

Synthese und Kristallstruktur von $(S_4N_3)_2Se_2Cl_{10}$, $(S_4N_3)_2Se_2Cl_6$ und $[(S_4N_3)SeCl_5]_n$

Synthesis and Crystal Structure of $(S_4N_3)_2Se_2Cl_{10}$, $(S_4N_3)_2Se_2Cl_6$, and $[(S_4N_3)SeCl_5]_n$

Hans Georg Stammler und Johannes Weiss*

Anorganisch-chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

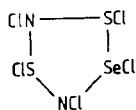
Z. Naturforsch. **44b**, 1483–1487 (1989); eingegangen am 5. Mai 1989

Thiothriazyl-chloroselenates, Synthesis, Crystal Structure

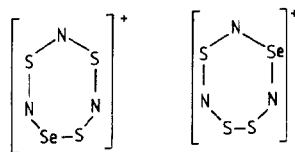
$(S_4N_3)_2Se_2Cl_{10}$, $(S_4N_3)_2Se_2Cl_6$ and $[(S_4N_3)SeCl_5]_n$ are formed by the reaction of S_4N_4 , Se_2Cl_2 , and $SOCl_2$. The structures of the three compounds were determined by X-ray diffraction. The yellow crystals of $(S_4N_3)_2Se_2Cl_{10}$ are monoclinic, space group $P2_1/a$, $a = 817.5(2)$ pm, $b = 1790.4(5)$ pm, $c = 843.1(6)$ pm, $\beta = 104.31(4)^\circ$, $Z = 2$. The $Se_2Cl_{10}^{2-}$ anion consists of 2 Cl-bridged distorted octahedra. $(S_4N_3)_2Se_2Cl_6$ forms red monoclinic crystals, space group $P2_1/c$, $a = 1036.5(3)$ pm, $b = 1376.5(5)$ pm, $c = 1400.4(4)$ pm, $\beta = 100.65(2)^\circ$, $Z = 4$. In the $Se_2Cl_6^{2-}$ anion the Se atoms have a square planar environment. The yellow crystals of $(S_4N_3)SeCl_5$ are orthorhombic, space group $P2_12_12_1$, $a = 734.2(3)$ pm, $b = 989.4(4)$ pm, $c = 1627.4(6)$ pm, $Z = 4$. In the $SeCl_5^-$ anion the Se atom has an octahedral environment of chlorine atoms, thus forming a polymeric structure.

1. Einleitung

Aus S_4N_4 und Reagentien, wie z. B. HCl , S_2Cl_2 , $SOCl_2$ oder Se_2Cl_2 entsteht – zum Teil neben anderen Produkten – Thiothriazylchlorid, S_4N_3Cl [1], dessen Kation $S_4N_3^+$ einen ebenen siebengliedrigen Ring bildet [1, 2]. Bei der Umsetzung von S_4N_4 mit Se_2Cl_2 in $SOCl_2$ erhielt Garcia-Fernandez [3] ein Produkt der Zusammensetzung $SeS_2N_2Cl_5$, für das er die folgende Struktur vorschlug:



Banister und Padley, die diese Umsetzung wiederholten [3], war es nicht möglich, die von Garcia-Fernandez beschriebene Verbindung zu reproduzieren. Sie nehmen an, daß das von Garcia-Fernandez beschriebene Produkt ein Gemisch aus S_4N_3Cl und $SeS_2N_2Cl_2$ ist und vermuten, daß das $SeS_2N_2Cl_2$ als $(SeS_3N_3)_2^+SeCl_6^{2-}$ zu formulieren ist, wobei für das Kation die beiden isomeren Strukturen



in Frage kommen sollen, also ein siebengliedriger Ring, der sich vom $S_4N_3^+$ durch Ersatz eines S-Atoms durch ein Se-Atom unterscheidet.

Beim Nacharbeiten der von Banister und Padley beschriebenen Reaktion zeigte es sich, daß auch sie offenbar kein reines Produkt in Händen hatten. Wir erhielten als Primärprodukt gelbe Kristalle der Bruttozusammensetzung $SeS_4N_3Cl_5$ (1) und unter entsprechenden Bedingungen rote Kristalle von $SeS_3N_3Cl_3$ (2). In diesen liegt, wie die Röntgenstrukturanalysen zeigten, das altbekannte $S_4N_3^+$ -Kation vor mit $Se_2Cl_{10}^{2-}$ bzw. $Se_2Cl_6^{2-}$ als Gegenionen.

Als weitere Spezies aus dieser Reihe konnten wir $S_4N_3SeCl_5$ (3) gewinnen, mit einem Polyanion $(SeCl_5)_n^{n-}$.

2. Herstellung der Verbindungen

Alle Reaktionen wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß und unter Verwendung von wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

$(S_4N_3)_2Se_2Cl_{10}$ (1)

Zu einer auf $40^\circ C$ erwärmten Lösung von 4,5 g (25 mmol) S_4N_4 in 70 ml $SOCl_2$ wird unter kräftigem Rühren eine Lösung von 6 g (25 mmol) Se_2Cl_2 in 30 ml $SOCl_2$ zugetropft. Die Lösung verfärbt sich dabei nach rot und es scheidet sich ein gelber, pulverförmiger Niederschlag ab. Nach weiterem 14-stündigen Rühren wird filtriert, der Niederschlag mit CCl_4 gewaschen und in 100 ml Ameisensäure in der

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Weiss.

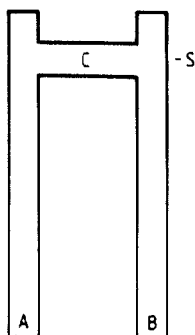
Wärme gelöst. Es bilden sich über Nacht an der Wand 1,2 g hellgelbe, durchsichtige, säulenförmige Kristalle vom Schmp._(Zers.) 91–93 °C. Weitere 0,9 g können durch Versetzen der $SOCl_2$ -Mutterlauge mit der gleichen Menge CCl_4 bei –20 °C gewonnen werden. (Ausbeute bez. auf S_4N_4 20%).

$(S_4N_3)_2Se_2Cl_6$ (**2**)

Wird die Lösung von **1** in Ameisensäure nicht in einem verschlossenen Gefäß aufbewahrt, sondern nur mit einem Trockenrohr verschlossen, erfolgt allmählich eine Verfärbung von gelb nach rot und es bilden sich im Verlaufe von 2–3 Tagen hellrote, durchsichtige, rautenförmige Kristalle (0,8 g) vom Schmp._(Zers.) 81 °C (Ausbeute bez. auf S_4N_4 9%).

$(S_4N_3)SeCl_5$ (**3**)

In ein Diffusionsgefäß (s. Abb. 1) werden in A ca. 0,45 g (2,5 mmol) S_4N_4 , in B ca. 0,6 g (2,5 mmol) Se_2Cl_2 gebracht, das Gefäß vorsichtig mit $SOCl_2$ bis zur Marke S gefüllt und verschlossen. Nach 4–8 Ta-



gen bilden sich bei Raumtemperatur in C gelbe, durchsichtige Kristalle vom Schmp._(Zers.) 94 °C.

Alle 3 Substanzen sind löslich in $SOCl_2$ und Ameisensäure. Sie sind unlöslich in aprotischen Lösungsmitteln; in Alkoholen oder Aceton erfolgt Zersetzung. Sie sind hydrolyseempfindlich und zersetzen sich an der Luft in weniger als 1 min, was an einer Trübung der Kristalle zu erkennen ist. **2** verfärbt sich außerdem langsam über tiefrot nach schwarz.

3. Röntgenstrukturanalysen

Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit mußten alle 3 Substanzen für die Röntgenaufnahmen in Markröhrchen eingeschmolzen werden. Die Gitterkonstanten wurden aus den Einstellwinkeln von 20 (**1**), 26 (**2**) bzw. 27 (**3**) Reflexen bestimmt. Die Intensitätsmessungen erfolgten mit monochromatisierter MoK_α -Strahlung. Tab. I enthält die kristallographischen Daten der Verbindungen. Die Strukturen wurden mittels Patterson- und Fouriersynthesen bestimmt und nach der Methode der kleinsten Quadrate mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Rechnungen wurden mit dem SHELXTL-Programm [5] auf einer Nova 3 durchgeführt. In den Tab. II–IV sind die Lageparameter ($\times 10^4$) und die isotropen thermischen Parameter ($\times 10^3$) aufgelistet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54228, des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

	1	2	3
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
<i>a</i> (pm)	817,5(2)	1036,5(3)	734,2(3)
<i>b</i> (pm)	1790,4(5)	1376,5(5)	989,4(4)
<i>c</i> (pm)	843,2(6)	1400,4(4)	1627,4(6)
β (°)	104,31(4)	100,65(2)	90
<i>V</i> ($\times 10^{-30}$ m ³)	1195,8	1964,0	1182,1
Raumgruppe	$P2_1/a$	$P2_1/c$	$P2_12_12_1$
<i>Z</i>	2	4	4
<i>u</i> (cm ⁻¹)	48,7	53,7	49,3
<i>D</i> _{exp} (g·cm ⁻³)	2,37	2,40	2,40
Gerät	Syntex R.3	AED II	AED II
Meßmethode	Ω	Ω	Ω
Meßbereich (2θ)°	3–60	3–50	3–60
Unabh. Refl. ($>2,5\sigma$)	1649	1118	1049
<i>R</i>	0,043	0,043	0,040
<i>R</i> _w	0,037	0,035	0,033

Tab. I. Kristallographische Daten der Verbindungen.

Tab. II. Atomparameter von 1.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Se	3619(1)	5946(1)	5149(1)	26(1)
Cl(1)	2717(3)	5945(2)	2292(3)	45(1)
Cl(2)	4568(3)	5926(1)	8101(3)	40(1)
Cl(3)	6757(3)	5618(1)	4907(3)	33(1)
Cl(4)	985(3)	6082(2)	5377(3)	50(1)
Cl(5)	4200(4)	7139(1)	5160(3)	49(1)
S(1)	-3195(3)	6663(1)	2039(3)	41(1)
S(2)	-2188(3)	5617(1)	1754(3)	35(1)
S(3)	-955(3)	5949(2)	-1233(3)	48(1)
S(4)	-2394(4)	7406(2)	-869(4)	54(1)
N(1)	-1382(9)	5576(4)	263(9)	36(3)
N(2)	-1422(10)	6784(5)	-1590(10)	49(3)
N(3)	-3023(10)	7221(4)	661(10)	45(3)

 $U_{eq} = 1/3$ der Spur der orthogonalisierten Matrix.

Tab. IV. Atomparameter von 3.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Se(1)	1091(1)	4408(1)	4877(1)	24(1)
Cl(1)	-746(4)	6177(2)	4758(2)	47(1)
Cl(2)	1015(5)	4175(2)	3338(2)	39(1)
Cl(3)	1103(5)	4656(3)	6279(1)	45(1)
Cl(4)	3595(4)	5632(3)	4757(2)	46(1)
Cl(5)	-1844(4)	2782(2)	4954(2)	48(1)
S(1)	6003(5)	3985(3)	6610(2)	44(1)
S(2)	7470(4)	3315(3)	7613(2)	42(1)
S(3)	9003(5)	5970(3)	8167(2)	48(1)
S(4)	6963(5)	6917(3)	6734(2)	50(1)
N(1)	8491(11)	4421(8)	8092(4)	40(3)
N(2)	8207(12)	6966(8)	7494(5)	45(4)
N(3)	6136(14)	5542(9)	6471(4)	50(3)

 $U_{eq} = 1/3$ der Spur der orthogonalisierten Matrix.

Tab. III. Atomparameter von 2.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Se(1)	2211(1)	-1281(2)	2892(1)	33(1)
Se(2)	-1329(1)	-1258(2)	1040(1)	36(1)
Cl(1)	-463(5)	-1520(4)	3012(4)	55(2)
Cl(2)	1293(4)	-1792(3)	1039(3)	41(2)
Cl(3)	2753(4)	-891(3)	4491(3)	46(2)
Cl(4)	4226(4)	-1129(4)	2584(3)	62(2)
Cl(5)	-3347(4)	-939(4)	1313(3)	48(2)
Cl(6)	-1809(4)	-984(4)	-556(3)	55(2)
S(1)	1484(3)	6361(4)	4017(3)	34(1)
S(2)	3355(4)	6510(4)	4870(3)	43(2)
S(3)	4911(4)	6300(4)	3259(3)	53(2)
S(4)	2306(4)	6053(4)	2089(3)	43(2)
S(5)	-217(4)	-1248(4)	5019(3)	36(2)
S(6)	-2567(4)	-1459(4)	4159(3)	40(2)
S(7)	-4113(4)	-1527(4)	5788(4)	49(2)
S(8)	-1541(4)	-1199(5)	6977(3)	41(2)
N(1)	4454(11)	6464(12)	4217(8)	45(6)
N(2)	3839(11)	6126(13)	2306(9)	47(6)
N(3)	1500(11)	6154(11)	2948(8)	36(5)
N(4)	-3639(11)	-1531(11)	4792(8)	48(6)
N(5)	-3062(11)	-1412(13)	6725(8)	38(6)
N(6)	-814(10)	-1156(11)	6120(8)	32(5)

 $U_{eq} = 1/3$ der Spur der orthogonalisierten Matrix.

4. Beschreibung der Strukturen

Die Struktur des in allen drei Verbindungen vorliegenden planaren Kations $S_4N_3^+$ ist lange bekannt [1, 2], so daß hierauf nicht näher eingegangen werden muß. Von nichtmonomeren Chloroselenaten sind bisher die Strukturen bestimmt von $[C_{14}H_{13}ClN_3]Se_2Cl_{10} \cdot 2CH_3CN$ [6], $[As(C_6H_5)_4]Se_2Cl_{10}$ [7] und $[As(C_6H_5)_4]Se_2Cl_6$ [7].

Bemerkenswert ist, daß offenbar auch das etwas ungewöhnliche Kation $S_4N_3^+$ solche Chloroselenat-Anionen zu stabilisieren vermag.

Abb. 2 zeigt das aus zwei kantenverknüpften, verzerrten Oktaedern bestehende, zentrosymmetrische $Se_2Cl_{10}^{2-}$ -Ion, Tab. V enthält die Bindungsabstände und Bindungswinkel, die sich nicht prinzipiell von denen, die in den beiden anderen Salzen dieses Anions gefunden wurden [6, 7], unterscheiden.

Bildet man die Mittelwerte für die in den drei Strukturbestimmungen gefundenen analogen Bindungsabstände, so ergibt sich für die Brückenbindung ein Se–Cl-Abstand von 271,7 pm, für die anderen äquatorialen Abstände 222,5 pm und für die axialen Abstände 237,5 pm.

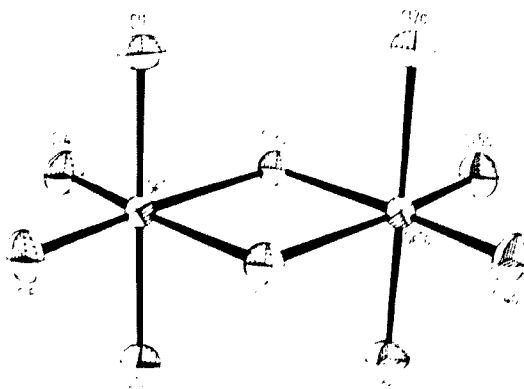


Abb. 2. Das Anion $Se_2Cl_{10}^{2-}$ in der Struktur des $(Se_4N_3)_2Se_2Cl_{10}$. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

Tab. V. Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) im Anion $[Se_2Cl_{10}]^{2-}$.

Se–Cl(1)	233,8(2)
Se–Cl(2)	241,7(2)
Se–Cl(3)	268,8(2)
Se–Cl(4)	222,2(3)
Se–Cl(5)	218,9(2)
Se–Cl(3)	281,6(3)
Cl(1)–Se–Cl(2)	179,1(1)
Cl(1)–Se–Cl(3)	89,2(1)
Cl(1)–Se–Cl(3)	88,7(1)
Cl(1)–Se–Cl(4)	91,4(1)
Cl(1)–Se–Cl(5)	91,0(1)
Cl(2)–Se–Cl(3)	90,3(1)
Cl(2)–Se–Cl(3)	90,5(1)
Cl(2)–Se–Cl(4)	89,1(1)
Cl(2)–Se–Cl(5)	89,7(1)
Cl(3)–Se–Cl(3)	83,3(1)
Cl(3)–Se–Cl(4)	173,7(1)
Cl(3)–Se–Cl(5)	90,2(1)
Cl(4)–Se–Cl(3)	90,4(1)
Cl(4)–Se–Cl(5)	96,1(1)
Cl(5)–Se–Cl(3)	173,5(1)
Se–Cl(3)–Se	96,7(1)

Tab. VI. Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) im Anion $[Se_2Cl_6]^{2-}$.

Se(1)–Cl(1)	282,7(6)
Se(1)–Cl(2)	268,8(5)
Se(1)–Cl(3)	227,0(4)
Se(1)–Cl(4)	221,9(4)
Se(2)–Cl(1)	276,6(6)
Se(2)–Cl(2)	281,5(5)
Se(2)–Cl(5)	223,9(4)
Se(2)–Cl(6)	223,1(4)
Cl(1)–Se(1)–Cl(2)	81,4(2)
Cl(1)–Se(1)–Cl(3)	92,0(2)
Cl(1)–Se(1)–Cl(4)	172,3(2)
Cl(2)–Se(1)–Cl(3)	173,4(2)
Cl(2)–Se(1)–Cl(4)	90,9(2)
Cl(3)–Se(1)–Cl(4)	95,7(2)
Cl(1)–Se(2)–Cl(2)	80,3(2)
Cl(1)–Se(2)–Cl(5)	89,7(2)
Cl(1)–Se(2)–Cl(6)	173,8(2)
Cl(2)–Se(2)–Cl(5)	169,7(2)
Cl(2)–Se(2)–Cl(6)	94,6(2)
Cl(5)–Se(2)–Cl(6)	95,5(2)
Se(1)–Cl(1)–Se(2)	93,8(2)
Se(1)–Cl(2)–Se(2)	95,8(2)

Abb. 3 zeigt das $Se_2Cl_6^{2-}$ -Anion. Die Struktur dieses Anions wurde bisher noch nicht bestimmt, es liegen lediglich spektroskopische Messungen am $[(C_2H_5)_4N]SeCl_3$ vor, aufgrund derer im festen Zustand eine dimere Struktur mit dem Anion $Se_2Cl_6^{2-}$ angenommen wurde [8].

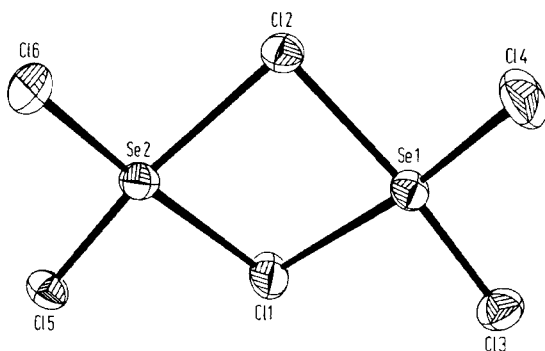


Abb. 3. Das Anion $Se_2Cl_6^{2-}$ in der Struktur des $(Se_4N_4)_2Se_2Cl_6$. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

Die Umgebung an den Se-Atomen ist verzerrt quadratisch planar. Auch hier sind die Abstände (s. Tab. VI) zu den verbrückenden Cl-Atomen mit im Mittel 277,4 pm deutlich größer als die anderen Abstände

mit einem Mittelwert von 239,8 pm. Die beiden durch ein Se-Atom und die vier umgebenden Cl-Atome gebildeten Ebenen sind gegeneinander geneigt. Der Winkel zwischen den Ebenennormalen beträgt $29,9^\circ$ (vgl. Abb. 3).

Im Anion $Se_2Cl_6^{2-}$ liegen zwischen den Se-Atomen drei Cl-Brücken vor [7], d. h. es existieren flä-

Tab. VII. Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) im Polyanion $(SeCl_5)_n^{2-}$.

Se–Cl(1)	221,7(3)
Se–Cl(2)	251,5(3)
Se–Cl(3)	229,5(3)
Se–Cl(4)	221,0(3)
Se–Cl(5)	269,3(3)
Se–Cl(5)	265,9(3)
Cl(1)–Se–Cl(2)	88,4(1)
Cl(1)–Se–Cl(3)	90,3(1)
Cl(1)–Se–Cl(4)	93,8(1)
Cl(1)–Se–Cl(5)	89,4(1)
Cl(1)–Se–Cl(5a)	177,2(1)
Cl(2)–Se–Cl(3)	178,7(1)
Cl(2)–Se–Cl(4)	88,9(1)
Cl(2)–Se–Cl(5)	88,5(1)
Cl(2)–Se–Cl(5a)	92,3(1)
Cl(3)–Se–Cl(4)	91,5(1)
Cl(3)–Se–Cl(5)	91,2(1)
Cl(3)–Se–Cl(5a)	89,0(1)
Cl(4)–Se–Cl(5)	175,8(1)
Cl(4)–Se–Cl(5a)	88,9(1)
Cl(5)–Se–Cl(5a)	88,0(1)

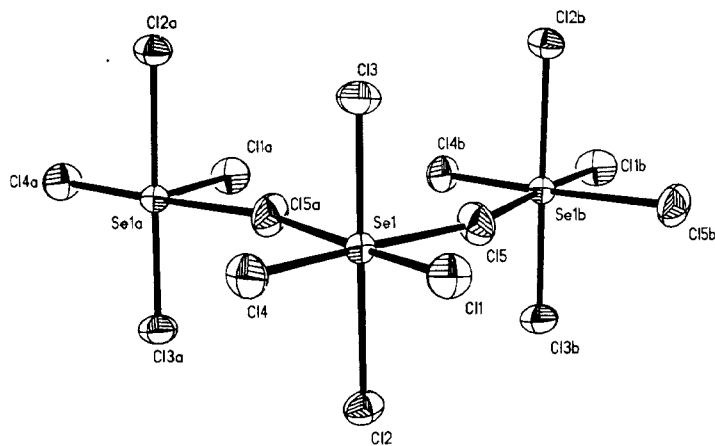


Abb. 4. Ausschnitt aus der polymeren Kette des Anions $(SeCl_5)_n^{2-}$ in der Struktur von $S_4N_3SeCl_5$. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

chenverknüpfte Oktaeder. Im Anion $Se_2Cl_{10}^{2-}$ sind die Se-Atome durch zwei 2 Cl-Brücken verbunden, es sind kantenverknüpfte Oktaeder. Im Polyanion $[SeCl_5^-]_n$ ist nur eine Cl-Brücke vorhanden, d. h. hier liegt die dritte Möglichkeit der Oktaederverknüpfung vor, eine Verknüpfung über Ecken. Abb. 4 zeigt diese Verknüpfung der verzerrten Oktaeder

über *cis*-ständige Cl-Atome durch eine 2_1 -Symmetrie. Tab. VII enthält die Bindungsabstände und Bindungswinkel im $[SeCl_5^-]_n$.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte diese Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

- [1] T. Chivers in „The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles“, Vol. 2, I. Haiduc und D. B. Sowerby. Herausgeber, S. 308, Academic Press 1987.
 [2] J. Weiss, Z. Anorg. Allg. Chem. **333**, 314 (1964).
 [3] H. Garcia-Fernandez, Compt. rend. **2522**, 411 (1961).
 [4] A. J. Banister und J. S. Padley, J. Chem. Soc. (A) **1967**, 1437.
 [5] G. M. Sheldrick, SHELXTL. An integrated system

- for solving, refinings, and displaying crystal structures from diffraction data. Universität Göttingen (1983).
 [6] A. J. Priveit, S. L. Craig, D. J. Jeter, A. W. Cordes, R. T. Oakley und R. W. Reed, Acta Cryst. **C43**, 2023 (1987).
 [7] B. Krebs, N. Rieskamp und A. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem. **532**, 118 (1986).
 [8] J. B. Milne, Polyhedron **6**, 849 (1987).