ar^+ -Laser (Spectra Physics) gemessen. Die Messung der Einkristallröntgenstrukturanalyse erfolgte bei 167 K an einem Nicolet R 3 m/V Diffraktometer.

Darstellung von $\text{N}(\text{SCl}_2)_2^+\text{SbCl}_6^-$

In einem Glasgefäß mit fettfreiem Hahn (Fa. Young) werden 2 mmol $\text{H}_2\text{N}_3^+\text{SbCl}_6^-$ in 10 ml SO_2 gelöst und bei 77 K 4 mmol SCl_2 aufkondensiert. Nach einer Reaktionszeit von 72 h bei 233 K fallen gelbe Kristalle aus. Die Umsetzung ist im Rahmen der Wägegenauigkeit quantitativ. Die Reaktion mit S_2Cl_2 wird mit äquimolaren Mengen bei 243 K durchgeführt, wobei sich die Lösung unter lebhafter Gasentwicklung dunkelrot färbt. Nach 1 h Reaktionszeit fällt ein dunkelroter Feststoff aus, der sich innerhalb von 2 Wochen aufhellt und unter Schwefeleliminierung in $\text{N}(\text{SCl}_2)_2^+\text{SbCl}_6^-$ übergeht. Gebildetes S_8 wird ramanspektroskopisch identifiziert.

- [1] O. Glemser, B. Krebs, J. Wegener und E. Kindler, *Angew. Chem.* **81**, 568 (1969).
- [2] J. Hanich und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **39b**, 1467 (1984).
- [3] R. Mews, *Angew. Chem.* **88**, 757 (1976).
- [4] W. V. F. Brooks, G. K. MacLean, J. Passmore, P. S. White und Chi-Ming Wong, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1961.
- [5] G. G. Alange, A. J. Banister und P. J. Dainty, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **15**, 175 (1979).
- [6] U. Kynast, P. Klingelhöfer, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **515**, 61 (1984).
- [7] U. Müller, P. Klingelhöfer, U. Kynast und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **520**, 18 (1985).
- [8] O. Glemser, E. Kindler, B. Krebs, R. Mews, F. M. Schnepel und J. Wegener, *Z. Naturforsch.* **35b**, 657 (1980).
- [9] G. Beber, J. Hanich und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **40b**, 9 (1985).
- [10] H. G. Hauck, P. Klingelhöfer, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **510**, 180 (1984).
- [11] O. Glemser und J. Wegener, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **7**, 623 (1971).
- [12] A. Schmidt, *Chem. Ber.* **99**, 2976 (1966).
- [13] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56571, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [14] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68**, 411 (1964).
- [15] R. Minkwitz, A. Kornath und H. Preut, *Z. Naturforsch.* **47b**, 594 (1992).
- [16] R. J. Gillespie, *Molecular Geometry*, Van Nostrand Reinhold, London (1972).
- [17] F. M. Schnepel, *Spectrochim. Acta* **36A**, 895 (1980).
- [18] Diese Arbeit.

- [19] G. M. Sheldrick, SHELX 76, A Program for Crystal Structure Determination, Universität Cambridge, England (1976).
- [20] E. Keller, SCHAKAL, A FORTRAN Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models, Universität Freiburg, FRG (1986).
- [21] G. M. Sheldrick, SHELXTL PLUS release 3.4. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. For Nicolet R 3m/V crystallographic systems. Universität Göttingen, FRG (1987).
- [22] Y. Le Page, *J. Appl. Crystallogr.* **20**, 264 (1987).
- [23] M. Nardelli, *Comput. Chem.* **7**, 95 (1983).
- [24] A. L. Spek, The EUCLID Package. In *Computational Crystallography*, edited by D. Sayre, p. 528, Oxford: Clarendon Press (1982).
- [25] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham (1974).