Erstmalige Charakterisierung der Ammoniak-Proton-Komplexe $[(NH_3)_3H]^+$ und $[(NH_3)_4H]^+$ in den Kristallstrukturen von $(NH_4)_3AsS_4 \cdot 5\ NH_3$ und $(NH_4)_3SbS_4 \cdot 8\ NH_3$

First Characterization of the Ammonia-Proton-Complexes $[(NH_3)_3H]^+$ and $[(NH_3)_4H]^+$ in the Crystal Structures of $(NH_4)_3AsS_4 \cdot 5\ NH_3$ and $(NH_4)_3SbS_4 \cdot 8\ NH_3$

Thomas Roßmeier und Nikolaus Korber

Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg, D- 93040 Regensburg

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. N. Korber. Fax: 0941/9431812.
E-mail: nikolaus.korber@chemie.uni-regensburg.de

Z. Naturforsch. **58b,** 672 – 677 (2003); eingegangen am 16. April, 2003

The compounds $(NH_4)_3AsS_4 \cdot 5\ NH_3$ (**1**) and $(NH_4)_3SbS_4 \cdot 8\ NH_3$ (**2**) were prepared by the reaction of Na_3AsS_4 and Na_3SbS_4 with a proton-charged ion exchange material in liquid ammonia and characterized by low temperature single crystal X-ray structure analysis. The ammonium-ammoniates show H_3N-H$\cdots$N-hydrogen bonds between the ammonium ion and ammonia molecules ranging from 1.86 to 2.55 Å (DHA-angles: 145 – 173°) and H_3N-H$\cdots$S-bonds to the thioanions between 2.36 and 2.97 Å (DHA-angles: 130 – 176°). The former of the interactions are responsible for the formation of $[(NH_3)_2H]^+$, $[(NH_3)_3H]^+$ and $[(NH_3)_4H]^+$-complexes, the last two of which were characterized by X-ray analysis for the first time.

Key words: Liquid Ammonia, Hydrogen Bonding, Low-Temperature Crystal Structure Analysis, Ammonium Ion, Solvate Crystal

Einleitung

Solvatsysteme mit O-H$\cdots$O- und F-H$\cdots$F-Wasserstoffbrückenbindungen sind strukturchemisch sehr gut untersucht [1 – 5] und die gewonnenen Daten (kurze Abstände, D-H$\cdots$A-Winkel nahe 180° (D $\equiv$ Donor; A $\equiv$ Akzeptor) korrelieren ausgezeichnet mit den mit anderen Methoden erhaltenen Ergebnissen über die besondere Stärke dieser H-Brücken. Demgegenüber ist über Solvatsysteme mit N-H$\cdots$N-Wasserstoffbrücken strukturchemisch nur sehr wenig bekannt, obwohl diese mit einer Dissoziationsenergie von $\sim$24 kcal/mol [6] durchaus zu den starken H-Brücken zählen (zum Vergleich: $[F\text{-}H\cdots F]^-$ $\sim$39 kcal/mol, $[H_2O\text{-}H\cdots OH_2]^+$ $\sim$33 kcal/mol [7]). Im Fall des prototypischen Lösungsmittels mit N-H$\cdots$N-Wasserstoffbrückenbindungen, dem flüssigen Ammoniak, erklärt sich der Mangel an strukturchemischen Daten durch die sehr geringe thermische Stabilität ammoniakhaltiger Solvatkristalle. Moderne Methoden der Kristallstrukturanalyse, die die Züchtung, Auswahl und Vermessung von Einkristallen bei Temperaturen von konstant kleiner -10 °C möglich machen, eröffnen nun Zugänge in dieses Gebiet. Erste Untersuchungen widmen sich den vergleichsweise starken $[H_3N\text{-}H\cdots NH_3]^+$- Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindungen mit Ammonium-Kationen. Hierzu war bisher nur $[N_2H_7]^+$ [8,9] bekannt, allerdings ohne Lokalisierung der zentralen Wasserstoffatome. Als Gegenionen werden in flüssigem Ammoniak gut solvatisierbare Thioarsenate(V) und Thiostibanate(V) verwendet.

Ergebnisse

$(NH_4)_3AsS_4 \cdot 5\ NH_3$ (**1**) und $(NH_4)_3SbS_4 \cdot 8\ NH_3$ (**2**) wurden durch Ionenaustausch der entsprechenden Na-Salze mit dem protonenbeladenen Ionenaustauschermaterial Amberlyst 15 in flüssigem Ammoniak gewonnen und durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bei 123 K charakterisiert. **1** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pna2_1$, **2** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ (Tab. 9). Die Abbn. 1 und 2 zeigen Ausschnitte aus den Kristallstrukturen, insbesondere die Tetrathiopnikogenat-Tetraeder, die durch $[NH_4(NH_3)_x]^+$ (x = 1–3) umgeben werden. In **1** weisen die AsS_4^{3-}-Anionen As-S-Bindungslängen von 2.14 – 2.17 Å auf, womit sich für die Kantenlängen des Tetraeders Werte von 3.51 – 3.53 Å er-

0932–0776 / 03 / 0700–0672 $ 06.00 © 2003 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

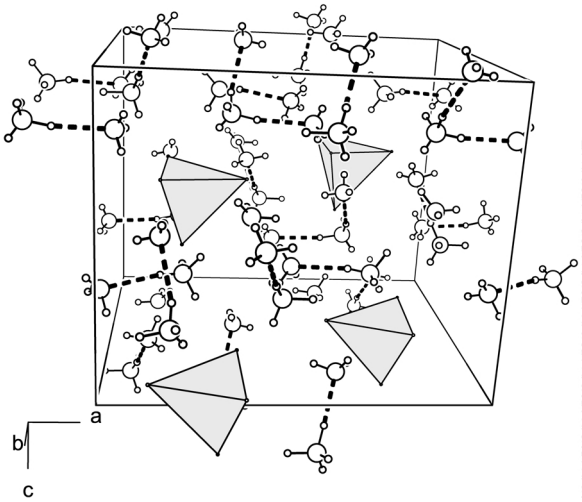

Abb. 1. Die Baueinheiten AsS_4^{3-}-Tetraeder, $[(NH_3)_2H]^+$, $[(NH_3)_3H]^+$ und NH_3 in der Elementarzelle von $(NH_4)_3AsS_4 \cdot 5\ NH_3$ (**1**).

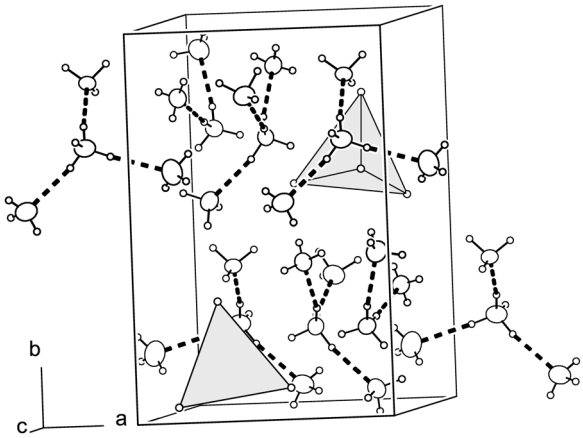

Abb. 2. Die Baueinheiten SbS_4^{3-}-Tetraeder, $[(NH_3)_3H]^+$ und $[(NH_3)_4H]^+$ in der Elementarzelle von $(NH_4)_3SbS_4 \cdot 8\ NH_3$ (**2**).

geben. Die kürzesten S-S-Abstände zwischen zwei Tetraedern sind 4.840 Å. Zwischen den dreifach negativ geladenen AsS_4^{3-}-Tetraedern befinden sich zwei $[(NH_3)_2H]^+$-Komplexkationen, ein $[(NH_3)_3H]^+$-Komplexkation und ein Ammoniakmolekül, das keinen Ammoniak-Proton-Komplex bildet. Die Komplexkationen werden durch H-Brücken (Tab. 1) zusammengehalten, die von den Protonen der drei Ammoniumionen (N2, N3, N6) ausgehen und N-H-Winkel und N-H-Abstände im Bereich von 102(4) – 119(5)° und 0.70(5) – 0.91(5) Å aufweisen.

Tab. 1. Protonendonor···Akzeptor-Abstände/Å und deren Winkel/° in **1** und **2**.

Nr.	D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
1	N(2)-H(2A)···N(4)	0.82(4)	2.06(4)	2.871(4)	169(4)
	N(3)-H(3A)···N(8)#4	0.89(5)	1.93(5)	2.805(5)	171(5)
	N(3)-H(3B)···N(5)#4	0.86(5)	2.13(5)	2.970(5)	167(5)
	N(6)-H(6A)···N(7)#6	0.95(5)	1.86(5)	2.808(4)	172(4)
Symmetrieoperatoren:					
	#4 $-x+2, -y, z-1/2$		#6 $-x+1, -y, z-1/2$		
2	N(2)-H(2A)···N(5)#2	0.86(4)	2.08(4)	2.932(6)	169(7)
	N(2)-H(2B)···N(11)#3	0.86(4)	2.10(4)	2.930(7)	161(6)
	N(2)-H(2C)···N(6)	0.87(4)	2.12(7)	2.881(6)	145(10)
	N(3)-H(3A)···N(10)#2	0.90(3)	2.06(3)	2.932(7)	163(4)
	N(3)-H(3B)···N(7)#2	0.90(3)	1.94(3)	2.832(7)	170(6)
	N(8)-H(8A)···N(9)	0.89(3)	2.09(3)	2.946(7)	162(4)
	N(8)-H(8B)···N(1)#6	0.89(3)	2.14(3)	3.016(7)	172(5)
	N(8)-H(8C)···N(4)#1	0.88(3)	1.95(3)	2.830(6)	173(4)
Symmetrieoperatoren:					
	#1 $-x+1, y+1/2, -z+2$		#2 $x+1, y, z$		
	#3 $-x+1, y+1/2, -z+1$		#6 $x-1, y, z$		

Tab. 2. $H_3N(2)$-H···Akzeptor-Abstände/Å und deren Winkel/° in **1**.

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	< (DHA)
N(2)-H(2A)···N(4)	0.82(4)	2.06(4)	2.871(4)	169(4)
N(2)-H(2B)···N(1)#3	0.92(5)	2.24(5)	3.147(4)	168(4)
N(2)-H(2C)···S(4)	0.88(5)	2.39(5)	3.251(3)	164(4)
N(2)-H(2D)···S(1)#3	0.91(5)	2.42(5)	3.331(3)	174(4)

In **2** weisen die SbS_4^{3-}-Anionen Sb-S-Bindungslängen von 2.33 – 2.34 Å auf, womit sich für die Kantenlängen des Tetraeders Werte von 3.77 – 3.85 Å ergeben. Die kürzesten S-S-Abstände zwischen zwei Tetraedern sind 4.860 Å. Zwischen den dreifach negativ geladenen SbS_4^{3-}-Tetraedern befindet sich ein $[(NH_3)_3H]^+$-Komplexkation und zwei $[(NH_3)_4H]^+$-Komplexkationen.

Die Struktur dieser Kationen wird durch die H-Brücken (Tab. 1) der Ammoniumionen (N2, N3, N8) determiniert. Diese weisen N-H-Winkel und N-H-Abstände im Bereich von 101(7) – 120(8)°bzw. 0.86(4) – 0.90(3) Å auf.

Die Ammoniumionen N2 und N6 (Abb. 3), die in der Kristallstruktur von **1** zu finden sind, bilden mit dem N4-Ammoniak- bzw. dem N7#6-Ammoniak-Molekül zwei $[(NH_3)_2H]^+$-Komplexkationen aus. Zusätzlich liegen in der Struktur N-H···S-Wasserstoffbrücken vor. Die kürzesten dieser Wasserstoffbrücken zu den AsS_4^{3-}-Anionen gehen ebenfalls von den Ammoniumionen aus. Das N2-Ammoniumion (Tab. 2) weist H2C···S4- bzw. H2D···S1#3-Abstände auf, die um 20.3 bzw. 19.3 % kürzer als der H···S-Van-der-Waals-Abstand [10] (3.0 Å) sind. Die H2A···N4- bzw. H2B···N1#3-Abstände sind um

Tab. 3. $H_3N(6)$-H···Akzeptor-Abstände/Å und deren Winkel/° in **1**.

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	< (DHA)
N(6)-H(6A)···N(7)#6	0.95(5)	1.86(5)	2.808(4)	172(4)
N(6)-H(6B)···S(3)	0.82(5)	2.55(5)	3.328(3)	161(4)
N(6)-H(6C)···N(1)#3	0.82(5)	2.36(5)	3.087(4)	149(4)
N(6)-H(6D)···S(1)#6	0.97(5)	2.36(5)	3.315(3)	168(4)

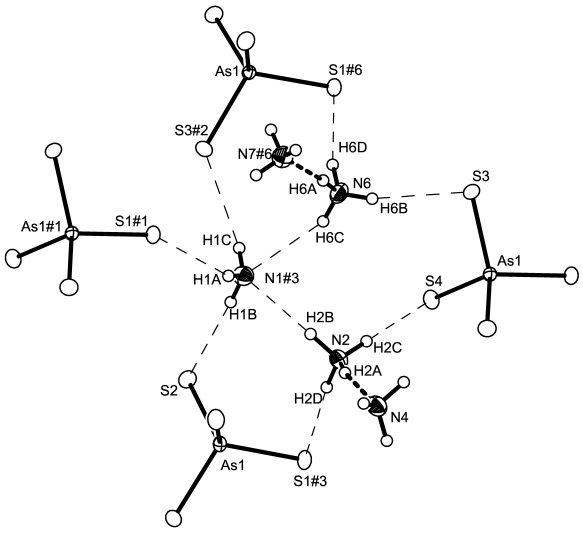

Abb. 3. Zwei $[(NH_3)_2H]^+$-Komplexkationen und $N(1)H_3$ in **1**, die stärkeren H-Brücken sind durch dicke Striche dargestellt.

25.1 bzw. 18.5 % kürzer als der H···N-Van-der-Waals-Abstand (2.75 Å). Die Donoratom-H···Akzeptoratom-Winkel (DHA-Winkel) liegen zwischen 164° und 174°.

Das N6-Ammoniumion (Abb. 3) kann einen H6A···N7#6-Abstand vorweisen, der um 32.4 % kürzer ist als der H···N-V.d.W.-Abstand, der DHA-Winkel entspricht 172°. Die zweite N-H···N-Brücke ist um 14.2 % (H6C···N1#3-Abstand) kürzer als der H···N-V.d.W.-Abstand, der DHA-Winkel beträgt 149°. Die beiden noch verbleibenden N-H···S-Wasserstoffbrücken zeigen H···S-Abstände, die um 21.3 bzw. 15 % kürzer sind als der H···S-V.d.W.-Abstand (Tab. 3).

Das N1-Ammoniakmolekül (Abb. 3) bildet drei N-H···S-Wasserstoffbrücken aus, die um maximal 6 % kürzer als der H···S-V.d.W.-Abstand sind (Tab. 4).

Abb. 4 zeigt die Koordinationssphäre des N3-Ammoniumions, das Wasserstoffbrücken (Tab. 5) zu drei Schwefelatomen (S3, S4#1 und S1#1) und zu zwei Ammoniakmolekülen (N8#4 und N5#4) hat und somit ein $[(NH_3)_3H]^+$-Kation bildet. Bei der N3-

Tab. 4. $H_2N(1)$-H···Akzeptor-Abstände/Å und deren Winkel/° in **1**.

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	< (DHA)
N(1)#3-H(1A)···S(1)#1	0.85(6)	2.97(6)	3.760(3)	155(5)
N(1)#3-H(1B)···S(2)	0.81(4)	2.81(5)	3.612(3)	168(3)
N(1)#3-H(1C)···S(3)#2	0.81(6)	2.82(6)	3.615(3)	168(5)

Tab. 5. $H_3N(3)$-H···Akzeptor-Abstände/Å und deren Winkel/° in **1**.

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	< (DHA)
N(3)-H(3A)···N(8)#4	0.89(5)	1.93(5)	2.805(5)	171(5)
N(3)-H(3B)···N(5)#4	0.86(5)	2.13(5)	2.970(5)	167(5)
N(3)-H(3C)···S(3)	0.70(5)	2.79(5)	3.459(4)	162(5)
N(3)-H(3D)···S(4)#1	0.91(5)	2.75(5)	3.410(3)	130(4)
N(3)-H(3D)···S(1)#1	0.91(5)	2.76(5)	3.535(3)	144(4)

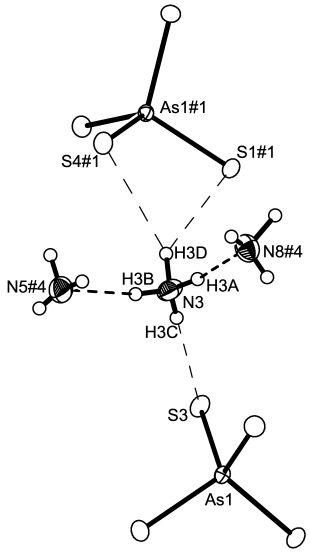

Abb. 4. Das $[(NH_3)_3H]^+$-Kation bildet in **1** eine gegabelte H-Brücke zu einem AsS_4^{3-}-Anion aus.

H3A···N8#4-Brücke kann man einen sehr kurzen H3A···N8#4-Abstand beobachten, der um 29.8 % kürzer ist als der N···H-V.d.W.-Abstand. Der DHA-Winkel beträgt 171°. Die zweite N-H···N-Wechselwirkung (N3-H3B···N5#4) ist um 22.5 % kürzer als der H···N-V.d.W.-Abstand und hat einen DHA-Winkel von 167°.

Die Untersuchung der H···S-Wechselwirkungen zeigt eine gabelförmige und eine lineare (N3-H3C···S3) Wasserstoffbrücke. Der H3C···S3-Abstand ist um 7 % kürzer als der H···S-V.d.W.-Abstand. Die Bestimmung der Hauptkomponente der gabelförmigen Wasserstoffbrücke kann nicht eindeutig vorgenommen werden, da die H3D···S-Abstände gleich lang sind (2.75 und 2.76 Å) und die DHA-Winkel nur um 14° differieren.

Tab. 6. $H_3N(2)$-H···Akzeptor-Abstände/Å und deren Winkel/° in **2**.

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	< (DHA)
N(2)-H(2A)···N(5)#2	0.86(4)	2.08(4)	2.932(6)	169(7)
N(2)-H(2B)···N(11)#3	0.86(4)	2.10(4)	2.930(7)	161(6)
N(2)-H(2C)···N(6)	0.87(4)	2.12(7)	2.881(6)	145(10)
N(2)-H(2D)···S(1)	0.86(4)	2.53(4)	3.394(4)	176(5)

Tab. 7. $H_3N(8)$-H···Akzeptor-Abstände/Å und deren Winkel/° in **2**.

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	< (DHA)
N(8)-H(8A)···N(9)	0.89(3)	2.09(3)	2.946(7)	162(4)
N(8)-H(8B)···N(1)#6	0.89(3)	2.14(3)	3.016(7)	172(5)
N(8)-H(8C)···N(4)#1	0.88(3)	1.95(3)	2.830(6)	173(4)
N(8)-H(8D)···S(4)	0.88(3)	2.48(3)	3.348(5)	172(5)

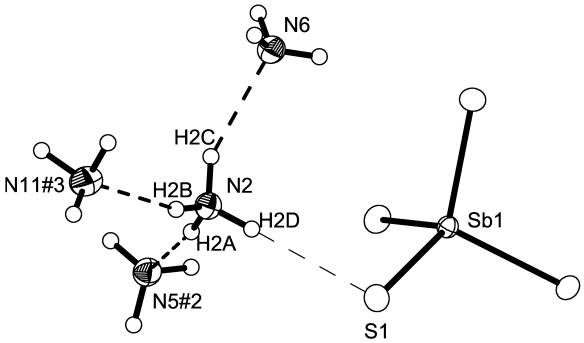

Abb. 5. SbS_4^{3-}-Tetraeder und $[(NH_3)_4H]^+$-Kation in **2**.

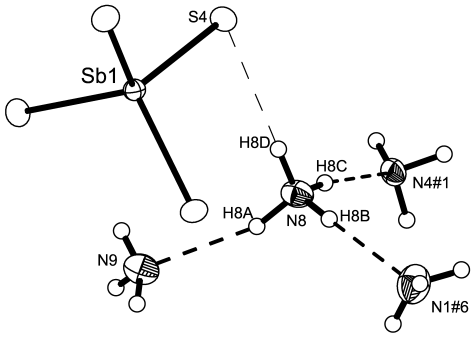

Abb. 6. Zweites $[(NH_3)_4H]^+$-Kation in **2**.

In der Kristallstruktur (Abb. 2) von **2** sind die Komplexkationen $[(NH_3)_3H]^+$ und $[(NH_3)_4H]^+$ zu finden. Das N2-Ammoniumion (Abb. 5) sitzt im Zentrum des $[(NH_3)_4H]^+$-Ions und bildet drei N-H···N-Wasserstoffbrücken (N2-H2A···N5#2, N2-H2B···N11#3 und N2-H2C···N6) aus, die deutliche Verkürzungen im Vergleich zum H···N-V.d.W.-Abstand (24.4, 23.6 und 22.9 %) und DHA-Winkel von 169, 161 und 145° aufweisen (Tab. 6). Die N2-H2D···S1-Wasserstoffbrücke lässt sich wegen der Verkürzung des H···S-Abstandes um 15.7 % im Vergleich zum H···S-V.d.W.-Abstand zu den starken Wechselwirkungen zählen. Besonders auffällig ist der N-H···S-Winkel, der mit 176° näher an 180° heranreicht als alle anderen DHA-Winkel.

Das zweite Ammoniumion (N8, Abb. 6) weist Wasserstoffbrückenwinkel auf, die alle um nicht mehr als 20° von einer linearen Anordnung abweichen (Tab. 7). Die größte Winkelabweichung der einen N-H···S- und der drei N-H···N-Wasserstoffbrücken findet man bei der N8-H8A···N9-Brücke. Ihr DHA-Winkel beträgt 162°, der H8A···N9-Abstand ist um 24.0 % kürzer als der H···N-V.d.W.-Abstand. Ein ähnliche Verkürzung des H···N-Abstandes (22.2 bzw. 29.1 %) ist bei den zwei anderen N-H···N-Wasserstoffbrücken (N8-H8B···N1#6 und N8-H8C···N4#1) zu beobachten. Die N-H···N-Winkel jedoch sind mit 172 bzw. 173° um 10° näher an 180° als der DHA-Winkel der N8-H8A···N9-Brücke.

Abb. 7 zeigt die Koordinationssphäre des N3-Ammoniumions, das Wasserstoffbrücken zu zwei Schwefelatomen (S2 und S3#2) und zu zwei Ammoniakmolekülen (N7#2 und N10#2) ausbildet (Tab. 8) und somit als $[(NH_3)_3H]^+$-Ion aufgefasst werden kann. Die N-H···N-Wasserstoffbrücken haben in etwa die gleichen prozentualen Verkürzungen und Winkel (H3A···N10#2: 25.1 %, <DHA: 163° und H3B···N7#2: 29.5 %, <DHA 170°). Der H···A-Abstand der N3-H3D···S3#2-Wasserstoffbrücke (DHA-Winkel: 170°) ist um 17.0 % kürzer als der H···A-V.d.W.-Abstand. Der DHA-Winkel (141°) der zweiten N-H···S-Wasserstoffbrücke (N3-H3C···S2) weicht deutlich von 180° ab, wobei der H3C···S2-Abstand eine ähnliche Verkürzung zeigt (16.3 %), wie der H3D···S3#2-Abstand.

Diskussion

Folgende Ammoniak-Proton-Komplexkationen können nachgewiesen werden:

$N_2H_7^+ \equiv [(NH_3)_2H]^+$, $N_3H_{10}^+ \equiv [(NH_3)_3H]^+$ und $N_4H_{13}^+ \equiv [(NH_3)_4H]^+$.

Das letztgenannte Kation tritt in der Kristallstruktur von $(NH_4)_3[SbS_4] \cdot 8\ NH_3$ (Abb. 5, Abb. 6) auf. Es zeichnet sich durch eine pseudotetraedrische Anordnung aus, wobei eine Tetraederecke vom Anion SbS_4^{3-} besetzt wird. Die N-H···N-Winkel liegen im Bereich von 145° bis 176°, wobei Winkel nahe 180° statistisch

Tab. 8. $H_3N(3)$-H···Akzeptor-Abstände/Å und deren Winkel/° in **2**.

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	< (DHA)
N(3)-H(3A)···N(10)#2	0.90(3)	2.06(3)	2.932(7)	163(4)
N(3)-H(3B)···N(7)#2	0.90(3)	1.94(3)	2.832(7)	170(6)
N(3)-H(3C)···S(2)	0.90(3)	2.51(8)	3.262(5)	141(9)
N(3)-H(3D)···S(3)#2	0.90(3)	2.49(3)	3.379(4)	170(5)

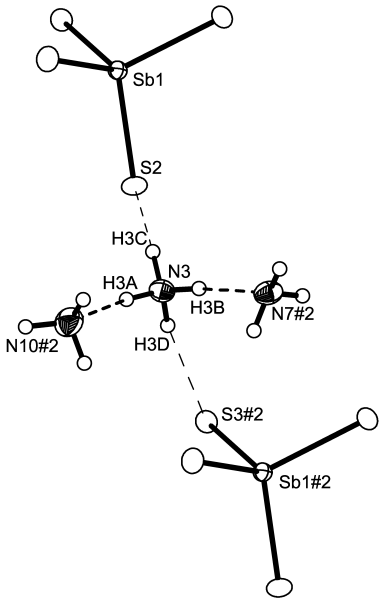

Abb. 7. Das $[(NH_3)_3H]^+$-Kation wird in **2** durch zwei SbS_4^{3-}-Tetraeder koordiniert.

bevorzugt sind. Ein weiteres Indiz für starke Wasserstoffbrücken stellen die $NH_4\cdots NH_3$- Abstände (1.86–2.14 Å) dar, da sie deutlich kürzer als der N···H-Van-der-Waals-Abstand (2.75 Å) sind.

Das $N_3H_{10}^+$-Kation tritt als Baueinheit in $(NH_4)_3[AsS_4]\cdot 5\ NH_3$ (Abb. 4) und in $(NH_4)_3[SbS_4]\cdot 8\ NH_3$ (Abb. 7) auf, wobei das Ammoniumion in Abb. 4 eine gegabelte Wasserstoffbrückenbindung zu zwei Schwefelatomen eines AsS_4^{3-} Tetraeders eingeht. Im Gegensatz dazu bildet das $N_3H_{10}^+$-Kation der Struktur von $(NH_4)_3[SbS_4]\cdot 8\ NH_3$ einfache Wasserstoffbrücken zu den Schwefelatomen der SbS_4^{3-} Tetraeder aus. Beide Kationen besitzen annähernd gleiche $NH_4\cdots NH_3$-Winkel (163–171°) und $NH_4\cdots NH_3$-Abstände (1.93–2.13 Å), was zum einen für starke Wasserstoffbrücken und zum anderen für eine geringe Beeinflussung der Ammoniak-Proton-Komplexstruktur durch die H-Brücken zu den Anionen spricht.

Das schon von Berthold *et al.* [4] und Pfisterer und Korber [6] beschriebene $N_2H_7^+$-Kation kann auch in der Kristallstruktur von $(NH_4)_3[AsS_4]\cdot 5\ NH_3$ (Abb. 3) nachgewiesen werden. Berthold *et al.* postulieren einen mittleren N-N-Abstand von 2.76(5) Å (202 K). Die N-N-Abstände der beiden hier diskutierten, symmetrieunabhängigen $N_2H_7^+$-Kationen liegen zum einen bei 2.808(4) Å (H···N-Abstand: 1.86 Å) und zum anderen bei 2.871(4) Å (H···N-Abstand: 2.06 Å). Nicht nur der kürzeste N-N-Abstand, sondern auch die nahe bei 180° liegenden Winkel (172 bzw. 169°) der $NH_4\cdots NH_3$-Wasserstoffbrücken zeigen, dass das Diamminhydrogen(I)-Kation die stärkste Wechselwirkung im Vergleich zu den anderen beiden Kationen aufweist.

Tab. 9. Kristallographische Daten für **1** und **2**.

Verbindung	**1**	**2**
Formel	$AsS_4N_8H_{27}$	$SbS_4N_{11}H_{36}$
M (g·mol^{-1})	340.19	440.39
Messtemperatur (K)	123	123
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$Pna2_1$ (Nr. 33)	$P12_11$ (Nr. 4)
a (Å)	13.048(1)	8.5767(9)
b (Å)	11.2809(8)	13.0703(9)
c (Å)	10.8344(8)	9.3381(9)
β(°)		102.03(1)
Volumen (Å^3)	1594.7(4)	1023.8(1)
Z	4	2
ρ_c (g·cm^{-3})	1.417	1.429
F (000)	711	456
μ(Mo-K$_\alpha$)(mm^{-1})	13.415	13.415
θ-Bereich (°)	2.39–25.90	2.23–25.94
Gesamtzahl der Reflexe	13737	14528
Zahl der unabhängigen Reflexe (R_{int})	3065 (0.0527)	3973 (0.099)
Zahl der Parameter	226	289
Restraints	1	61
R_1 (I > 2(I))	0.0246	0.0314
wR_2 (I > 2(I))	0.0595	0.0731
R_1 (alle Daten)	0.0260	0.0337
wR_2 (alle Daten)	0.0600	0.0738
GooF	1.020	0.999
Restelektronendichte	0.703/−0.255	0.849/−1.218
Flack-Parameter x (esd)	−0.0129 (0.0069)	−0.0018 (0.0277)

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter getrocknetem und gereinigtem Argon in Duranglasgefäßen ausgeführt. Letztere konnten über Normschliffansätze mit einer Apparatur zum Einkondensieren von Ammoniak verbunden werden. Die Gefäße wurden vor ihrer Verwendung im Vakuum getrocknet. Die Trocknung des Ammoniak erfolgte mit elementarem Natrium.

Natriumtetrathioarsenat(V) Oktahydrat (0,534 g (1,28 mmol)) wurde über Nacht bei 70 °C getrocknet. Zu den 0,347 g (1,27 mmol) Na_3AsS_4-Anhydrat wurden 1,7 g

(4,6 meq/g) Amberlyst 15 (FLUKA) gegeben, was einem Molverhältnis von 1/6 (Na_3AsS_4-Anhydrat/Amberlyst 15) entsprach. Danach wurden *ca.* 25 ml Ammoniak einkondensiert (195 K). Aus der braunen Suspension, die nach dem Einkondensieren vorlag, entstanden nach zwei Monaten bei 233 K farblose Kristalle.

Natriumtetrathioantimonat(V) Nonahydrat (Schlippesches Salz) (0,901 g (1,87 mmol)) wurde über Nacht bei 180 °C getrocknet. Das Molverhältnis Na_3SbS_4-Anhydrat/Ionenaustauscher betrug 1/6, d. h. zu den 0,536 g (1,68 mmol) Na_3SbS_4-Anhydrat wurden 2,22 g (4,6 meq/g) Amberlyst 15 gegeben. Danach wurden ca. 25 ml Ammoniak einkondensiert (195 K). Aus der braunen Suspension, die nach dem Einkondensieren vorlag, entstanden nach zwei Monaten bei 233 K farblose Kristalle.

Aufgrund der thermischen Instabilität und Luftempfindlichkeit der Verbindungen wurde zur Auswahl und Präparation der Kristalle eine abgeänderte Form der Methode von Kottke und Stalke [11] angewandt.

Die Strukturlösung erfolgte unter Anwendung Direkter Methoden (SHELXS-97) [12], die Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL-97) [13]. Der Datensatz wurde vor der Bestimmung der Protonenlagen einer empirischen Absorptionskorrektur unterzogen (DELrefABS des Programmpaketes PLATON [14]). Die H-Atome wurden mittels Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert, ihre Orts- und isotropen Auslenkungsparameter wurden für **2** durch „SADI-restraints“ an die N-Atome gekoppelt. Die H-Atome wurden isotrop verfeinert, alle anderen Atome anisotrop.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Germany), unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-391216 ($(NH_4)_3\ SbS_4 \cdot 8\ NH_3$) und CSD-391217 ($(NH_4)_3AsS_4 \cdot 5\ NH_3$) angefordert werden.

[1] P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy, The Hydrogen Bond, North-Holland Publishing Company-Amsterdam, New York, Oxford (1976).

[2] G. C. Pimentel, A. L. McClellan, The Hydrogen Bond, W. H. Freemann and Company, San Francisco and London (1960).

[3] M. C. Bellissent-Funel, J. C. Dore, Hydrogen Bond Networks, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, Boston, London (1994).

[4] S. Scheiner, Molecular Interactions, John Wiley & Sons, Chichester (1997).

[5] G. R. Desiraju, Crystal Engineering. The Design of Organic Solids, Elsevier, Amsterdam (1989).

[6] J. E. Del Bene, M. J. Frisch, J. A. Pople, J. Phys. Chem. **89**, 3669 (1988).

[7] T. Steiner, Angew. Chem. **114**, 50 (2002).

[8] H. J. Berthold, E. Vonholdt, R. Wartchow, Z. Kristallogr. **203**, 199 (1993).

[9] K. Pfisterer und N. Korber, Z. Anorg. Allg. Chem. **628**, 762 (2002).

[10] A. Bondi, J. Phys. Chem. **68**, 441 (1964).

[11] T. Kottke, D. Stalke, J. Appl. Crystallogr. **26**, 615 (1993).

[12] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen (1997).

[13] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen (1997).

[14] A. L. Spek, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands (2001).