

Darstellung und Kristallstruktur des Bis(trimethylammonium)hexasulfids $[\text{HN}(\text{CH}_3)_3]_2\text{S}_6$

Preparation and Crystal Structure of
Bis(trimethylammonium)hexasulfide $[\text{HN}(\text{CH}_3)_3]_2\text{S}_6$

C. Müller⁺

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II der Heinrich-Heine-Universität
Düsseldorf, Universitätsstraße 1, D-40225 Düsseldorf

P. Böttcher*

Institut für Anorganische Chemie, Lehrstuhl I, Technische Universität Dresden,
Mommsenstraße 13, D-01062 Dresden

Z. Naturforsch. **49b**, 489–493 (1994); eingegangen am 26. August 1993

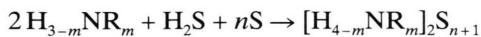
Crystal Structures, Polychalcogenides

The reaction of trimethylamine, H_2S , and sulfur in ethanol yields orange crystals of bis(trimethylammonium)hexasulfide. The compound crystallizes in the centrosymmetric monoclinic space group $\text{P}2/c$. The lattice constants are $a = 10.310(7)$, $b = 5.752(2)$, $c = 13.348(10)$ Å, $\beta = 98.41(6)^\circ$. The S_6^{2-} -chain has a helical *all-trans*-conformation (sequence of the signs of torsion angles + + + and - - -).

Einleitung

Die Darstellung von ionischen Polysulfiden mit mehr als fünf Schwefelatomen in der S_n^{2-} -Anion-Kette gelingt im allgemeinen nur beim Einsatz großer, niedrig geladener Gegenionen. Außer im Cs_2S_6 [1] handelt es sich bei diesen um Kronenether- oder Kryptand-Komplexe der Alkalimetalle oder alkyl- oder arylsubstituierte Ammonium- und Phosphonium-Kationen [2–20].

Polysulfide mit teilsubstituierten Ammonium-Ionen ($\text{H}_{4-x}\text{NR}_x$; R = Alkylrest, x = 1–3) lassen sich im allgemeinen durch Reaktion von Amin, Schwefelwasserstoff und Schwefel in einem geeigneten Lösungsmittel gemäß der summarischen Gleichung:



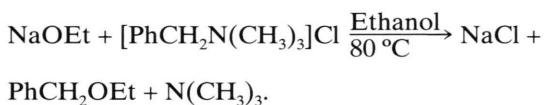
darstellen [2, 5, 11, 15, 19, 20].

Bis(trimethylammonium)hexasulfid [21] ist neben Bis(trimethylammonium)octasulfid [15] das zweite Beispiel für ein Trialkylammoniumpolysulfid.

Experimentelles

Das verwendete Ethanol wurde durch Destillation über CaO und Magnesium gereinigt [28]. Trimethylamin und Schwefel wurden in handelsüblicher Qualität (Merck), der Schwefelwasserstoff (98%; Messer-Griesheim) nach Trocknung über CaCl_2 und Kieselgel eingesetzt.

Zu 20 ml einer ethanolischen Trimethylamin-Lösung ($c = 0,4\text{--}0,6\text{ mol}^{-1}$; Trimethylamin wird unter Kühlung in Ethanol eingeleitet, und der Gehalt der Lösung wird acidimetrisch bestimmt) gibt man 2,0 g Schwefel, sättigt die Reaktionsmischung mit Schwefelwasserstoff und erwärmt auf 40 °C. Nach 30 min wird die Reaktionsmischung auf R.T. abgekühlt und der überschüssige Schwefel abfiltriert. Man erhält ein tiefrotes Filtrat. Die umständliche Dosierung des Amins kann umgangen werden, indem man Trimethylamin mit ethanolischer Natriummethanolat-Lösung aus Benzyl-trimethylammoniumchlorid freisetzt. Dabei bildet sich, gemäß folgender Gleichung, neben NaCl und Trimethylamin Benzylethylether:



In 40 ml Ethanol werden zunächst 0,5 g Natrium und anschließend 4,0 g Benzyl-trimethylammoniumchlorid gelöst. Man erhitzt die Lösung 30 min zum Sieden, sättigt in der Kälte mit Schwefelwasserstoff, setzt 1,8 g Schwefel zu und erwärmt

⁺ Diese Arbeit enthält Teile der geplanten Dissertation von C. M.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. P. Böttcher.
Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,
D-72072 Tübingen
0932–0776/94/0400–0489/\$ 01.00/0

weitere 30 min auf 40 °C. Das Natriumchlorid wird abfiltriert und man erhält ein tiefrotes Filtrat. Beim langsamem Einengen der auf beiden Wegen erhaltenen tiefroten Lösungen kristallisiert Bis(trimethylammonium)hexasulfid in mehreren Millimeter großen orangen Kristallen aus. Die Kristalle sind lufempfindlich und zerfallen nach kurzer Zeit unter Bildung eines weißen Pulvers.

Strukturbestimmung

Ein Kristall der in Tab. I genannten Abmessungen wurde zusammen mit etwas anhaftender Mutterlauge in ein gereinigtes Markröhrchen eingeschmolzen und auf dem automatisierten Vierkreisdiffraktometer P2₁/P3 der Firma Siemens vermessen. Alle Meßdaten sind in Tab. I, die atomaren Lageparameter in Tab. II aufgeführt*. Alle Schweratome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen wurden in modellmäßig berechneten Positionen generiert und besitzen in der Verfeinerung einen gemeinsamen isotropen Temperaturparameter. Der Temperaturparameter des Wasserstoffatoms am Stickstoffatom wurde frei verfeinert.

Strukturbeschreibung

Bis(trimethylammonium)hexasulfid kristallisiert monoklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe P2/c mit vier Formeleinheiten in der Ele-

mentarzelle. Alle Atome besetzen die allgemeine Lage 4g.

Die Verbindung besteht aus unverzweigten, schraubenförmigen S₆²⁻-Anionen und Trimethylammonium-Kationen. Durch die Mitte der mittleren Bindungen der Hexasulfid-Anionen verlaufen längs [010] zweizählige Drehachsen. Dadurch reduziert sich die Zahl der unabhängigen Bindungslängen und -winkel (Tab. III, Abb. 1). Entsprechend der kristallographischen Symmetrie enthält die Verbindung sowohl links- als auch rechtsdrehende S₆²⁻-Schrauben, die die für ionische Polysulfide typischen Schwefel-Schwefel-Bindungslängen (2,03–2,08 Å) und Bindungswinkel (109–111°) aufweisen [1–20]. Die zentrale Schwefel-Schwefel-Bindung S3–S3a besitzt, im Vergleich zu den in der Anion-Kette weiter außen liegenden Bindungen, den größten Bindungsabstand. Die übrigen Bindungen sind gleich lang.

Bindungslängen und Bindungswinkel in den Trimethylammonium-Kationen weisen keine Beson-

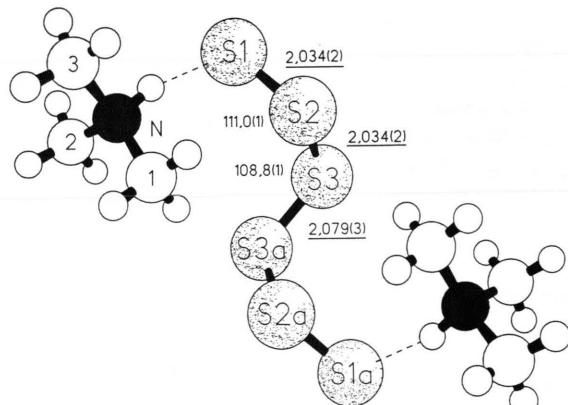


Abb. 1. Kation–Anion-Tripel in [HN(CH₃)₃]₂S₆ (Bindungslängen unterstrichen in [Å] und Winkel in [°]).

* Listen aller Lage- und anisotroper Temperaturparameter sowie weitere interatomare Abstände und Winkel sind beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggeneistein-Leopoldshafen, hinterlegt und können unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 57665, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Summenformel: [HN(CH ₃) ₃] ₂ S ₆	Molmasse: 312,6 amu
Raumgruppe: P 2/c	Gitterkonstanten: $a = 10,310(7)$ Å
Formeleinheiten: $Z = 2$	$b = 5,752(2)$ Å
Kristallgröße: $0,2 \times 0,7 \times 0,7$ mm ³	$c = 13,348(10)$ Å
Meßtemperatur: 293 K	$\beta = 98,41(6)$ °
röntg. Dichte: 1,325 g cm ⁻³	Mo _{Kα} -Strahlung, Graphitmonochromator
Meßbereich: $4^\circ \leq 2\theta \leq 62^\circ$	Absorptionskoeffizient: $\mu = 0,846$ mm ⁻¹
$0 \leq h \leq 14$, $0 \leq k \leq 8$, $-19 \leq l \leq 19$	keine Absorptionskorrektur
unabhängige Reflexe: 2514	Verfeinerte Parameter: 68
als beob. klassifiziert: 1788 $F_{\circ} \geq 3\sigma F_{\circ}$	Daten-Parameter-Verhältnis: 26,3:1
Programm: SHELXTL PLUS [28]	Gewichtungsschema: $w^{-1} = \sigma^2 F_{\circ} + 0,0003 F_{\circ}^2$
Restelektronendichte: 0,55 e Å ⁻³	$R_{\text{aniso}} = 0,0606$; $R_{\text{aniso}}^{\text{w}} = 0,0774$

Tab. I. Kristallstrukturdaten.

Tab. II. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å].

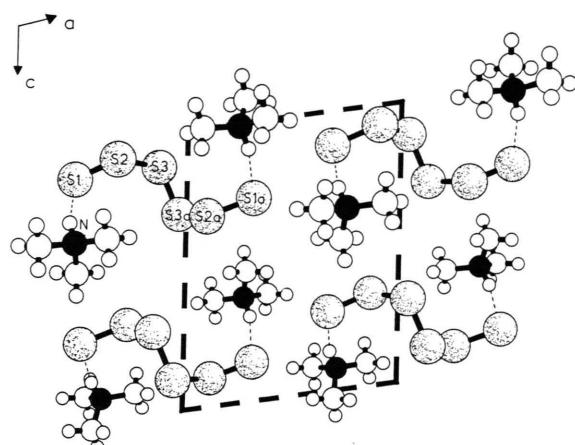
Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
S 1	0,6516(1)	0,1133(2)	0,6871(1)	0,054(1)
S 2	0,8281(1)	0,2076(2)	0,6489(1)	0,051(1)
S 3	0,9596(1)	-0,0570(2)	0,6739(1)	0,071(1)
N	0,7009(3)	0,4176(5)	0,8845(2)	0,048(1)
C 1	0,8339(5)	0,5114(2)	0,8870(5)	0,128(3)
C 2	0,6880(6)	0,2610(8)	0,9704(3)	0,081(2)
C 3	0,6028(6)	0,6062(7)	0,8844(4)	0,081(2)

derheiten auf. Jeweils zwei Trialkylammonium-Kationen sind über schwache Wasserstoffbrücken-Bindungen mit den endständigen Atomen des Polysulfid-Anions verknüpft. Weitere Wechselwirkungen zwischen den so gebildeten Kation-Anion-Tripeln sind nicht vorhanden. Im Kristall sind die Tripel entlang [010] gestapelt. Innerhalb eines Stapels besitzen alle Anion-Schrauben den gleichen Drehsinn. Abb. 2 zeigt die Struktur in einer Projektion auf die *a*-*c*-Ebene.

Diskussion

Tab. IV gibt einen Überblick über Hexasulfide mit Anionen in *all-trans*-Konformation und die dazugehörigen Schwefel-Schwefel-Abstände: In allen Verbindungen weist die zentrale Schwefel-Schwefel-Bindung im Hexasulfid-Anion die größte Bindungslänge auf.

In den ersten vier Verbindungen erfolgt die Zunahme der Bindungslängen von den terminalen zur zentralen Bindung kontinuierlich* [4, 8, 12]. In den

Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur des $[\text{HN}(\text{CH}_3)_3]_2\text{S}_6$ in Projektion auf die *a*-*c*-Ebene entlang der kristallographischen *b*-Achse.

Hexasulfid-Anionen der letzten Vertreter ist der Bindungslängenzunahme eine Alternanz der Bindungslängen überlagert. Die Verbindungen lassen sich daher in zwei Gruppen einteilen. Die Trennungslinie verläuft zwischen $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{S}_6 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ [18] und $[\text{HN}(\text{CH}_3)_3]_2\text{S}_6$, denen jeweils eine Übergangsfunktion zukommt. Betrachtet man die Art der Kationen und ihre Funktion in der entsprechenden Kristallstruktur, so erkennt man, daß in den Verbindungen der ersten Gruppe keine oder nur sehr schwache Wechselwirkungen zwischen Kation und endständigen Atomen der Anion-Kette existieren. Die ersten drei Verbindungen enthalten Kationen ohne ausgesprochene Elektronen-Akzeptor-Eigenschaften, und die Strukturen sind nach elektrostatischen Gesichtspunkten geprägt.

In den Hexasulfiden der beiden Kronenether-Komplexe $[\text{Na}(15\text{-Krone-5})]^+$ und

* Lediglich der S4-S5-Abstand in $[\text{Na}(15\text{-Krone-5})]^+ \cdot \text{S}_6^-$ wurde zu kurz gefunden. Die Autoren weisen aber selbst auf eine eingeschränkte Genauigkeit des Datensatzes hin.

Hexasulfid-Anion:

S 1-S 2	2,034(2)	S 1-S 2-S 3	111,0(1)
S 2-S 3	2,034(2)	S 2-S 3-S 3 a	108,8(1)
S 3-S 3 a	2,079(3)		

$$\text{S 1-S 2-S 3-S 3 a} \pm 85,5(1) \quad \text{S 2-S 3-S 3 a-S 2 a} \pm 75,5(1)$$

Wasserstoffbrückenbindung:

S 1···N	3,142(4)	S 1···H	2,246(4)
S 1···H-N	173,7(1)		
S 2-S 1···N	91,2(1)	S 2-S 1···H	92,4(1)
S 3-S 2-S 1···N	105,5(1)	S 3-S 2-S 1···H	106,9(1)

Tab. III. Ausgewählte interatomare Abstände [Å] und Winkel [°].

Tab. IV. Schwefel–Schwefel-Bindungsabstände in Hexasulfid-Anionen mit *all-trans*-Konformation.

Verbindung	Raum- gruppe	d(S1–S2)	d(S2–S3)	d(S3–S4)	d(S4–XS5)	d(S5–S6)	Lit.	Bemerkung
[N(CH ₃) ₄] ₂ S ₆	P2/c	2,022(2)	2,039(3)	2,101(3)	2,039(3)*	2,022(3)*	[8]	
[N(C ₄ H ₉) ₄] ₂ S ₆	C2/c	2,062(4)	2,065(3)	2,090(4)	2,065(3)*	2,062(4)*	[4]	
[K(crypt-2.2.2)] ₂ S ₆	C2/c	2,007(1)	2,040(1)	2,076(2)	2,040(1)*	2,007(1)*	[12]	
[Na(15-Krone-5)] ₂ S ₆	P1	2,048(8)	2,063(8)	2,075(8)	2,009(9)	2,040(8)	[17]	Na···S-Kontakt
[K(18-Krone-6)] ₂ S ₆ · 2 CH ₃ CN	C2/c	2,039(2)	2,065(2)	2,063(2)	2,065(2)*	2,039(2)*	[18]	K···S-Kontakt
[HN(CH ₃) ₂] ₂ S ₆	P2/c	2,034(1)	2,034(1)	2,079(2)	2,034(1)*	2,034(1)*	[21]	S···H–N-Brücke
[H ₃ N–(CH ₂) ₂ –NH ₂] ₂ S ₆	P1	2,039(1)	2,023(1)	2,058(1)	2,026(1)	2,047(1)	[11]	S···H–N-Brückensyste
[H ₃ N–(CH ₂) ₂ –NH ₃] ₂ S ₆	Cc	2,060(1)	2,033(1)	2,077(1)	2,029(1)	2,049(1)	[5]	S···H–N-Brückensyste

* In diesen Hexasulfid-Anionen sind die Schwefelatome S 4, S 5 und S 6 symmetrieequivalent zu den ersten drei Schwefelatomen der Anion-Kette. Dadurch reduziert sich die Zahl der unabhängigen Bindungslängen.

[K(18-Krone-6)]⁺ treten schwache Kation–Anion-Wechselwirkungen auf. Entsprechend der geringeren Lewis-Säure-Härte des Kaliums ist sie in [K(18-Krone-6)]₂S₆ · 2 CH₃CN stärker als in [Na(15-Krone-5)]₂S₆ [17, 18].

Verbindungen mit Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Kation und Anion schließlich findet man am Ende der Tabelle. In

[H₃N–(CH₂)₂–NH₂]₂S₆ [11] und

[H₃N–(CH₂)₂–NH₃]₂S₆ [5] ist das Hexasulfid-Anion über Wasserstoffbrücken mit mehreren Kationen

verknüpft und die beschriebene Alternanz der Bindungslängen tritt deutlich hervor.

Hexasulfide mit Anion-Ketten, die nicht in der helicalen *all-trans*-Konformation vorliegen, sind sehr selten. Lediglich im Bis((–)-strychninium)hexasulfid [13] existieren S₆^{2–}-Anionen in *all-cis*-Konformation und im 1,2-Diamminiocyclohexan-hexasulfid in *cis-trans*-Konformation [22]. In den bisher bekannten Hexaseleniden nehmen die kettenförmigen Anionen immer die *all-trans*-Konformation ein [4, 23–26].

- [1] A. Hordvik, E. Sletter, *Acta Chem. Scand.* **22**, 3029 (1968).
- [2] P. Böttcher, U. Kretschmann, H. Buchkremer, *Z. Kristallogr.* **159**, 20 (1982).
- [3] G. Kanatzidis, N. C. Baenziger, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* **22**, 290 (1983).
- [4] R. G. Teller, L. J. Krause, R. C. Haushalter, *Inorg. Chem.* **22**, 1809 (1983).
- [5] P. Böttcher, H. Buchkremer-Hermanns, J. Baron, *Z. Naturforsch.* **39b**, 416 (1984).
- [6] A. Müller, F. Krickmeyer, M. Zimmermann, M. Römer, H. Bögge, M. Penk, K. Schmitz, *Inorg. Chim. Acta* **90**, L69 (1984).
- [7] B. Czeska, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **40b**, 120 (1985).
- [8] P. Böttcher, W. Flamm, *Z. Naturforsch.* **41b**, 405 (1986).
- [9] T. Chivers, F. Edelmann, J. F. Richardson, K. J. Schmidt, *Can. J. Chem.* **64**, 1509 (1986).
- [10] P. Böttcher, W. Flamm, *Z. Naturforsch.* **41b**, 1000 (1986).
- [11] P. Böttcher, H. Buchkremer-Hermanns, *Z. Naturforsch.* **42b**, 267 (1987).
- [12] P. Böttcher, H. Buchkremer-Hermanns, *Z. Naturforsch.* **42b**, 272 (1987).
- [13] P. Böttcher, H. Buchkremer-Hermanns, *Z. Naturforsch.* **42b**, 431 (1987).
- [14] P. Böttcher, H. Buchkremer-Hermanns, *J. Less-Common Met.* **137**, 1 (1988).
- [15] A. Schliephake, H. Falius, H. Buchkremer-Hermanns, P. Böttcher, *Z. Naturforsch.* **43b**, 21 (1988).
- [16] S. Dev, E. Ramlí, Th. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Inorg. Chem.* **30**, 2514 (1991).
- [17] A.-D. Bacher, U. Müller, *Z. Naturforsch.* **47b**, 1063 (1992).
- [18] A.-D. Bacher, U. Müller, K. Ruhland-Senge, *Z. Naturforsch.* **47b**, 1673 (1992).
- [19] C. Müller, P. Böttcher, *Z. Naturforsch.* **48b**, 90 (1993).
- [20] C. Müller, P. Böttcher, *Z. Naturforsch.* **48b**, 1732 (1993).

- [21] 11. Mitteilung über Polychalkogenide mit großen niedrig geladenen Kationen; 10. Mitteilung siehe C. Müller, P. Böttcher, *Z. Naturforsch.* **48b**, 1732 (1993).
- [22] W. Flamm, Dissertation, Aachen (1986).
- [23] F. Weller, J. Adel, K. Dehnicke, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **548**, 125 (1987).
- [24] J. Dietz, U. Müller, V. Müller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **46b**, 1293–1299 (1991).
- [25] D. Fenske, Chr. Kraus, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **607**, 109 (1992).
- [26] V. Müller, A. Ahle, G. Frenzen, B. Neumüller, K. Dehnicke, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619**, 1247 (1993).
- [27] Organikum, Autorenkollektiv, 17. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1988).
- [28] G. M. Sheldrick, SHELXTL PLUS, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA (1989).