

# **S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> und seine Derivate: Darstellung, Struktur und Thermolyse von CuBr · S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>**

S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> and its Derivatives:

Preparation, Structure and Thermolysis of CuBr · S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>

Ulf Thewalt\* und Bernhard Müller

Sektion Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, D-7900 Ulm

Z. Naturforsch. **37b**, 828–831 (1982); eingegangen am 17. Februar 1982

Copper(I) Complex, Tetrasulfurtetranitrid Adduct, Disulfurdinitrid, Molecular Structure, Inorganic Polymer

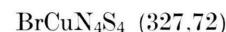
The crystalline black polymeric Cu<sup>I</sup> complex CuBr · S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> can be prepared in high yield from Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3 H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>Br and S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> in methanol. An X-ray structure analysis shows that it is isostructural with CuCl · S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. The crystals contain [CuBr]<sub>∞</sub> chains and the Cu atoms of adjacent chains are bridged by S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> groups. The Cu atoms have an almost tetrahedral coordination. The 1,3-N,N'-bonded S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> group has the same conformation and, within narrow limits, the same dimensions as free S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Thermolysis of CuBr · S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> at 180 °C yields among other products CuBr, S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, and S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.

Bei der Umsetzung von CuCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O mit S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> entsteht in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen entweder der zweidimensional polymer gebaute Kupfer(I)-Komplex CuCl · S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> [1] oder der eindimensional polymer gebaute Kupfer(II)-Komplex CuCl<sub>2</sub> · S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> [1, 2]. In beiden Verbindungen fungiert die S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>-Gruppe als zweizähniger 1,3-N,N'-gebundener neutraler Brückenligand. In der vorliegenden Arbeit wird der mit CuCl · S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> isostrukturelle Komplex CuBr · S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> behandelt.

## **Experimentelles und Strukturbestimmung**

### *Darstellung von CuBr · S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>*

Die Mengenverhältnisse der Reaktanden sind nicht kritisch; es ist jedoch günstig, S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> im Unterschub einzusetzen. Bei einem typischen Ansatz wird ein mit 30 ml Methanol überschichtetes Gemisch von 0,92 g S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (5 mmol), 4,82 g Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3 H<sub>2</sub>O (20 mmol) und 0,98 g NH<sub>4</sub>Br (10 mmol) 1,5 h lang bei 45 °C gerührt (Magnetrührer). Dabei verschwinden die S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>-Körnchen und es bildet sich feinkristallines, grauswarz glänzendes CuBr · S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Nach dem Absaugen wird mit Methanol gewaschen. Ausbeute 1,36 g (83% d.Th.);



Ber.	Cu 19,39	Br 24,38	S 39,13	N 17,10,
Gef.	Cu 19,23	Br 24,55	S 38,93	N 17,18,

Größere, für die Röntgenmessungen geeignete Kristalle von CuBr · S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> erhält man, wenn man die Reaktanden (Mengenverhältnisse nicht kritisch; beispielsweise wie oben) in fester Form mischt, mit Methanol überschichtet und das Gemisch, ohne zu rühren, einige Tage bei Raumtemperatur stehen lässt. Die CuBr · S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>-Kristalle wachsen dann zwischen den Körnchen der Ausgangsprodukte.

IR-Spektrum (KBr-Preßling, Perkin-Elmer 577, Frequenzangaben in cm<sup>-1</sup>): 340(s), 350(s), 367(m), 517(m), 546(s), 568(m), 710(s), 726(sh), 760(w), 916(s), 925(sh).

### *Kristallographische Messungen und Strukturbestimmung*

Die Röntgenmessungen erfolgten mit MoKa-Strahlung (Graphitmonochromator;  $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ ) auf einem Philips-PW-1100-Einkristalldiffraktometer bei Raumtemperatur. Kristalldaten: Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c; Gitterkonstanten:  $a = 9,136(5)$ ,  $b = 11,911(6)$ ,  $c = 6,935(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 105,71(3)^\circ$ ; Dichten: D (gemessen) = 2,92 g · cm<sup>-3</sup> (Schwebemethode; Clerici-Lösung), D (berechnet) = 2,996 g · cm<sup>-3</sup>, Z = 4. Intensitätsdaten im  $\theta/2\theta$ -Betrieb im Bereich  $6^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$  gesammelt; Lp-Korrektur, keine Absorptionskorrektur ( $\mu = 94 \text{ cm}^{-1}$ ). Insgesamt 1728 unabhängige Reflexe erfaßt. Als Startwerte für die Parameterverfeinerung die Atomkoordinaten von CuCl · S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> übernommen; Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren; Gewichtsfunktion:  $w = 1/(\sigma^2(F) + 0,001 F^2)$ ; abschließende R-Indices (alle 1728 Reflexe):  $R = 0,048$  und  $R_w = 0,054$ ; komplexe Formfaktorwerte für Neutralatome und benutzte Rechenprogramme wie bei [2]; maximale Restelektronendichte in einer abschließenden  $\Delta F$ -Synthese 0,8 e · Å<sup>-3</sup>. Atomparameter s. Tab. I.

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. U. Thewalt.

0340-5087/82/0700-0828/\$ 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
Cu	0,5858(1)	0,6762(1)	0,3623(1)	0,035(0)	0,035(0)	0,037(1)	-0,000(0)	0,007(0)	0,002(0)
Br	0,6122(1)	0,6471(1)	0,0286(1)	0,043(0)	0,031(0)	0,031(0)	0,004(0)	0,016(0)	0,010(0)
S(1)	0,7016(2)	0,4213(2)	0,4752(3)	0,027(1)	0,031(1)	0,024(1)	-0,003(1)	-0,001(1)	-0,003(1)
S(2)	0,8534(2)	0,5768(1)	0,7479(3)	0,022(1)	0,024(1)	0,026(1)	-0,004(1)	0,002(1)	0,001(1)
S(3)	0,9825(2)	0,3783(1)	0,6844(3)	0,023(1)	0,025(1)	0,033(1)	-0,004(1)	0,007(1)	0,004(1)
S(4)	0,7622(2)	0,3925(2)	0,8810(3)	0,024(1)	0,042(1)	0,027(1)	0,007(1)	0,005(1)	-0,004(1)
N(1)	0,7321(6)	0,5555(5)	0,5307(9)	0,025(3)	0,029(3)	0,025(3)	0,002(2)	-0,000(2)	0,004(2)
N(2)	1,0068(6)	0,5125(5)	0,7328(8)	0,020(2)	0,029(3)	0,027(3)	-0,005(2)	0,007(2)	-0,002(2)
N(3)	0,9153(7)	0,3281(5)	0,8617(9)	0,030(3)	0,027(3)	0,032(3)	0,010(2)	0,001(3)	0,006(2)
N(4)	0,6390(6)	0,3730(5)	0,6602(10)	0,020(3)	0,039(3)	0,039(4)	0,003(3)	0,005(3)	-0,009(2)

*Thermische Zersetzung von CuBr · S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> und röntgenographische Identifizierung von S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> und S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>*

Die Thermolyse wurde in dem in Abb. 1 gezeigten Glasapparat durchgeführt. In einem typischen Experiment wurden 0,188 g CuBr · S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (a) (überschichtet mit einem Glaswollebausch) im Ölumpenvakuum auf 180 °C erhitzt. Nach etwa 10 min hatte die Substanz eine helle grünlichgraue Farbe angenommen, hatte sich die Glaswand im Bezirk b mit gut ausgebildeten Kristallchen von S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> überzogen, hatte sich im Bezirk c ein hellblauer durchscheinender Film und im Bereich d ein dunkelblauer Bezug gebildet und waren im Bereich e einzelne, isometrisch ausgebildete, wasserklare Kristalle von S<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (Durchmesser bis ca. 0,5 mm) entstanden. Außerdem hatte sich in d bis e ein dünner rötlicher, (unter einem Mikroskop) kristalliner Belag abgeschieden. Bei Raumtemperatur wurden die S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Kristalle innerhalb von etwa 10 min matt und dunkel.

Der Nachweis, daß in S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> und in b S<sub>2</sub>N<sub>2</sub> vorliegt, erfolgt durch die Bestimmung der Gitterkonstanten der Kristalle und den Vergleich der erhaltenen Werte mit den aus der Literatur bekannten Werten. Die entsprechenden Messungen wurden auf einem PW-1100-Einkristalldiffraktometer bei 20 °C mit MoKa-Strahlung ( $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ ) durchgeführt.

S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>:  $a = 8,798(3)$ ,  $b = 7,184(4)$ ,  $c = 8,712(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92,46(3)^\circ$ ; 22 unabhängige Reflexe benutzt. Eine Analyse der auftretenden Auslöschungen ( $h0l$  fehlt für  $h+l$  ungerade) führte zur Raumgruppe P<sub>2</sub><sub>1</sub>/*n*.

Literaturdaten: P<sub>2</sub><sub>1</sub>/*n*;  $a = 8,75$ ,  $b = 7,16$ ,  $c = 8,65 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92,5^\circ$  (Messung bei Zimmertemperatur) [3] bzw.  $a = 8,752(2)$ ,  $b = 7,084(7)$ ,  $c = 8,629(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93,68(5)^\circ$  (Messung bei 120 K) [4].

S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:  $a = 4,496(3)$ ,  $b = 3,833(3)$ ,  $c = 8,489(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 105,65(6)^\circ$ ; 18 unabhängige Reflexe benutzt. Die aus den systematischen Auslöschungen ( $h0l$  fehlt für  $l$  ungerade,  $0k0$  fehlt für  $k$  ungerade) abgeleitete Raumgruppe ist P<sub>2</sub><sub>1</sub>/*c*. Während der Messungen nahm die Intensität periodisch gemessener Referenzreflexe kontinuierlich ab.

Literaturwerte (Messung bei -100 °C): P<sub>2</sub><sub>1</sub>/*c*;  $a = 4,485(2)$ ,  $b = 3,767(1)$ ,  $c = 8,452(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 106,43(3)^\circ$  [5].

Analyse des nach der Thermolyse in a zurückgebliebenen Produktes:

CuBr:

Ber. Cu 44,30 Br 55,70,  
Gef. Cu 43,95 Br 55,47 S 0,66.

*Vorsicht:* Obwohl bei der Thermolyse von CuBr · S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> bisher kein einziges Mal eine Explosion eintrat, empfehlen wir, die Thermolyse nur mit kleinen Substanzmengen und unter Schutzvorkehrungen gegen mögliche Explosionen durchzuführen. Bei den analog durchgeföhrten Thermolyseexperimenten von CuCl · S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> ereigneten sich mehrfach Explosionen [6].

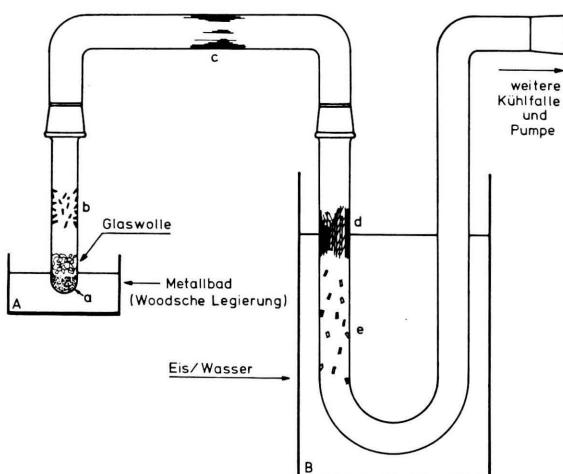


Abb. 1. Glasapparatur zur thermischen Zersetzung von CuBr · S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> im Maßstab 1 : 4.

## Ergebnisse und Diskussion

### Chemische Aspekte

Die Kupfer(I)-Komplexe CuCl · S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> und CuBr · S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> besitzen eine große Bildungstendenz. Sie können direkt aus S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> und dem betreffenden Kupfer(I)-halogenid erhalten werden, indem man eine Suspension der Reaktanden in Ethanol mehrere Stunden bei Zimmertemperatur röhrt. Sie fallen dabei als tiefschwarze Pulver an. Die Elementaranalysen deuten allerdings darauf hin, daß CuCl bzw. CuBr nicht quantitativ durchreagiert. Die Komplexe entstehen auch aus den Kupfer(II)-halogeniden und S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, wenn man die Umsetzungen in einem reduzierenden Lösungsmittel (Methanol oder Ethanol) durchführt. Geringe Mengen Wasser stören nicht. (Dementsprechend können bei der Darstellung die kristallwasserhaltigen Kupfer(II)-Salze eingesetzt werden.) Eine besonders bequeme Darstellung von CuBr · S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> besteht in der Umsetzung von Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3 H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>Br oder KBr und S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> in Methanol.

CuCl · S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> und CuBr · S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> bilden harte undurchsichtige, anthrazitschwarz glänzende, gut ausgebildete Kristalle, die an der Luft monatelang haltbar sind. Von Wasser werden die Kristalle nach mehrstündigem Einwirken angegriffen. In Wasser und anderen potentiellen Lösungsmitteln sind sie (entsprechend ihrem polymeren Bau; s. unten) unlöslich. An eine Flamme gebracht, verpuffen sie mit blaugrüner Flamme. Gegen Schlag scheinen sie im Gegensatz zu S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> unempfindlich zu sein. Beim Erhitzen auf Temperaturen um 180 °C im Vakuum zersetzen sich CuCl · S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> [6] und CuBr · S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> unter Abgabe von S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, S<sub>2</sub>N<sub>2</sub> und weiterer flüchtiger Produkte. Zurück bleiben CuCl bzw. CuBr; in den Rückständen finden sich auch geringere Mengen Schwefel. Die Bildung von S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> ist nicht überraschend, da S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>-Einheiten in den Ausgangsverbindungen bereits vorhanden sind. Die Bildung von S<sub>2</sub>N<sub>2</sub> ist jedoch bemerkenswert, wenn man bedenkt, daß bei der üblichen S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Darstellung (aus S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>-Gas an einem Ag-Katalysator) Temperaturen von über 200 °C angewendet werden müssen [5, 7]. Auch bei der kürzlich beschriebenen Thermolyse von gasförmigem S<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Cl an einem Silberkontakt sind Temperaturen von etwa 300 °C notwendig, damit sich S<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (neben weiteren Produkten) bildet [8].

In diesem Zusammenhang ist es erwähnenswert, daß man, falls geeignete Reaktionspartner zugegen

sind, überhaupt nicht erhitzen muß, um eine Bildung von S<sub>2</sub>N<sub>2</sub> aus S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> zu erreichen: Die S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Addukte [Cu(CH<sub>3</sub>CN)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>S<sub>2</sub>N<sub>2</sub> [9] und (AlCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>N<sub>2</sub> [10] bilden sich aus S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> und CuCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O in Acetonitril bzw. AlCl<sub>3</sub> in CHCl<sub>3</sub> bereits bei Raumtemperatur.

### Strukturelle Aspekte

Die Verbindungen CuBr · S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> und CuCl · S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> besitzen einen völlig gleichartigen Bau [11]. Die linearen Gitterkonstanten von CuBr · S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> sind entsprechend den unterschiedlichen Kovalenzradien von Br und Cl geringfügig größer als diejenigen von CuCl · S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Die Kristalle beider Verbindungen lassen sich mit bloßem Auge nicht unterscheiden.

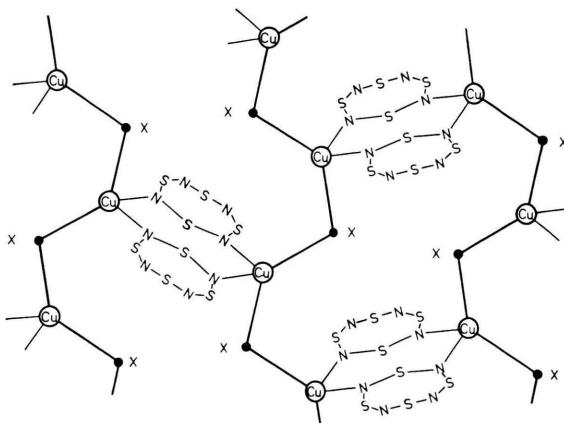


Abb. 2. Schema des Aufbaus einer [CuBr · S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>]<sub>∞</sub>-Schicht.

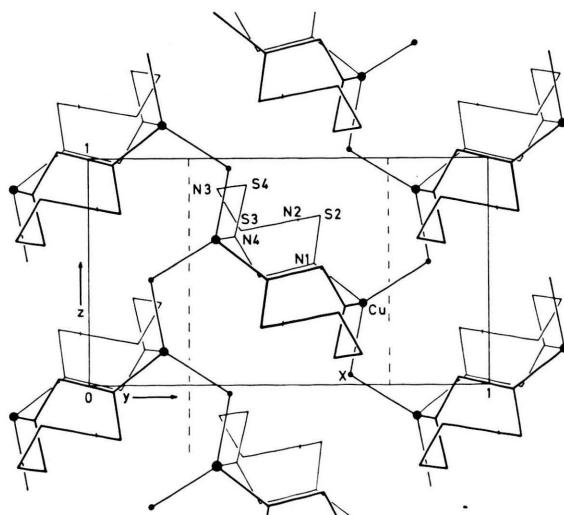


Abb. 3. Projektion der Kristallstruktur von CuBr · S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> entlang der x-Achse.

Wie aus Abb. 2 (Schemazeichnung) und Abb. 3 (Projektion der Struktur) hervorgeht, liegen im Kristall parallel zueinander verlaufende (CuBr)<sub>∞</sub>-Zickzack-Ketten vor. Cu-Atome in benachbarten Ketten sind durch 1.3-N,N'-gebundene S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>-Gruppen verbrückt, und zwar so, daß sich eine Schichtstruktur ergibt (denkbar, aber hier nicht realisiert, ist auch eine Anordnung mit dreidimensionaler Vernetzung). Die Cu-Atome besitzen in erster Näherung eine tetraedrische Koordination.

Die S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>-Liganden in CuBr · S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> weisen die gleiche Konformation wie unkomplexierte S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>-Moleküle (jedenfalls im kristallinen Zustand) auf: Die N-Atome liegen an den Ecken eines Quadrats, und die S-Atome liegen abwechselnd über und unter der Ebene der N-Atome; vgl. Abb. 4. Dies überrascht, denn in den Addukten, in denen S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> nur mit einem N-Atom eine Bindung eingeht (beispielsweise bei SbCl<sub>5</sub> · S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> [12] oder FeCl<sub>3</sub> · S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> [13]), ist eine hierzu inverse Konformation mit nahezu koplanaren S-Atomen realisiert.

Die S-N-Abstände (Tab. II) in CuBr · S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> fallen in den Bereich von 1,626(6) bis 1,653(6) Å. An den längsten S-N-Abständen sind die Cu-gebundenen

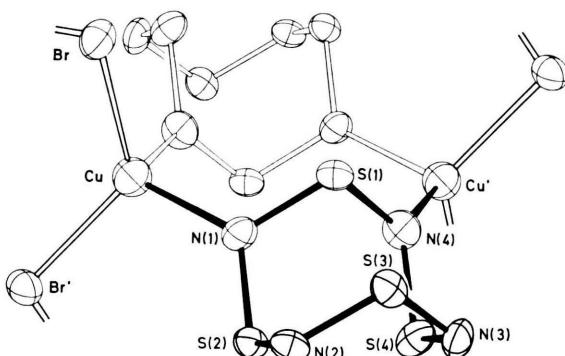


Abb. 4. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von CuBr · S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>.

Stickstoffatome N(1) und N(4) beteiligt. Die Aufweitung gegenüber dem Mittelwert aller S-N-Abstände ( $1,638 \pm 0,010$  Å) ist allerdings nicht signifikant. Zum Vergleich: Der Mittelwert für freies S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> [14] beträgt  $1,616 \pm 0,030$  Å. Die je vier N-S-N- und S-N-S-Bindungswinkel unterscheiden sich nur geringfügig voneinander (Mittelwerte):  $104,2^\circ \pm 0,8^\circ$  bzw.  $113,2^\circ \pm 0,6^\circ$  und von den entsprechenden Werten im freien S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (Mittelwerte:  $104,5^\circ \pm 0,8^\circ$  bzw.  $112,8^\circ \pm 0,6^\circ$  [14]). Wie im freien S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> existieren auch in CuBr · S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> enge transannulare S-S-Kontakte, die als Bindungen anzusehen sind. Die genannten Beobachtungen deuten darauf hin, daß die Bindungsverhältnisse innerhalb des S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>-Ringes trotz der zusätzlichen Bindungen zu den Cu-Atomen nicht oder nicht wesentlich von den Bindungsverhältnissen in freiem S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> verschieden sind.

Tab. II. Bindungsabstände und -winkel in CuBr · S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Zu den Ausgangsatomen symmetriäquivalente Atome sind mit einem (') gekennzeichnet.

Atome	Abstand[Å]	Atome	Winkel [°]
Cu–Br	2,416(2)	Br–Cu–Br'	124,6(2)
Cu–Br'	2,381(2)	Br–Cu–N(1)	102,8(2)
Cu–N(1)	2,091(5)	Br–Cu–N(4')	103,8(2)
Cu’–N(4)	2,101(5)	Br’–Cu–N(1)	111,8(2)
S(1)–N(1)	1,651(6)	Br’–Cu–N(4')	104,6(2)
S(1)–N(4)	1,643(6)	N(1)–Cu–N(4')	108,3(2)
S(2)–N(1)	1,631(6)	N(1)–S(1)–N(4)	103,3(3)
S(2)–N(2)	1,626(6)	N(1)–S(2)–N(2)	104,4(3)
S(3)–N(2)	1,636(6)	N(2)–S(3)–N(3)	105,2(3)
S(3)–N(3)	1,630(6)	N(3)–S(4)–N(4)	104,0(3)
S(4)–N(3)	1,633(6)	Cu–N(1)–S(1)	119,6(3)
S(4)–N(4)	1,653(6)	Cu–N(1)–S(2)	125,5(3)
S(1)–S(3)	2,634(3)	S(1)–N(1)–S(2)	113,3(3)
S(2)–S(4)	2,604(3)	S(2)–N(2)–S(3)	113,7(3)
		S(3)–N(3)–S(4)	113,3(3)
		Cu’–N(4)–S(1)	125,4(3)
		Cu’–N(4)–S(4)	121,0(3)
		S(1)–N(4)–S(4)	112,4(3)

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung der vorliegenden Untersuchung.

- [1] U. Thewalt, Angew. Chem. **88**, 807 (1976).
- [2] U. Thewalt, Z. Anorg. Chem. **462**, 221 (1980).
- [3] D. Clark, J. Chem. Soc. 1615 (1952).
- [4] M. L. de Lucia und P. Coppens, Inorg. Chem. **17**, 2336 (1978).
- [5] C. M. Mikulski, P. J. Russo, M. S. Saran, A. G. MacDiarmid, A. F. Garito und A. J. Heeger, J. Am. Chem. Soc. **97**, 6358 (1975).
- [6] Die Experimente zur Thermolyse von CuCl · S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> hat Herr Dr. R. Becker, Univ. Ulm, durchgeführt.
- [7] M. Goehring und D. Voigt, Z. Anorg. Allg. Chem. **285**, 181 (1956).
- [8] A. J. Banister und Z. V. Hauptman, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **731** (1980).
- [9] U. Thewalt und B. Müller, Z. Anorg. Allg. Chem. **462**, 214 (1980).
- [10] U. Thewalt und M. Burger, Acta Crystallogr. **A 37**, C-226 (1981).
- [11] Die Atomparameter einander entsprechender Atome in beiden Verbindungen unterscheiden sich so geringfügig, daß wir auf eine Auflistung der Atomparameter von CuCl · S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> verzichten.
- [12] D. Neubauer und J. Weiss, Z. Anorg. Allg. Chem. **303**, 28 (1960).
- [13] U. Thewalt, Z. Naturforsch. **35 b**, 855 (1980).
- [14] B. D. Sharma und J. Donohue, Acta Crystallogr. **16**, 891 (1963).