

Inhaltsverzeichnis

1. Aufgabenstellung	3
2. Allgemeiner Teil	4
2.1. Abkürzungen	4
2.2. Maßeinheiten	4
3. Kenntnisstand	5
3.1. Schwefel-Stickstoff-Verbindungen	5
3.2. Schwefel-Stickstoff-Halogen-Verbindungen	6
3.2.1. Thiazylfluorid NSF	6
3.2.2. Thiazylchlorid NSCl	7
3.2.3. Thiazylchlorid [NSCl ₂] ⁻	8
4. Ergebnisse und Diskussion	9
4.1. Das Dithiatriazacyclopentadieniumkation	9
4.1.1. Darstellung des S ₂ N ₃ ⁺	9
4.1.2. Reaktion von S ₂ ²⁺ mit N ₃ ⁻	11
4.2. Struktur und Bindung im S₂N₃⁺	11
4.2.1. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen von S ₂ N ₃ ⁺	14
4.2.2. Struktur und Bindung im Hg ₃ Cl ₁₀ ⁴⁺	16
4.3. [S₂N₃]⁺[ZnCl₄]²⁻	18
4.3.1. Molekülstruktur des S ₄ N ₃ ²⁺ [FeCl ₄] ²⁻	18
4.4. Umsetzung von [Ph₄P]⁺[NSCl₂]⁻ mit MCl₂ [M = Cu, Hg]	19
4.4.1. Molekülstruktur von [Ph ₄ P] ⁺ ₂ [HgCl ₄] ²⁻	20
4.4.2. Molekülstruktur von [Ph ₄ P] ⁺ ₂ [Cu ₂ Cl ₆] ²⁻	21
4.5. Umsetzung von [Ph₄P]⁺[NSCl₂]⁻ mit AgX [X = CN⁻, OCN⁻, SCN⁻]	22
4.5.1. Molekülstruktur von [Ph ₄ P] ⁺ ₂ [Pd(SCN) ₄] ²⁻	23
4.6. Berechnungen zu Thiazylverbindungen	25
4.6.1. Das Thiazylkation NS ⁺	25
4.6.2. Thiazylchlorid NSCl	26
4.6.3. Das Cyanidion CN ⁻	27
4.6.4. Thiazylnitril NSCN	28
4.6.5. Thiazylisonitril NSNC	30
4.6.6. Thiazyl-diisonitril-Anion [NS(NC) ₂] ⁻	32
4.6.7. Thiazyl-dinitril-Anion [NS(CN) ₂] ⁻	33
4.6.8. Rhodanid-Anion SCN ⁻	35
4.6.9. Thiazylthiocyanat NSSCN	36
4.6.10. Thiazylisothiocyanat NSNCS	37
5. Zusammenfassung	38
6. Experimenteller Teil	40
6.1. Arbeitstechnik	40

6.2. Ausgangsverbindungen und Lösemittel	40
6.3. Analysemethoden	41
6.4. Darstellung der Ausgangschemikalien	42
6.4.1. (NSCl) ₃	42
6.4.2. [Ph ₄ P] ⁺ [NSCl ₂] ⁻	43
6.4.3. AgSCN	44
6.4.4. AgCN	44
6.4.5. AgOCN	45
6.4.6. [Ph ₄ P] ⁺ [CN] ⁻	45
6.4.7. [Ph ₄ P] ⁺ [SCN] ⁻	46
6.4.8. [Ph ₄ P] ⁺ [OCN] ⁻	46
6.4.9. CuNO ₃ * 4MeCN	47
6.5. Untersuchte Reaktionen	48
6.5.1. Darstellung von Hg(NSCl ₂) ₂	48
6.5.2. (NSCl) ₃ mit HgCl ₂ (2:3, ohne Hexan)	50
6.5.3. Darstellung von [S ₂ N ₃] ⁺ ₄ [Hg ₃ Cl ₁₀] ⁴⁻	51
6.5.4. (NSCl) ₃ und ZnCl ₂ (2:3)	53
6.5.5. (NSCl) ₃ und ZnCl ₂ (4:3)	54
6.5.6. (NSCl) ₃ und CdCl ₂ (2:3)	55
6.5.7. (NSCl) ₃ und CdCl ₂ (4:3)	56
6.5.8. (NSCl) ₃ und AuCl ₃	57
6.5.9. (NSCl) ₃ und CuCl ₂	58
6.5.10. (NSCl) ₃ und FeCl ₃	59
6.5.11. (NSCl) ₃ und BCl ₃	60
6.5.12. NaN ₃ und S ₂ Cl ₂	61
6.5.13. (CH ₃) ₃ SiN ₃ und S ₂ Cl ₂	62
6.5.14. [Ph ₄ P] ⁺ [NSCl ₂] ⁻ und HgCl ₂	63
6.5.15. [Ph ₄ P] ⁺ [NSCl ₂] ⁻ und CuCl ₂	64
6.5.16. [Ph ₄ P] ⁺ [NSCl ₂] ⁻ und AgSCN bei RT	65
6.5.17. [Ph ₄ P] ⁺ [NSCl ₂] ⁻ und AgSCN bei -70°C	66
6.5.18. [Ph ₄ P] ⁺ [NSCl ₂] ⁻ und AgSCN mit (PdCl ₂ PEt ₃) ₂ als Komplexbildner	67
6.5.19. [Ph ₄ P] ⁺ [NSCl ₂] ⁻ und AgSCN mit CuNO ₃ * 4 MeCN als Komplexbildner	68
6.5.20. [Ph ₄ P] ⁺ [NSCl ₂] ⁻ und AgCN	69
6.5.21. [Ph ₄ P] ⁺ [NSCl ₂] ⁻ und AgCN mit (PdCl ₂ PEt ₃) ₂ als Komplexbildner	70
6.5.22. [Ph ₄ P] ⁺ [NSCl ₂] ⁻ und AgOCN bei RT	71
6.5.23. [Ph ₄ P] ⁺ [NSCl ₂] ⁻ und AgOCN bei -70°C	72
7. Anhang	73
7.1. Kristallographische Daten [S₂N₃]⁺₄[Hg₃Cl₁₀]⁴⁻	73
7.2. Kristallographische Daten [S₂N₃]⁺₂[Hg₂Cl₆]²⁻	80
7.3. Kristallographische Daten [S₄N₃]⁺[FeCl₄]⁻	86
7.4. Kristallographische Daten [Ph₄P]⁺₂[Cu₂Cl₆]²⁻	92
7.5. Kristallographische Daten [Ph₄P]⁺₂[HgCl₄]²⁻	100
7.6. Kristallographische Daten [Ph₄P]⁺₂[Pd(SCN)₄]²⁻	104
8. Literatur	108

1. Aufgabenstellung

Aufgabe und Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Eigenschaften von NSCl bzw. dessen Trimeren $(\text{NSCl})_3$ als Chlorid-Donor bzw. -Akzeptor zu untersuchen. Dazu wurden die Umsetzungen von NSCl mit unterschiedlichen Metallchloriden eingehend untersucht. Die Produkte sollten charakterisiert und die erhaltenen Schwingungsspektren mit den Ergebnissen aus quantenmechanischen Rechnungen verglichen und diskutiert werden. Um genaue Strukturdaten zu erhalten, sollte versucht werden, Einkristalle zu züchten.

Des Weiteren sollten die Umsetzungen des kürzlich entdeckten NSCl_2^- mit verschiedenen Metallchloriden untersucht werden.¹ Hier sollten die Eigenschaften des NSCl_2^- als Chlorid-Donator festgestellt werden. Ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit sollte es sein, das NSCl_2^- mit Hilfe von Metallzentren zu stabilisieren, bisher ist dies nur mit sperrigen organischen Substituenten gelungen. Bei der Untersuchung der entstehenden Produkte sollten Schwingungs-, Kernresonanz- und Röntgenstrukturanalyse helfen. Die erhaltenen Messergebnisse und die Ergebnissen aus quantenmechanischen Rechnungen sollten verglichen und diskutiert werden.

Zum Abschluss der Arbeit sollte versucht werden, ob ein Halogen-/ Pseudohalogen-Austausch am NSCl_2^- möglich ist. Die entstehenden Spezies sollten dabei schwingungsspektroskopisch untersucht werden. Auch hier sollte versucht werden, die entstehenden Produkte zu kristallisieren und mittels Einkristallstrukturanalyse zu charakterisieren.

2. Allgemeiner Teil

2.1. Abkürzungen

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Abkürzungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1 Verwendete Abkürzungen

Abb.	Abbildung	MO	molecular orbital
Tab.	Tabelle	δ	Chem. Verschiebung (NMR)
RT	Raumtemperatur	(s)	Fest (solid)
TT	Tiefemperatur (-70°C)	(l)	Flüssig (liquid)
Ph	Phenyl-	(g)	Gasförmig (gaseous)
Me	Methyl-	IR	Infrarot
Et	Ethyl-	ν	Streckschwingung
S.	Seite	δ	Deformationsschwingung
s.	Siehe	s (Index)	Symmetrisch (Schwingungssp.)
min.	Minimal	as (Index)	antisymmetrisch (Schwingungssp.)
max.	maximal	ip (Index)	in-plane- (Schwingungssp.)
mind.	mindestens	op (Index)	out-of-plane- (Schwingungssp.)

2.2. Maßeinheiten

Die im international gültigen Einheitensystem (SI) geltenden Maßeinheiten wurden in der Arbeit verwendet. Davon abweichende, in der Arbeit verwendete, sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2 Vom SI-System abweichend verwendete Maßeinheiten

Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI - Einheit
Länge	Å	Ångström	$1\text{Å}=10^{-10}\text{m}$
Temperatur	°C	Grad Celsius	$^{\circ}\text{C}=\text{K}-273.1$
Wellenzahl	cm^{-1}	Wellenzahl	$1\text{cm}^{-1}=100\text{m}^{-1}$
Zeit	d	Tag	$1\text{d}=86400\text{s}$
	h	Stunde	$1\text{h}=3600\text{s}$
Leistung	mW	Milliwatt	$1\text{mW}=10^{-3}\text{W}$

3. Kenntnisstand

3.1. Schwefel-Stickstoff-Verbindungen

Es existieren eine Reihe von SN-Verbindungen (siehe Tabelle 3) unterschiedlicher Zusammensetzung, das Tetraschwefeltetranitrid S_4N_4 soll hier stellvertretend genannt sein. Das Molekül besitzt D_{4d} -Symmetrie und die selbe Käfigstruktur wie das Mineral Realgar As_4S_4 .^{2,3,4}

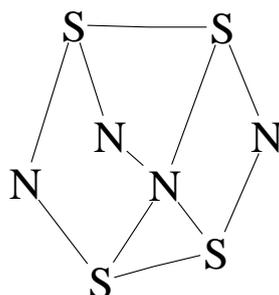


Abbildung 1 Struktur des S_4N_4

Das Tetraschwefeltetranitrid S_4N_4 ist Ausgangsstoff für viele andere S-N-Verbindungen. So entsteht beispielsweise beim Überleiten von gasförmigem S_4N_4 über Silberwolle bei 300°C im Vakuum $[\text{NS}]_x$ (S_2N_2 entsteht als Zwischenprodukt).



Wird S_4N_4 in Toluol zum Sieden erhitzt, so erhält man das ringförmige S_4N_2 (S-Homologes von N_2O_4):



Tabelle 3 Binäre Schwefel-Stickstoff-Spezies

Anionen	Neutrale Moleküle	Kationen
NS_2^-	S_2N_2	$S_3N_2^{2+}, S_3N_2^+$
$S_3N_3^-$	S_3N_4	$S_3N_5^+$
$S_6N_5^-$	S_4N_2	$S_4N_4^+, S_4N_4^{2+}$
$S_4N_5^-$	S_4N_6	$S_4N_3^+$
S_4N^-	S_5N_4	$S_5N_2^{2+}$
	S_6N_6	$S_5N_5^+$
	S_4N_4	$S_5N_6^{2+}$
	$[\text{NS}]_x$	$S_6N_3^+$
	S_5N_6	$S_6N_7^+$
		$S_7N_6^+$
		SN^+, S_2N^+
		$S_4N_5^+$

Setzt man Thiazylchlorid NSCl bzw. Thiazylfluorid NSF mit starken Lewis-Säuren wie AsF₅, SbF₅ um, so erhält man das NS⁺, das mit S₄N₄ unter Insertion zu S₅N₅⁺ reagieren kann.

Löst man S₄N₄ in konzentrierter Schwefelsäure, so erhält man das 7π-Radikal S₃N₂⁺. Das Radikal dimerisiert über π*π*-Wechselwirkungen.⁵

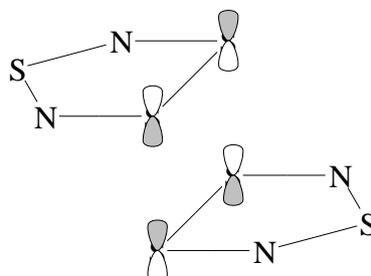


Abbildung 2 π*π*-Wechselwirkungen im S₃N₂⁺ Kation

3.2. Schwefel-Stickstoff-Halogen-Verbindungen

In Schwefelnitridhalogeniden NSX₃ (X = F), (NSX)_n (n = 1,4 für X = F, n = 1,3 für X = Cl), [NSX₂]⁻ (X = F, Cl), N₄S₄X₂ (X = F, Cl) und N₂S₃X₂ (X = F, Cl ; Br) nimmt allgemein die Affinität des Schwefels zu Halogenen steigender Masse ab.

Es existieren viele Fluoride und Chloride; bis jetzt sind jedoch nur ein Bromid (N₂S₃Br₂) und keine Iod-Verbindung bekannt.

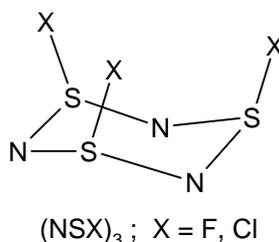
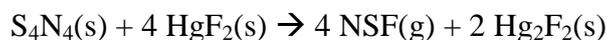


Abbildung 3 (NSX)₃; X=F, Cl

3.2.1. Thiazylfluorid NSF

Thiazylfluorid, NSF, ist ein farbloses reaktives Gas, das sich z.B. durch Umsetzen von Tetraschwefeltetranitrid S₄N₄ mit Quecksilber-(II)-fluorid HgF₂ in Dichlormethan darstellen lässt :



Es sind noch eine Reihe anderer Darstellungsweisen bekannt; weitere Synthesen können der Literatur entnommen werden.⁶

Der NS-Abstand im gewinkelten NSF entspricht mit 1.446 Å einer N-S-Dreifachbindung, der SF-Abstand entspricht mit 1.646 Å einer F-S-Einfachbindung. Der Winkel im NSF beträgt 116.5°. In flüssiger Phase polymerisiert das Thiazylfluorid zum thermodynamisch stabilen Trimeren (NSF)₃, welches eine ringförmige Struktur besitzt.

In der Gasphase bei Raumtemperatur und Drücken oberhalb 1bar polymerisiert das Monomer zum thermodynamisch instabilen (NSF)₄, das ebenfalls eine ringförmige Struktur besitzt. Bei Temperaturen oberhalb 300°C wandelt sich das Tetramere in das Trimere um.

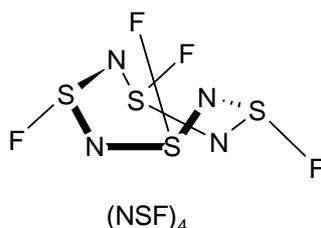
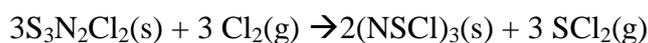


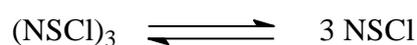
Abbildung 4 Tetramer des NSF

3.2.2. Thiazylchlorid NSCl

Das monomere, ebenfalls gewinkelte Thiazylchlorid NSCl entsteht z.B. durch die Umsetzung von Ammoniumchlorid mit Dischwefeldichlorid und anschließender Chlorierung des entstandenen Trischwefeldistickstoffdichlorids als Trimeres.⁷

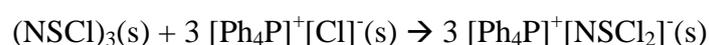


Die NS-Bindungslänge beträgt 1.450 Å, die SCl-Bindung ist 2.161 Å lang, der NSCl-Winkel beträgt 117.4°. Thiazylchlorid liegt im festen Zustand als ringförmiges Trimer (NSCl)₃ vor.⁶ In Lösung besteht ein temperatur- und reinheitsbedingtes Dissoziationsgleichgewicht⁸:



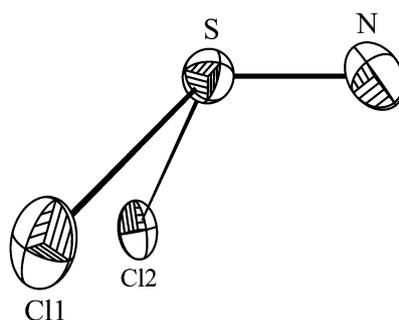
3.2.3. Thiazylchlorid $[\text{NSCl}_2]^-$

Neben dem seit längerer Zeit bekannten ternären Thiazyldifluoridanion $[\text{NSF}_2]^-$, das z.B. durch Reaktion von NSF mit HgF_2 entsteht und eine pyramidale Struktur aufweist, wurde erst vor kurzem das Thiazylchlorid $[\text{NSCl}_2]^-$ durch Umsetzung von Tetraphenylphosphoniumchlorid mit $(\text{NSCl})_3$ in Dichlormethan in makroskopischem Maßstab dargestellt.¹



Das Chlorid greift, quantenmechanischen Rechnungen zufolge, barrierefrei am NSCl an; man erhält ein hochpolarisiertes Anion $[\text{NSCl}_2]^-$.

Die N-S-Bindung im $[\text{NSCl}_2]^-$ besitzt eine Bindungsordnung von 2.21 (NS^+ besitzt eine Bindungsordnung von 2.76). Im Gegensatz dazu stehen die schwachen S-Cl-Bindungen (Bindungsordnung 0.23). Die kurze N-S-Bindung 1.436 Å und die langen Bindungsabstände von S und Cl (2.423 Å) wurden experimentell bestätigt. Der Cl-Cl-Winkel im $[\text{NSCl}_2]^-$ ist mit 93.3° auffallend klein. Der NSCl-Winkel beträgt aufgrund von abstoßenden Wechselwirkungen zwischen der S-N- π -Bindung und den S-Cl- σ -Bindungen 112.8° . Die S-N-Dreifachbindung und die S-Cl- σ -Bindungen kann durch 2-Elektronen-3-Zentren-Bindung beschrieben werden.



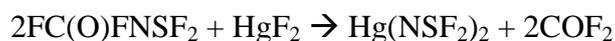
Die labile $[\text{NSCl}_2]^-$ -Einheit wird nur durch sperrige Gegenionen wie Me_4N^+ , Pr_4N^+ , Ph_4P^+ etc. stabilisiert.

4. Ergebnisse und Diskussion

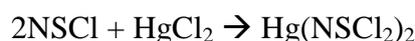
4.1. Das Dithiatriazacyclopentadieniumkation

4.1.1. Darstellung des $S_2N_3^+$

Das NSF_2^- -Anion lässt sich, wie schon 1969 gezeigt wurde,⁹ im Festkörper mit Hilfe von Metallzentren stabilisieren. So reagiert $FC(O)FNSF_2$ mit HgF_2 in guten Ausbeuten (80%) zu $Hg(NSF_2)$.



$Hg(NSF_2)$ lässt sich thermolytisch quantitativ in HgF_2 und NSF spalten. Es sollte geprüft werden, ob sich diese Thermolysereaktion beim Cl-Analogen $Hg(NSCl)_2$ umkehren lässt, bzw. ob NSCl als Cl^- -Akzeptor oder -Donator fungiert.



Die Reaktion wurde, wie unter 6.5.1 bis 6.5.3 beschrieben, bei Raumtemperatur in Dichlormethan durchgeführt. In Lösung (^{14}N -NMR) lässt sich neben NSCl bzw. $(NSCl)_3$ nur NS^+ nachweisen, ein Hinweis, dass NSCl in dieser Reaktion als Cl^- -Donor fungiert ($HgCl_2$ ist in CH_2Cl_2 nur geringfügig löslich).

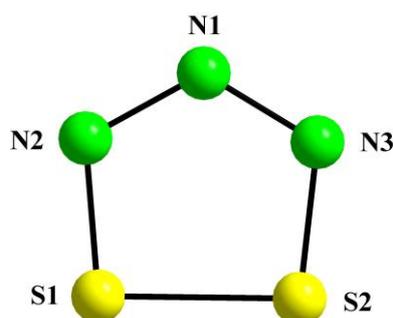


Abbildung 5 Molekülstruktur des $S_2N_3^+$ Kations

Aus der Lösung kristallisiert gelbe Kristalle, die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Man findet ein C_s -symmetrisches, leicht verzerrtes, ringförmiges $S_2N_3^+$ -Kation (Abbildung 5) und ein $Hg_2Cl_6^{2-}$ -Anion (Abbildung 6).

Es liegt nahe, das $S_2N_3^+$ -Kation als [3+2]Cycloadditionsprodukt von N_3^- und S_2^{2+} aufzufassen, was jedoch angesichts der eingesetzten Edukte unwahrscheinlich ist.

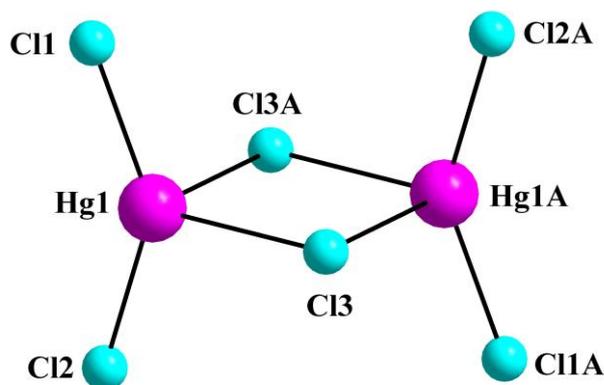
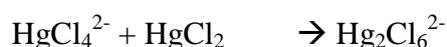


Abbildung 6 Molekülstruktur des $\text{Hg}_2\text{Cl}_6^{2-}$

Folgender Mechanismus scheint realistischer:

Gelöstes HgCl_2 abstrahiert Cl^- vom NSCl unter Bildung von HgCl_4^{2-} -Anionen und NS^+ -Kationen. HgCl_4^{2-} bildet mit einem weiteren neutralen HgCl_2 -Molekül das Anion $\text{Hg}_2\text{Cl}_6^{2-}$. Im nächsten Schritt reagieren ein NS^+ -Kation und zwei Moleküle NSCl unter Bildung des S_2N_3^+ -Rings und SCl_2 .



Überschichtet man die CH_2Cl_2 -Phase mit Hexan, so kristallisiert das ringförmige S_2N_3^+ -Kation mit dem bisher nicht beschriebenen $\text{Hg}_3\text{Cl}_{10}^{4-}$ -Anion aus. Leider sind die Ausbeuten der Reaktionen aufgrund der geringen Löslichkeit des HgCl_2 in CH_2Cl_2 relativ gering (10-17%). Allerdings sind die Reaktionen reproduzierbar.¹⁰

Lässt man eine CH_2Cl_2 /Hexan-Lösung von $(\text{NSCl})_3/\text{HgCl}_2$ über einen Zeitraum von mehreren Wochen stehen, so wird die Lösung immer dunkler, es entsteht S_4N_3^+ als zweites Hauptprodukt. Allerdings entsteht kein S_4N_3^+ , wenn man eine Lösung von $(\text{NSCl})_3/\text{HgCl}_2$ in CH_2Cl_2 über einen längeren Zeitraum stehen lässt.

Bei der Reaktion von S_2^{2+} mit N_3^- in Dichlormethan scheint das S_2N_3^+ nicht zu entstehen. Allerdings steht das Ergebnis der Reaktion von NaN_3 mit S_2Cl_2 noch aus.

4.1.2. Reaktion von S_2^{2+} mit N_3^-

Es wurde auch versucht, das Kation $S_2N_3^+$ direkt aus S_2^{2+} und N_3^- darzustellen (siehe 6.5.12 und 6.5.13). Im Falle der Reaktion von $(CH_3)_3SiN_3$ (6.5.13) mit S_2Cl_2 entstand das $S_4N_3^+$. Das Ergebnis der Reaktion von NaN_3 mit S_2Cl_2 stand bis zur Beendigung dieser Arbeit noch nicht fest.

4.2. Struktur und Bindung im $S_2N_3^+$

Das $S_2N_3^+$ -Kation sollte nach *ab initio* (CCSD(T)) und Dichtefunktionalrechnungen (B3LYP) in der Gasphase isoliert planare, symmetrische C_{2v} -Struktur besitzen (Tabelle 4). $[S_2N_3]^+_4[Hg_3Cl_{10}]^{4-}$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem unabhängigen $S_2N_3^+$ Molekül pro Elementarzelle, während $[S_2N_3]^+_2[Hg_2Cl_6]^{2-}$ in der monoklinen Raumgruppe $P2(1)/n$ mit zwei unabhängigen $S_2N_3^+$ -Molekülen kristallisiert. In $[S_2N_3]^+_2[Hg_2Cl_6]^{2-}$ ist die C_{2v} -Symmetrie für das $S_2N_3^+$ leicht verzerrt, das gleiche gilt für das erste $S_2N_3^+$ -Kation in $[S_2N_3]^+_4[Hg_3Cl_{10}]^{4-}$, das zweite $S_2N_3^+$ -Kation ist nahezu unverzerrt (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4 Experimentelle und berechnete Strukturdaten des $S_2N_3^+$ -Kations (Winkel in $^\circ$, Abstände in \AA)

	$[S_2N_3]^+_2[Hg_2Cl_6]^{2-}$	$[S_2N_3]^+_4[Hg_3Cl_{10}]^{4-}$		B3LYP ^a	
		Kation1	Kation2	6-311+G(3df)	6-31G(d)
$d(N1N2)$	1.329(10)	1.329	1.336	1.297	1.299
$d(N1N3)$	1.348(10)	1.363	1.337	1.297	1.299
$d(N2S1)$	1.574(6)	1.583	1.582	1.622	1.633
$d(N3S2)$	1.583(6)	1.576	1.597	1.622	1.633
$d(S1S2)$	2.015(3)	2.031	2.023	2.026	2.050
$\angle(N2N1N3)$	119.85(72)	119.58	120.26	118.3	118.7
$\angle(N1N2S1)$	114.87(49)	115.35	114.62	117.3	117.3
$\angle(N1N3S2)$	114.30(51)	114.30	114.46	117.3	117.3
$\angle(N2S1S2)$	95.70(26)	95.04	95.62	93.6	93.3
$\angle(N3S2S1)$	95.27(25)	95.69	94.99	93.6	93.4

^a CCSD(T)/6-31G(d): $d(N1N2) = 1.318$, $d(N1N2)$, $d(N1N3) = 1.652$, $d(S1S2) = 2.038$ \AA ; $\angle(N2N1N3) = 118.3$, $\angle(N1N2S1) = 117.0$, $\angle(N2S1S2) = 93.9^\circ$

Die N-N-Bindungslängen liegen zwischen 1.329 und 1.363 Å, sind somit deutlich kürzer als die Summe der Kovalenzradien (1.4 Å für Einfach- und 1.2 Å für Zweifachbindungen¹¹ bzw. 1.318-1.364 Å in Tetrazolen),¹² ein Hinweis auf den partiellen Doppelbindungscharakter.

Ebenfalls im Bereich einer Doppel- und Einfachbindung liegt die N-S-Bindung, mit einer Länge im Bereich von 1.574 bis 1.597 Å (1.74 Å für eine N-S-Einfachbindung, 1.54 Å für eine Doppelbindung,¹⁰ 1.572 – 1.593 Å in $S_4N_4Cl^+$).^{11,13} Mit einer Bindungslänge von 2.015 bis 2.031 Å entspricht die S-S-Bindung einer Einfachbindung (2.08 für Einfach-, 1.88 Å für Doppelbindungen).¹⁰ Im Vergleich zum NNS- (114 - 115°) bzw. NSS-Winkel (95 - 96°) ist der NNN-Winkel (*ca.* 120°) relativ groß (vgl. NNN-Winkel in Tetrazolen *ca.* 113°).¹¹

Eine große Anzahl an planaren, ringförmigen Molekülen und Ionen, die nur die Elemente Schwefel und Stickstoff enthalten, sind in den letzten 30 Jahren synthetisiert und charakterisiert worden.^{14,15} Diese planaren Ringsysteme ($S_2N_2(6\pi)$, $S_3N_2^+(7\pi)$, $S_3N_3^-(10\pi)$, $S_4N_3^+(10\pi)$, $S_4N_4^{2+}(10\pi)$, $S_5N_5^+(14\pi)$), zu denen auch das neuartige $S_2N_3^+$ -Kation (6π) gehört, besitzen elektronische Strukturen, die denen der aromatischen Kohlenwasserstoffen ähneln.¹⁶

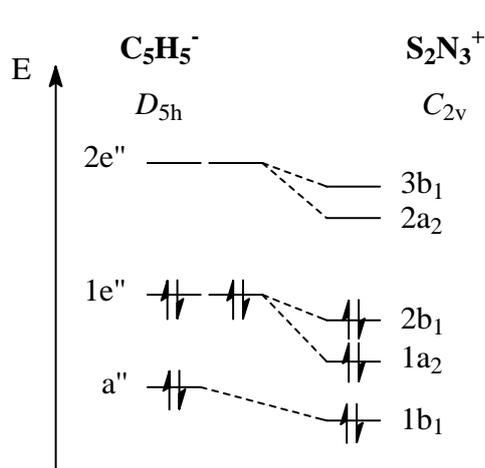
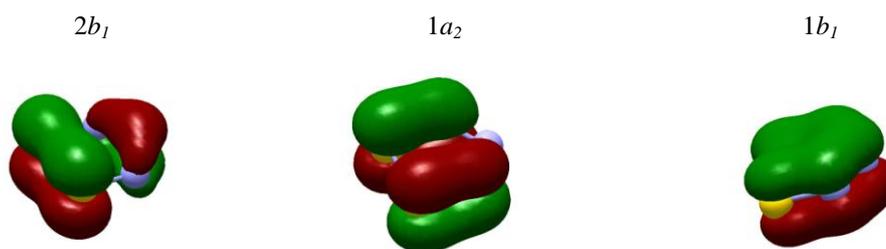


Abbildung 7 π -MOs in $C_5H_5^-$ und $S_2N_3^+$.

Abgesehen vom Radikalkation $S_3N_2^+$, das sich über eine $\pi^*-\pi^*$ -Wechselwirkung im Dimeren stabilisiert,¹⁷ besitzen all diese Ringsysteme $(4n + 2)\pi$ -Elektronen und folgen damit formal der Hückelregel für aromatische Kohlenwasserstoffe. Das $S_2N_3^+$ -Kation ist die bisher einzig bekannte binäre SN-Spezies mit einer N_3 -Einheit. Auch das Isomer, in dem ein Stickstoffatom zwischen den beiden Schwefelatomen ist, existiert bis dato nicht. Obwohl das isovalenzelektronische $S_3N_2^+$ -Kation im Festkörper schwingungsspektroskopische nachgewiesen wurde, dissoziiert dieses Ringsystem spontan in Lösung zu SN^+ und SNS^+ .¹⁸

Die π -MOs des $S_2N_3^+$ -Kations sind denen der homoatomaren Ringsysteme $C_5H_5^-$ und P_5^- ähnlich. Da sowohl der Schwefel als auch der Stickstoff elektronegativer sind als der Kohlenstoff bzw. Phosphor, liegen die π -MOs des $S_2N_3^+$ -Kations energetisch tiefer als die analogen π -MOs des $C_5H_5^-$ und P_5^- . Durch die Symmetrierniedrigung im C_{2v} -symmetrischen $S_2N_3^+$ -Kation wird die Entartung der $1e''$ und $2e''$ π -MOs aufgehoben (Abbildung 7).

Abbildung 8 Besetzte π -MOs des $S_2N_3^+$ -Kations (B3LYP/6-31G(d)).



Die berechneten π -MOs für das $S_2N_3^+$ -Kation (dargestellt sind in Abbildung 8 nur die besetzten MOs) verdeutlichen, dass die π -Elektronendichte vorwiegend zwischen den NN- und NS-Atomen lokalisiert ist, womit sich auch der partielle Doppelbindungscharakter der N–N- bzw. S–N-Bindungen und der im Bereich einer Einfachbindung liegende S–S-Abstand erklärt.

Die berechneten Partiaalladungen (NBO-Analyse) unterstreichen dies; so wurde eine positive Ladung ($0.1035e$) am N1-Atom und an den Schwefelatomen ($0.7411e$) gefunden, während N2 und N3 eine negative Ladung ($-0.2928e$) besitzen. Die relativ große positive Partiaalladung am Schwefel (starke Coulombsche Abstoßung) trägt ebenfalls zur der langen S–S-Bindung bei.

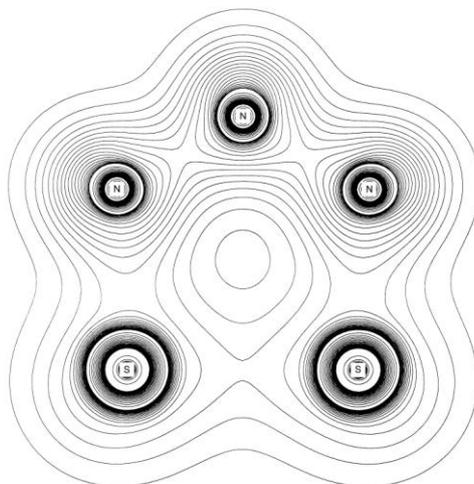


Abbildung 9 Elektronendichte im $S_2N_3^+$ Ion

Dem Diagramm ist die Elektronendichteverteilung im $S_2N_3^+$ -Kation zu entnehmen:

um die N-Atome ist ein dichtes Profil an „Höhenlinien“ zu erkennen. Dies deutet auf hohe Elektronendichte an den Stickstoffatomen hin und stimmt mit der gefundenen negativen Ladung an N2 und N3 überein.

Die geringe Elektronendichte zwischen den beiden Schwefelatomen deutet auf eine schwache Bindung hin.

4.2.1. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen von $S_2N_3^+$

Die erhaltenen Produkte $[S_2N_3]^+_4[Hg_3Cl_{10}]^{4-}$ und $[S_2N_3]^+_2[Hg_2Cl_6]^{2-}$ wurden mittels IR- und Ramanspektroskopie untersucht. Die erhaltenen experimentellen Werte wurden mit den Ergebnissen der quantenmechanischen Berechnungen verglichen.

Tabelle 5 SSNNN Ring Schwingungsdaten

B3LYP/6-31G(d)	CCSD(T)/6-31G(d)	B3LYP/6-311+G(3df)	Raman [cm^{-1}]	Infrarot [cm^{-1}]	Symmetrie	Zuordnung
1165 [13](1)	1125	1157 [9]	-	1238s, br	A_1	ν_s (NNN)
1071 [0](1)	1015	1063 [1]	1180(0.1)-	-	B_2	ν_a (NNN)
864 3	857	878 [3]	856(10)	846	A_1	δ_{ip} (NNN)
736 [39](0)	741	746 [30]	-	801vs	B_2	ν_a (SN)
718 [7](30)	709	749 [4]	815, 812(2)	812s	A_1	ν_s (SN)
629 [2](0)	610	637 [2]	-	-	B_1	δ_{op} (NNN)
536 [0](11)	524	538 [2]	514(10)	570m	B_2	δ_{ip} (ring)
414 0	404	421 [0]	-	-	A_2	δ_{op} (ring)
406 [4](11)	441	428 [3]	438(1)	-	A_1	ν_s (SS)

Da bei der Rechnung nur ein isoliertes Molekül in der Gasphase betrachtet wird, in Wirklichkeit die Messung allerdings an einem Kristall erfolgt, sprich einem Festkörper, gemacht wurde, unterscheiden sich Rechnung und Messung teilweise erheblich. Im Festkörper können bei starken Dipol-Dipol-Wechselwirkungen die Normalschwingungen eines Moleküls stark verschoben sein.

Dennoch stellen quantenmechanische Rechnungen ein wertvolles Werkzeug dar, wenn es darum geht, die einzelnen Schwingungsfrequenzen zuzuordnen.

Die einzelnen Normalschwingungen werden im folgenden kurz erläutert; Abbildung 10 soll die einzelnen Schwingungen verdeutlichen. Dabei stellen Pfeile die Richtung der Schwingung dar, + oder – beschreiben eine Bewegung aus der Molekülebene.

In Abbildung 10a ist ν_s (NNN) dargestellt, N2 und N3 schwingen entlang der N2-N1- bzw. N3-N1-Bindung, während N1 in Ruhe bleibt. Die antisymmetrische Streckschwingung ν_a (NNN), d.h. die Schwingung von N2 und N3 schwingen entlang der N2-N1- bzw. N3-N1-Bindung in gleicher Richtung, ist in Abbildung 10b zu erkennen. Abbildung 10c verdeutlicht δ_{ip} (NNN), d.h. die Schwingung der N-Atome in der Ringebene, während die NNN-Schwingung aus der Ringebene heraus in f zu sehen ist. Abbildung 10d und Abbildung 10e stellen die antisymmetrische bzw. symmetrische S-N-Streckschwingung dar. Die Ringdeformationsschwingungen innerhalb und außerhalb der Molekülebene sind Abbildung 10g und h zu entnehmen. Die S-S-Schwingung ist in Abbildung 10i dargestellt.

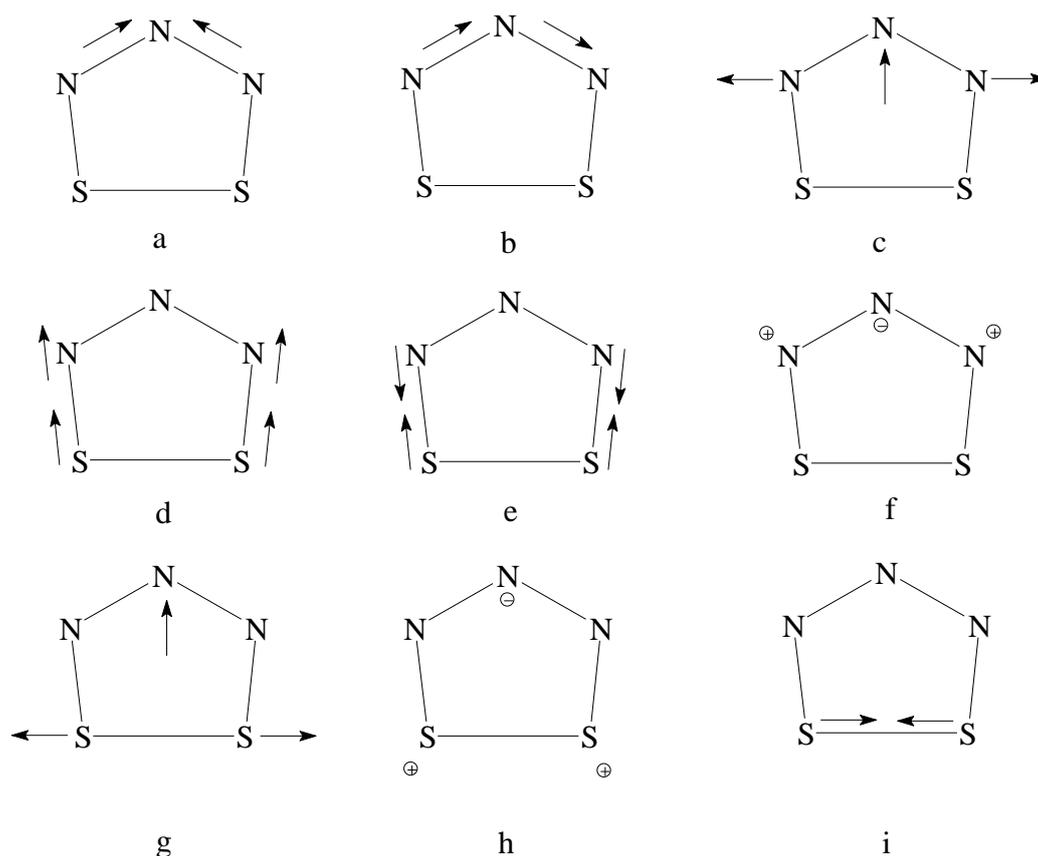


Abbildung 10 Normalschwingungen des $S_2N_3^+$ Kations

4.2.2. Struktur und Bindung im $\text{Hg}_3\text{Cl}_{10}^{4-}$

Quecksilber(II)-chlorid bildet mit Chlorid-Anionen Halogenomercuratanionen. Die Strukturvielfalt der bekannten anionischen Spezies ist überraschend groß.¹⁹ Die Koordinationszahlen des Quecksilbers reichen in Hg_xCl_y -Anionen von drei bis sechs, die Chloratome können Hg-Atome verbrücken; darauf begründet sich die strukturelle Vielfalt. Dies bedingt, dass außer mononuklearen (HgCl_4^-) auch di- ($\text{Hg}_2\text{Cl}_6^{2-}$, $\text{Hg}_2\text{Cl}_7^{3-}$), tri- ($\text{Hg}_3\text{Cl}_9^{3-}$, $\text{Hg}_3\text{Cl}_{10}^{4-}$, $\text{Hg}_3\text{Cl}_{12}^{6-}$), tetra- ($\text{Hg}_4\text{Cl}_{14}^{6-}$) oligo- oder polynukleare Halogenomercurate existieren. Die Halogenomercurate zeichnen sich durch eine große Variabilität der Hg–Cl-Bindungslängen und der Cl–Hg–Cl-Bindungswinkel in den komplexen Anionen aus.²⁰

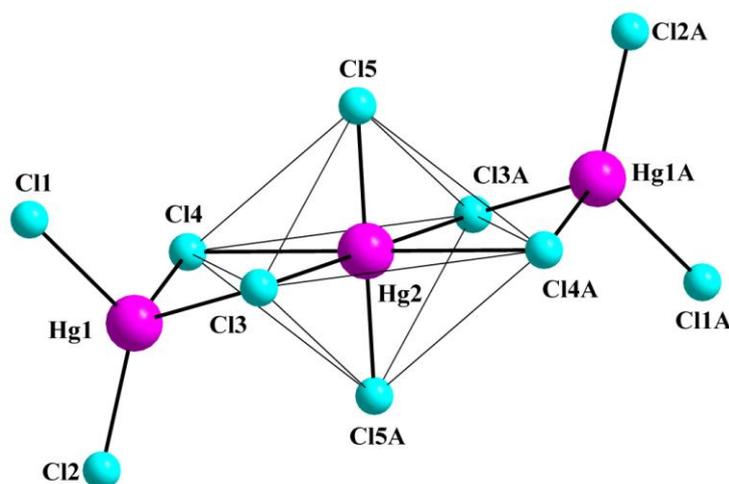


Abbildung 11 Molekülstruktur des $\text{Hg}_3\text{Cl}_{10}^{4-}$

Es kann davon ausgegangen werden, dass in dem Reaktionsgemisch $\text{NSCl}/\text{HgCl}_2$ unterschiedliche Halogenmercuratanionen nebeneinander vorliegen und miteinander im Gleichgewicht stehen. Welche der möglichen Anionen mit S_2N_3^+ zu einem Salz auskristallisieren, hängt in hohem Maße von der Polarität des Lösungsmittels und von den Chlorid- und HgCl_2 -Konzentrationen ab. Offenbar wird dasjenige Anion, das in dem am wenigsten löslichen Salz eingebaut ist, via Gleichgewichtsreaktionen laufend nachgebildet; d. h. die relative Gitterenergie des entstehenden Salzes entscheidet über Typ und Struktur des Anions ($\text{Hg}_x\text{Cl}_y^{n-}$).

Tabelle 6 Experimentelle Strukturdaten des $\text{Hg}_2\text{Cl}_6^{2-}$ -Anions (Winkel in $^\circ$, Abstände in \AA)

Hg1Hg1A	3.948(2)	Hg1Cl3Hg1A	92.11(4)
Hg1Cl1	2.366(2)	Cl1Hg1Cl2	144.39(5)
Hg1Cl2	2.369(2)	Cl3Hg1Cl3A	87.89(4)
Hg1Cl3	2.629(3)	Cl1Hg1Cl3	111.52(5)
Hg1Cl3A	2.850(1)	Cl1Hg1Cl3A	97.77(5)

Im polaren Lösemittel CH_2Cl_2 kristallisiert das $\text{Hg}_2\text{Cl}_6^{2-}$ -Anion, das bereits in vielen Verbindungen beobachtet wurde,^{18,19} während beim Übersichten von CH_2Cl_2 mit Hexan das komplexere neue $\text{Hg}_3\text{Cl}_{10}^{4-}$ -Anion kristallisiert. Die Polaritätserniedrigung des Lösemittels bewirkt, dass neutrales HgCl_2 zwischen zwei HgCl_4^{2-} -Anionen koordiniert wird, was auch als *closed shell* Wechselwirkung aufgefasst werden kann.

Das $\text{Hg}_3\text{Cl}_{10}^{4-}$ -Anion besteht aus zwei stark verzerrt-tetraedrischen HgCl_4^- -Einheiten, die über eine Kante unsymmetrisch ($d(\text{Cl}3\text{-Hg}2) = 2.958 \text{ \AA}$ und $d(\text{Cl}4\text{-Hg}2) = 3.079 \text{ \AA}$) mit der HgCl_2^- -Einheit verknüpft sind, so dass das zentrale Quecksilberzentrum als stark verzerrt-oktaedrisch umgeben betrachtet werden kann (Abbildung 11, Tabelle 7). Das $\text{Hg}_3\text{Cl}_{10}^{4-}$ -Anion besitzt Inversionssymmetrie (Hg2 liegt im Inversionszentrum.). Auffallend ist die große Variabilität der Bindungslängen (2.335 - 3.079 Å; cf. 2.25 – 2.34 Å $\text{HgCl}_2(\text{g})$ oder 2.25 Å $\text{HgCl}_2(\text{s})$) und –winkel ($\angle \text{Cl-Hg-Cl}$ ca. 80 - 180°) im $\text{Hg}_3\text{Cl}_{10}^{4-}$ -Anion. Die beiden im Zentralring des Anions vorkommenden Bindungslängen unterscheiden sich um 0.126 Å ($d(\text{Cl}4\text{-Hg}2) - d(\text{Cl}3\text{-Hg}2)$); ein deutlich größerer Wert (0.221 Å) wird im $[\text{S}_2\text{N}_3]^+_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ gefunden (cf. 0.27 Å in $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$). Die verbrückenden Hg1–Cl-Bindungen (2.635 und 2.433 Å) und die terminalen Hg1–Cl-Bindungen (2.578 und 2.406 Å) sind verglichen mit der axialen Hg2–Cl5-Bindung (2.335 Å) wesentlich länger.

Tabelle 7 Experimentelle Strukturdaten des $\text{Hg}_3\text{Cl}_{10}^{4-}$ -Anions (Winkel in °, Abstände in Å).

Hg1Hg2	Hg1Cl1	Hg1Cl2	Hg1Cl3
3.865(0)	2.578(1)	2.406(1)	2.635(1)
Cl1Hg1Cl2	Cl1Hg1Cl3	Cl1Hg1Cl4	Cl2Hg1Cl3
113.86(4)	93.28(5)	106.71(5)	105.06(4)
Hg1Cl4	Hg2Cl3	Hg2Cl4	Hg2Cl5
2.433(2)	2.958(1)	3.079(1)	2.335(1)
Cl2Hg1Cl4	Cl3Hg1Cl4	Cl3Hg2Cl4	Cl3Hg2Cl4A
130.43(5)	99.67(5)	79.84(4)	100.16(4)

4.3. $[\text{S}_2\text{N}_3]^+[\text{ZnCl}_4]^{2-}$

Setzt man statt HgCl_2 ZnCl_2 ein, und lässt es mit $(\text{NSCl})_3$ in CH_2Cl_2 in einem Verhältnis von 3:4 reagieren (siehe 6.5.5), so kristallisieren farblose Nadeln. Das Ramanspektrum zeigt zwei Signale bei 869 und 514cm^{-1} , die denen des S_2N_3^+ Kations zugeordnet werden können. Diese beiden Signale entsprechen $\delta_{\text{ip}}(\text{NNN})$ (869cm^{-1}) und $\delta_{\text{ip}}(\text{ring})$ (514cm^{-1}).

Es lässt sich also schlussfolgern, dass die Substitution von HgCl_2 durch ZnCl_2 auch zur Bildung des S_2N_3^+ führt. Die Kristalle sind zur Einkristallstrukturanalyse gegeben worden. Das Ergebnis dieser Messung steht bis jetzt noch nicht fest.

4.3.1. Molekülstruktur des $\text{S}_4\text{N}_3^{2+}[\text{FeCl}_4]_2^-$

Bei der Umsetzung von FeCl_3 mit $(\text{NSCl})_3$ in CH_2Cl_2 (siehe 6.5.10) kristallisieren gelbe Plättchen aus. Dabei handelt es sich nicht um das gewünschte Produkt $\text{Fe}(\text{NSCl}_2)_3$, sondern um $\text{S}_4\text{N}_3^{2+}[\text{FeCl}_4]_2^-$, das bereits 1984 von Dehnicke und Mitarbeitern beschrieben wurde.³¹

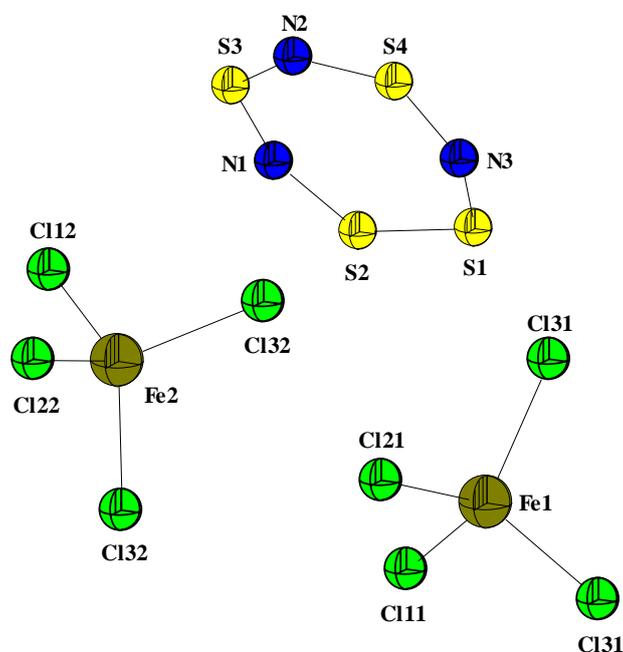
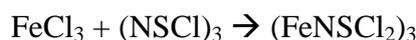


Abbildung 12 Molekülstruktur des $\text{S}_4\text{N}_3^{2+}[\text{FeCl}_4]_2^-$

Das $S_4N_3^{2+} [FeCl_4]_2^-$ kristallisiert in Form gelber Plättchen monoklin in der Raumgruppe $P21/m$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle aus. Die Gitterkonstanten betragen:

$$a = 6.26120(10) \text{ \AA} \quad b = 14.4622(3) \text{ \AA} \quad c = 12.2074(3) \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90.00^\circ \quad \beta = 99.5685(9)^\circ \quad \gamma = 90.00^\circ$$

Mit Bindungsstärken von 1.54 Å (S1-N3) bis 1.58 Å (S4-N3) entsprechen die S-N-Bindungen im $S_4N_3^+$ einer S-N-Doppelbindung.^{10,11,13} Bei der Bindung S1-S4 handelt es sich um eine Doppelbindung (2.08 Å).¹⁰

Die Bindungsabstände im $FeCl_4^-$ liegen 2.18 Å für Fe(1)-Cl(31) und 2.22 Å für Fe(1)-Cl(11). Die Winkel sind nahezu ideal tetraedrisch (*ca.* 107-110°) und entsprechen denen in der Literatur veröffentlichten.²¹ Weitere Daten sind unter 7.3 zu finden.

4.4. Umsetzung von $[Ph_4P]^+[NSCl_2]^-$ mit MCl_2 [M = Cu, Hg]

Mit diesen Versuchen sollte das Verhalten von $[NSCl_2]^-$ als Cl^- -Donor gegenüber Metallchloriden untersucht werden. Dazu wurden die Metallsalze mit einer $[Ph_4P]^+[NSCl_2]^-$ CH_2Cl_2 -Lösung gerührt.



Beide Salze lösten sich innerhalb von Minuten, es wurden Metallat-Anionen (s. nächster Absatz und 4.4.1 bzw. 4.4.2) erhalten, als Gegenion fungierte $[Ph_4P]^+$. Daneben erhielt man eine Vielzahl von S-N-Verbindungen, wie z.B. polymeres $[NS]_x$.

Ein denkbarer Reaktionsablauf wäre folgender: Zwei in Lösung vorliegende $[NSCl_2]^-$ -Anionen donieren jeweils ein Cl^- an ein neutrales MCl_2 Molekül. Das entstehende MCl_4^{2-} kristallisiert entweder sofort aus (M=Hg; Gegenion Ph_4P^+) oder bildet mit einem weiteren neutralen MCl_2 Molekül ein Cl^- verbrücktes zweikerniges Anion vom Typ $M_2Cl_6^{2-}$ (M=Cu).

Das entstehende NS^+ reagiert mit $NSCl$ über mehrere Stufen zum $[NS]_x$.⁸

Offensichtlich kann das $[NSCl_2]^-$ nicht über kovalente Metall-Stickstoff-Wechselwirkungen stabilisiert werden, wie es bei dem $[NSF_2]^-$ möglich ist.

4.4.1. Molekülstruktur von $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2[\text{HgCl}_4]^{2-}$

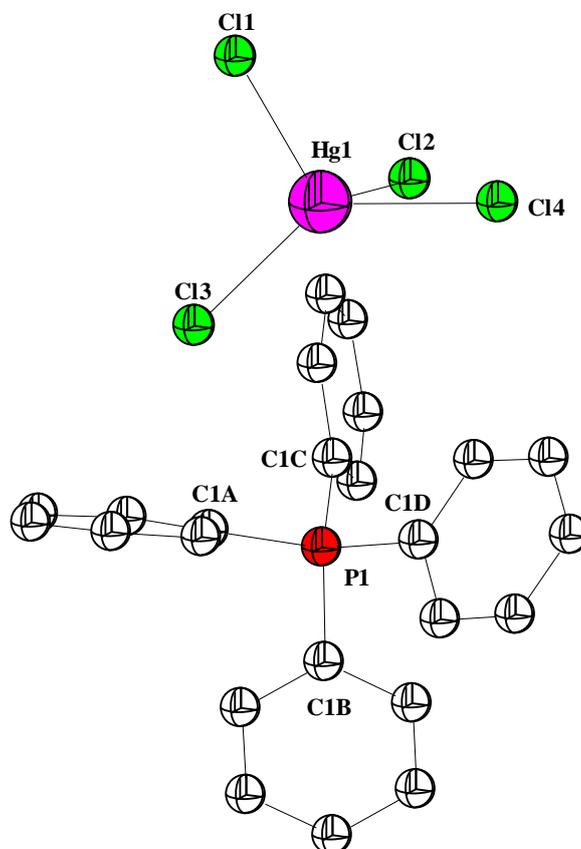


Abbildung 13 Molekülstruktur des $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2[\text{HgCl}_4]^{2-}$

$[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2[\text{HgCl}_4]^{2-}$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P21/m$ mit vier Formeleinheiten pro Einheitszelle aus. Die Gitterkonstanten lauten:

$$a = 13.28230(10) \text{ \AA}; b = 19.32390(10) \text{ \AA}; c = 20.4663(2) \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90.00^\circ, \beta = 92.5638(2)^\circ, \gamma = 90.00^\circ$$

Der Hg-Cl-Abstand in $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2[\text{HgCl}_4]^{2-}$ liegt zwischen 2.47 (Hg1-Cl4) und 2.50 Å (Hg1-Cl1) und liegen damit im üblichen Rahmen für Hg-Cl-Bindungslängen.²⁰ Die Winkel liegen zwischen 106.4° (Cl2-Hg-Cl1) und 108.8° (Cl2-Hg-Cl3), das Anion besitzt damit eine nahezu ideal tetraedrische Struktur. Atomkoordinaten und weitere Angaben finden sich im Anhang unter 7.5.

4.4.2. Molekülstruktur von $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$

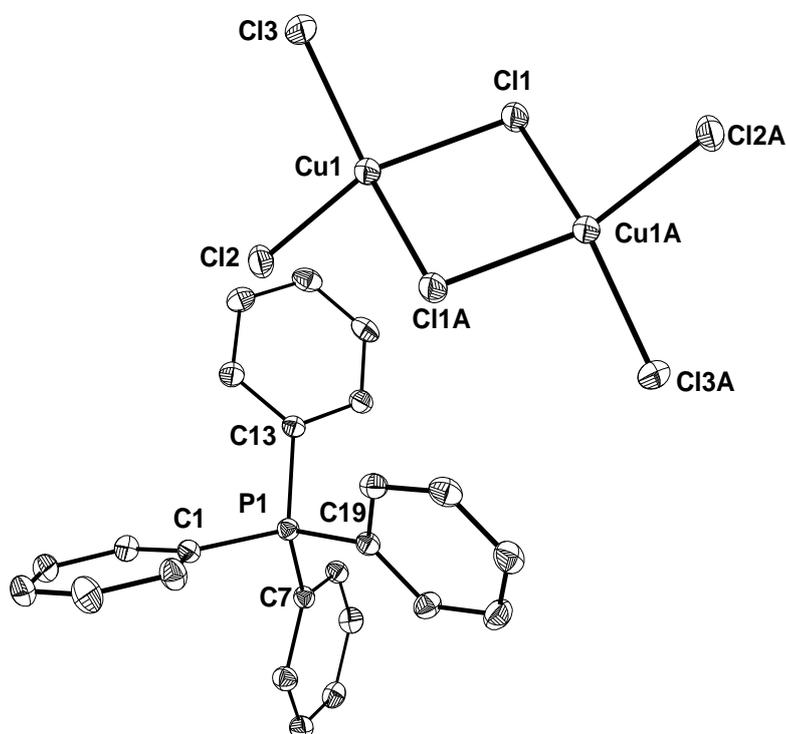


Abbildung 14 Molekülstruktur des $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$

$[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ kristallisiert in der Raumgruppe $P2(1)/n$ monoklin in Form rot brauner Prismen mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle aus. Die Gitterkonstanten betragen:

$$a = 9.1639(9) \text{ \AA} \quad b = 19.275(2) \text{ \AA} \quad c = 13.411(1) \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90^\circ \quad \beta = 108.018(2)^\circ \quad \gamma = 90^\circ$$

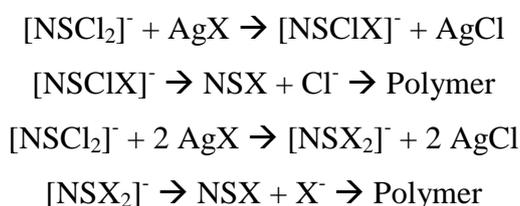
Der Cu-Cl-Abstand im $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ liegt zwischen 2.18 (Cu1-Cl3) und 2.33 Å (Cu1-Cl1). Die Bindung Cu1-Cl3 ist vergleichsweise eher kurz ($2.30 \pm 0.03 \text{ \AA}$ im CuCl_2).²² Die erhaltene Struktur ist dennoch mit der bereits veröffentlichten identisch.²⁵ Weitere Daten finden sich im Anhang unter 7.4.

4.5. Umsetzung von $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$ mit AgX [$\text{X} = \text{CN}^-$, OCN^- , SCN^-]

Es sollte versucht werden, die Chloratome des $[\text{NSCl}_2]^-$ durch Pseudohalogenide X [$\text{X} = \text{CN}^-$, OCN^- , SCN^-] zu ersetzen. Dabei sollte untersucht werden, ob auch ein partieller Austausch, d.h. die Substitution eines Cl durch ein X , möglich ist.

Die Reaktionen von $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ mit AgX [$\text{X} = \text{CN}^-$, OCN^- , SCN^-] in CH_2Cl_2 (siehe 6.5.16 bis 6.5.23) brachten keine klar zu charakterisierenden Produkte. Zwar gibt es in den ^{14}N -NMR Spektren mehrere Signale, die jedoch nicht zugeordnet werden können. Die Signalintensitäten sind abhängig von Zeit und Temperatur, sie nehmen beständig ab.

Die bei der Reaktion entstehenden Produkte $[\text{NSCl}_2]^-$ und $[\text{NSClX}]^-$ sind nicht stabil und polymerisieren:



Mittels Ramanspektroskopie konnten nur die bei der Reaktion anfallenden Nebenprodukte $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{X}]^-$ [$\text{X} = \text{CN}^-$, OCN^- , SCN^-] eindeutig nachgewiesen werden. Die Neigung zur Polymerisation der entstehenden $[\text{NSClX}]^-$ [$\text{X} = \text{CN}^-$, OCN^- , SCN^-] bzw. $[\text{NSCl}_2]^-$ ist auch bei tiefer Temperatur ausgeprägt.

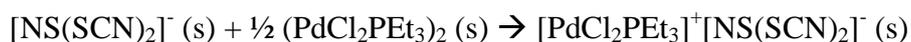
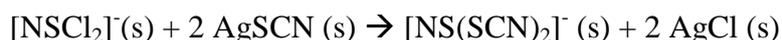
Verantwortlich für die Polymerisationsreaktionen sind zum einen die eingesetzten Pseudohalogenide, die wegen ihrer Dreifachbindungen zur Polymerisation neigen, zum anderen das entstehende $\text{NS}\cdot$ Radikal, das zu unterschiedlichen S-N-Verbindungen bzw. Polymeren weiterreagiert.

Die Spezies $[\text{NSCl}_2]^-$ und $[\text{NSClX}]^-$ [$\text{X} = \text{CN}^-$, OCN^- , SCN^-] konnten auch nicht mit Abfangreagenzien ($(\text{PdCl}_2\text{PEt}_3)_2$, $\text{CuNO}_3 \cdot 4\text{MeCN}$) stabilisiert werden.

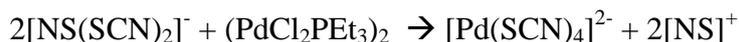
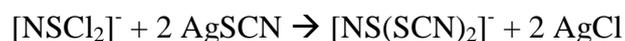
Die Ergebnisse der ^{14}N -NMR Messungen sowie die Entstehung von Polymeren und AgCl geben Hinweise, dass bei den durchgeführten Reaktionen die gewünschten Substitutionen durchgeführt wurden. Dennoch fehlt es an einer Möglichkeit, diese Produkte abzufangen bzw. eindeutig nachzuweisen, bevor sie zerfallen.

4.5.1. Molekülstruktur von $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$

Bei der Umsetzung von $[\text{NSCl}_2]^-$ mit AgSCN in CH_2Cl_2 kristallisierten nach Zugabe von $(\text{PdCl}_2\text{PEt}_3)_2$ nach einigen Tagen rote Nadeln (siehe 6.5.18). Das $(\text{PdCl}_2\text{PEt}_3)_2$ sollte als Abfangreagenz die entstehende $[\text{NS}(\text{SCN})_2]^-$ aus der Lösung ausfällen, bevor das instabile Anion polymerisiert:



Diese Reaktion tritt gegenüber dem Austausch der Cl-Atome des Pd-Komplex durch SCN^- des $[\text{NS}(\text{SCN})_2]^-$ in den Hintergrund (PEt_3 wird durch SCN^- ersetzt), man erhält nur $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$.



$[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P21/m$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Offensichtlich ist SCN^- so schwach an das NS^+ gebunden, dass es mit den Cl-Atomen des eingesetzten Komplexes austauschen kann.

Das Pd wird quadratisch-planar von 4 Schwefelatomen koordiniert, die S-Pd-Bindungslängen sind nahezu identisch: 2.3394 und 2.3373 Å für S1(A)-Pd und S2(B)-Pd. Die Bindungen sind damit im Rahmen des üblichen (*ca.* 2.30 Å für Pd-S-Bindungen).²³

Die SCN^- Liganden sind leicht verzerrt, anstatt 180° , wie für lineare Moleküle üblich, beschreiben S1C1N1 bzw. S2C2N2 einen Winkel 176.2° bzw. 178° . Die genauen Daten sind 7.6 zu entnehmen. Das Anion besitzt eine leicht verzerrte D_{4h} -Symmetrie.

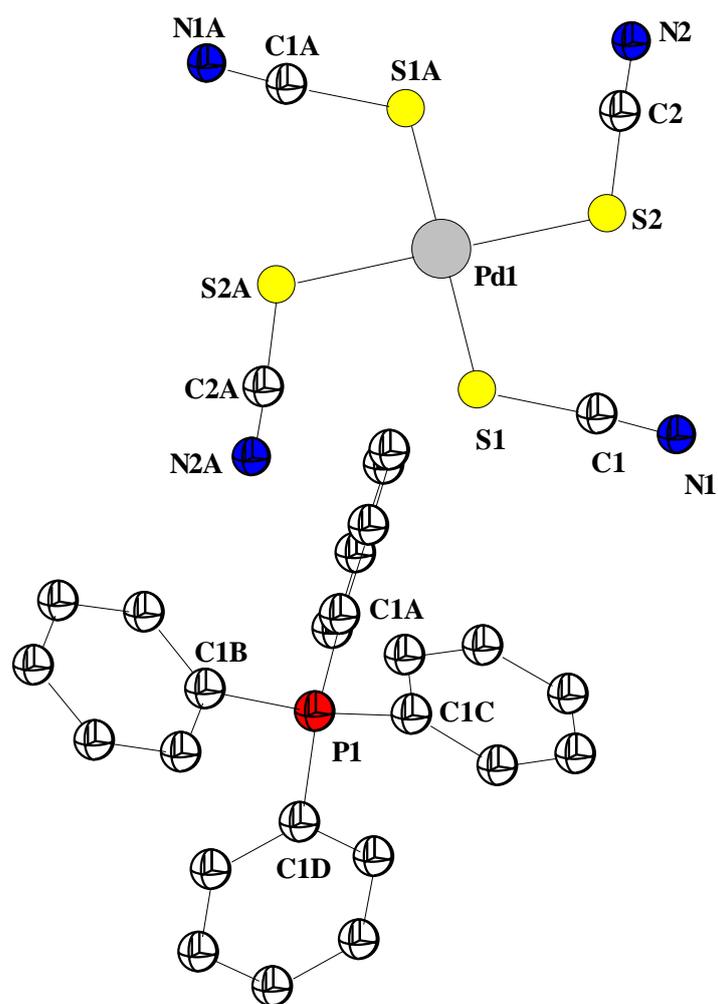


Abbildung 15 Molekülstruktur $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$

4.6. Berechnungen zu Thiazylverbindungen

Neben dem Experimentellen Teil, dem Versuch die Chloratome in NSCl_2^- gegen die Pseudohalogenide CN^- , SCN^- sowie OCN^- auszutauschen wurden theoretische Berechnungen zu den Molekülen bzw. Ionen NS^+ , CN^- , SCN^- , NSCl , NSCN , NSNC , NSSCN , NSNCS , $[\text{NS}(\text{CN})_2]^-$ sowie $[\text{NS}(\text{NC})_2]^-$ durchgeführt.²⁴

Die verwendete Software bestand im Falle der Geometrieoptimierungen sowie Frequenzberechnungen aus dem Softwarepaket Gaussian98 Rev.A6,²⁵ die Visualisierung der Moleküle erfolgte mit den Programmen Gaussview bzw. Molden.^{23,26}

Geometrieoptimierungen wurden mit der Dichtefunktionaltheorie Becke-3LYP und dem Basissatz 6-31G(d) durchgeführt.²⁷ Stationäre Punkte wurden durch eine Frequenzanalyse verifiziert.

Zusätzlich wurden die Struktur der Moleküle NSCN , NSNC und $[\text{NS}(\text{CN})_2]^-$ mit der Methode B3LYP und dem erweiterten Basissatz 6-311+G(3df) berechnet, um Vergleiche zwischen den verwendeten Basissätzen zu ermöglichen.

4.6.1. Das Thiazylkation NS^+

Tabelle 8 Berechnete Bindungslängen und Schwingungswellenzahlen :

	N-S (Å)	$\tilde{\nu}_{(\text{NS})}$ [cm^{-1}]
NS^+	1.440	1489 (25) [19]

IRintensitäten in runden Klammern, Ramanintensitäten in eckigen Klammern

Dipolmoment : 2.07 D

Nettoatomladungen :

N : 0.030834e

S : 0.969166e

Nullpunktsschwingungsenergie $E_{\text{vib}}^{\circ} = 2.12893$ kcal/mol

Totale Energie $E_{\text{tot}} = -452.527661307$ a.u.

Der kurze S-N-Abstand sowie die hohe Schwingungswellenzahl im linearen NS^+ entsprechen einer starken SN-Dreifachbindung.

4.6.2. Thiazylchlorid NSCl

Tabelle 9 Berechnete Bindungslängen (Å) und –winkel :

	N-S	S-Cl	NSCl
NSCl	1.467	2.238	118.8°

Tabelle 10 Berechnete Schwingungswellenzahlen [cm^{-1}] :

$\tilde{\nu}_{\text{(NSCl, bending)}}$	$\tilde{\nu}_{\text{(S-Cl)}}$	$\tilde{\nu}_{\text{(NS)}}$
258 (15) [18]	389 (109) [9]	1346 (62) [29]

IRintensitäten in runden Klammern, Ramanintensitäten in eckigen Klammern

Dipolmoment : 2.3775 D

Nettoatomladungen :

N : -0.283011e

S : 0.581906e

Cl : -0.298895e

Nullpunktsschwingungsenergie $E_{\text{vib}}^{\circ} = 2.84886 \text{ kcal/mol}$

Totale Energie $E_{\text{tot}} = -913.068300594 \text{ a.u.}$

Der verlängerte S-N Bindungsabstand sowie die zugehörige niedrigere Schwingungswellenzahl im Vergleich zu SN^+ weisen auf eine leicht geschwächte Bindung hin.

Die niedrige S-Cl- Schwingungswellenzahl entspricht einer schwachen Bindung, der Winkel NSCl ist relativ groß, was aus der Abstoßung $\text{SN}-\pi$ und $\sigma\text{-S-Cl}$ Bindung resultiert.

4.6.3. Das Cyanidion CN^-

Tabelle 11 Berechnete Bindungslängen und Schwingungswellenzahlen :

	C-N (Å)	$\tilde{\nu}_{(\text{CN})}$ [cm^{-1}]
CN^-	1.184	2139 (8) [22]

IRintensitäten in runden Klammern, Ramanintensitäten in eckigen Klammern

Dipolmoment : 0.6193 D

Nettoatomladungen :

C : -0.425474e

N : -0.574526e

Nullpunktsschwingungsenergie $E_{\text{vib}}^{\circ} = 3.05842$ kcal/mol

Totale Energie $E_{\text{tot}} = -92.8241780186$ a.u.

Die kurze Bindungslänge sowie die zugehörige hohe Schwingungswellenzahl entsprechen einer starken Dreifachbindung mit hohem π -Bindungscharakter.

4.6.4. Thiazylnitrid NSCN

Tabelle 12 Berechnete Bindungslängen (Å) und –winkel :

	N-S	S-C	C-N	NSC	SCN
NSCN	1.493	1.870	1.166	113.1°	177.3°

Tabelle 13 Berechnete Schwingungswellenzahlen [cm^{-1}] :

$\tilde{\nu}_{(\text{SCN, in plane})}$	$\tilde{\nu}_{(\text{SCN, out of pl.})}$	$\tilde{\nu}_{(\text{SC})}$	$\tilde{\nu}_{(\text{NSC, in plane})}$	$\tilde{\nu}_{(\text{NS})}$	$\tilde{\nu}_{(\text{CN})}$
135 (9) [6]	204 (2) [2]	353 (49) [11]	537 (84) [1]	1209 (14) [26]	2269 (64) [66]

IRintensitäten in runden Klammern, Ramanintensitäten in eckigen Klammern

Dipolmoment : 2.5989 D

Nettoatomladungen :

N : -0.337145e

S : 0.645918e

C : 0.036427e

N : -0.345200e

Nullpunktsschwingungsenergie $E_{\text{vib}}^{\circ} = 6.73128 \text{ kcal/mol}$

Totale Energie $E_{\text{tot}} = - 545.658007725 \text{ a.u.}$

Die Reaktionsenergie $\Delta_{\text{R}}E$ für die Reaktion $\text{NS}^+ + \text{CN}^- \rightarrow \text{NSCN}$ beläuft sich auf:

$$\Delta_{\text{R}}E = - 545.658007725 - (- 452.527661307 + (- 92.8241780186)) \text{ a.u.} = - 0.306168399 \text{ a.u.}$$

$$= - 192.0 \text{ kcal/mol}$$

Die im Vergleich zu NS^+ längere S-N-Bindung und die zugehörige Erniedrigung der Wellenzahl entspricht einer Erniedrigung des S-N-Bindungsgrades. Die im Vergleich zu CN^- kürzere C-N-Bindung und die Erhöhung der Wellenzahl deutet auf eine Stärkung der Bindung hin.

Vergleicht man S-C-Bindung (1.870 Å) mit der Summe der Kovalenzradien von S und C (1.810 Å), so stellt man fest, dass die S-C-Bindung verlängert ist.²⁸ Dies erklärt die instabile Bindung und die Schwierigkeit im Experiment, das Molekül zu isolieren.

Der Winkel NSC ist im Vergleich zu NSCl kleiner, die π - σ -Repulsion ist aufgrund des niedrigeren π -Anteils der NS-Bindung geringer.

Tabelle 14 enthält geometrieoptimierte Bindungslängen und Winkel für NSCN

Tabelle 14 Berechnete Bindungslängen (Å) und –winkel :

	N-S	S-C	C-N	NSC	SCN
b3lyp/6-31G(d)	1.493	1.870	1.166	113.1°	177.3°
B3lyp/6-311+ G(3df)	1.471	1.857	1.155	112.7	177.4

	b3lyp/6-31G(d)	b3lyp/6-311+ G(3df)
<i>Dipolmoment :</i>	2.5989 D	2.6919 D
<i>Nettoatomladungen :</i>		
	N : -0.337145e	-0.308909e
	S : 0.645918e	0.451003e
	C : 0.036427e	0.609242e
	N : -0.345200e	-0.751336e

Totale Energie $E_{\text{tot}} = -545.755045602$ a.u.

Bei allen Bindungen fallen die Werte des erweiterten Basissatzes kürzer aus, die Winkel sind ebenfalls etwas kleiner.

Das Dipolmoment ist etwas gestiegen, die markantesten Veränderungen sind bei den Atomladungen festzustellen. Das Schwefelatom ist deutlich weniger elektropositiv, das Kohlenstoffatom ist wesentlich elektropositiver, wohingegen das Stickstoffatom des Nitrils deutlich elektronegativer ist.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die S-C-Bindung deutlich weniger stabil ist, als dies aus dem einfacheren Basissatz gefolgert werden kann.

4.6.5. Thiazylisonitril NSNC

Tabelle 15 Berechnete Bindungslängen (Å) und –winkel :

	N-S	S-N	N-C	NSN	SNC
NSNC	1.471	1.827	1.191	115.5°	171.4°

Tabelle 16 Berechnete Schwingungswellenzahlen [cm^{-1}] :

$\tilde{\nu}_{\text{(SNC, out of pl.)}}$	$\tilde{\nu}_{\text{(SNC, in plane)}}$	$\tilde{\nu}_{\text{(SN)}}$	$\tilde{\nu}_{\text{(NSN, in plane)}}$	$\tilde{\nu}_{\text{(NS)}}$	$\tilde{\nu}_{\text{(CN)}}$
60 (0) [3]	69 (1) [6]	334 (46) [21]	493 (174) [7]	1308 (28) [34]	2086 (464) [62]

IRintensitäten in runden Klammern, Ramanintensitäten in eckigen Klammern

Dipolmoment : 2.6004 D

Nettoatomladungen :

N : -0.318708e

S : 0.712048e

N : -0.432508e

C : 0.039168e

Nullpunktsschwingungsenergie $E_{\text{vib}}^{\circ} = 6.21981 \text{ kcal/mol}$

Totale Energie $E_{\text{tot}} = - 545.642363423 \text{ a.u.}$

Die Reaktionsenergie $\Delta_{\text{R}}E$ für die Reaktion $\text{NS}^+ + \text{NC}^- \rightarrow \text{NSNC}$ beläuft sich auf:

$$\Delta_{\text{R}}E = - 545.642363423 - (- 452.527661307 + (- 92.8241780186)) \text{ a.u.} = - 0.290524097 \text{ a.u.}$$

$$= - 182.2 \text{ kcal/mol}$$

Im Vergleich zu NSCN ist die N-S-Bindung verkürzt, die Schwingungswellenzahl liegt etwas höher. Vergleicht man S-N-Bindung (1.827 Å) mit der Summe der Kovalenzradien von S und N (1.740 Å), so stellt man fest, dass die S-N-Bindung verlängert ist.²⁸ Dies erklärt die instabile Bindung und die Schwierigkeit im Experiment, das Molekül zu isolieren.

Die S-N-Bindung ist relativ lang und besitzt eine kleine Schwingungswellenzahl, der Winkel NSN ist etwas größer als im Thiazylnitril, die Reaktionsenergie ist stärker exotherm.

Tabelle 17 enthält die Daten der Geometrie-optimierten Struktur des NSNC.

Tabelle 17 Berechnete Bindungslängen (Å) und –winkel

	N-S	S-N	N-C	NSN	SNC
b3lyp/6-31G(d)	1.471	1.827	1.191	115.5°	171.4°
B3lyp/6-311+ G(3df)	1.450	1.808	1.179	115.4°	163.4°

	b3lyp/6-31G(d)	b3lyp/6-311+ G(3df)
<i>Dipolmoment :</i>	2.6004 D	2.5333
<i>Nettoatomladungen :</i>		
	N : -0.318708e	-0.321864e
	S : 0.712048e	0.528536e
	N : -0.432508e	-0.302201e
	C : 0.039168e	0.095529e

Totale Energie $E_{\text{tot}} = -545.744447552$ a.u.

Wie beim Thiazylcyanid sind die Bindungslängen etwas kleiner, der NSN-Winkel ist in etwa gleich, der SNC-Winkel fällt wesentlich kleiner aus.

Das Dipolmoment entspricht in etwa, die Atomladungen unterscheiden sich jedoch nicht so stark wie beim Thiazylcyanid. Auch hier ist die S-N-Bindung instabiler als dies durch den einfacheren Basissatz vermittelt wird.

4.6.6. Thiazylidiisonitril-Anion [NS(NC)₂]⁻

Tabelle 18 Berechnete Bindungslängen (Å) und –winkel :

	N-S	S-N	N-C	N ₁ SN _{3/4}	N ₃ SN ₄	SNC
[NS(NC) ₂] ⁻	1.458	2.141	1.187	115.1°	90.9°	146.2°

Tabelle 19 Berechnete Schwingungswellenzahlen [cm⁻¹] :

$\tilde{\nu}$ (SNC, in plane)	$\tilde{\nu}$ (SNC, out of pl)	$\tilde{\nu}$ (SNC, out of pl.)	$\tilde{\nu}$ (N ₃ SN ₄ , out of pl.)	$\tilde{\nu}$ (N ₃ SN ₄ , in plane)	$\tilde{\nu}$ (NSN, out of pl.)
60 (4) [11]	75 (7) [1]	86 (0) [13]	117 (4) [10]	148 (14) [12]	167 (127) [5]
$\tilde{\nu}$ (NSN, in plane)	$\tilde{\nu}$ (SC, as.)	$\tilde{\nu}$ (SC, s.)	$\tilde{\nu}$ (NS)	$\tilde{\nu}$ (NC, as.)	$\tilde{\nu}$ (NC, s.)
286 (30) [21]	322 (163) [0]	416 (106) [15]	1390 (91) [84]	2103 (314) [38]	2110 (64) [122]

IRintensitäten in runden Klammern, Ramanintensitäten in eckigen Klammern

Dipolmoment : 3.6692 D

Nettoatomladungen :

N : -0.457604e

S : 0.747050e

N : -0.457327e

N : -0.463318e

C : -0.199975e

C : -0.168827e

Nullpunktsschwingungsenergie $E_{\text{vib}}^{\circ} = 10.40673$ kcal/mol

Totale Energie $E_{\text{tot}} = -638.525042556$ a.u.

Die Reaktionsenergie $\Delta_{\text{R}}E$ für die Reaktion $\text{NS}^+ + 2\text{CN}^- \rightarrow \text{NS(NC)}_2^-$ beläuft sich auf:

$$\Delta_{\text{R}}E = -638.525042556 - (-452.527661307 + 2*(-92.8241780186)) \text{ a.u.} = -0.349025212 \text{ a.u.} = -218.9 \text{ kcal/mol}$$

Im Vergleich zum NSCN ist die N-S-Bindung gestärkt und verkürzt, die S-N Bindung fällt wesentlich länger aus, NC ist leicht verkürzt. Das Molekül ist also deutlich labiler als NSCN. Der Winkel N₁SN_{3/4} ist relativ ähnlich, N₃SN₄ ist sehr klein, der Winkel SNC ist ebenfalls relativ klein.

4.6.7. Thiazylidinitril-Anion $[\text{NS}(\text{CN})_2]^-$

Tabelle 20 Berechnete Bindungslängen (Å) und –winkel :

	N-S	S-C	C-N	NSC	CSC	SCN
$[\text{NS}(\text{CN})_2]^-$	1.473	2.148	1.171	116.9°	97.2°	162.9°

Tabelle 21 Berechnete Schwingungswellenzahlen $[\text{cm}^{-1}]$:

$\tilde{\nu}_{(\text{SCN, in plane})}$	$\tilde{\nu}_{(\text{NSC, out of pl.})}$	$\tilde{\nu}_{(\text{SCN, out of pl.})}$	$\tilde{\nu}_{(\text{SCN, out of pl.})}$	$\tilde{\nu}_{(\text{SC, as})}$	$\tilde{\nu}_{(\text{CSC, in plane})}$
72 (4) [9]	97 (12) [12]	113 (12) [1]	156 (50) [3]	177 (48) [1]	189 (41) [7]
$\tilde{\nu}_{(\text{SC, s})}$	$\tilde{\nu}_{(\text{NSC, in plane})}$	$\tilde{\nu}_{(\text{NSC, out of pl.})}$	$\tilde{\nu}_{(\text{NS})}$	$\tilde{\nu}_{(\text{CN, as})}$	$\tilde{\nu}_{(\text{CN, s})}$
359 (21) [12]	378 (59) [0]	483 (81) [4]	1223 (108) [52]	2215 (3) [39]	2216 (4) [94]

IRintensitäten in runden Klammern, Ramanintensitäten in eckigen Klammern

Dipolmoment : 3.2273 D

Nettoatomladungen :

N : -0.533855e

S : 0.647436e

C : -0.048569e

C : -0.049194e

N : -0.519460e

N : -0.496360e

Nullpunktsschwingungsenergie $E_{\text{vib}}^{\circ} = 11.12208 \text{ kcal/mol}$

Totale Energie $E_{\text{tot}} = - 638.549506262 \text{ a.u.}$

Die Reaktionsenergie $\Delta_{\text{R}}E$ für die Reaktion $\text{NS}^+ + 2\text{CN}^- \rightarrow \text{NS}(\text{CN})_2^-$ beläuft sich auf:

$$\Delta_{\text{R}}E = - 638.549506262 - (- 452.527661307 + 2*(- 92.8241780186)) \text{ a.u.} = - 0.373488918 \text{ a.u.} \\ = - 234.2 \text{ kcal/mol}$$

Im Vergleich zum Thiazylnitril ist die N-S-Bindung leicht verkürzt und etwas stärker, jedoch deutlich schwächer als im Isomeren Thiazyl-diisonitril. Die S-C-Bindung ist mit 2.148 Å deutlich länger als im NSCN. Dies erklärt die instabile Bindung und die Schwierigkeit im Experiment, das Molekül zu isolieren.

Der Winkel NSC ist größer als im Thiazylnitril (stärkere π - σ -Repulsion), der Winkel SCN ist kleiner. Die Reaktionsenergie ist deutlich stärker exotherm als im $\text{NS}(\text{NC})_2^-$.

Geometrie-optimierte Werte für das $[\text{NS}(\text{CN})_2]^-$ sind Tabelle 22 zu entnehmen.

Tabelle 22 Berechnete Bindungslängen (Å) und –winkel :

	N-S	S-C	C-N	NSC	CSC	SCN
b3lyp/ 6-31G(d)	1.473	2.148	1.171	116.9°	97.2°	162.9°
b3lyp/ 6-311+G(3df)	1.451	2.150	1.160	116.0°	84.5°	161.6°

	b3lyp/6-31G(d)	b3lyp/6-311+ G(3df)
<i>Dipolmoment :</i>	3.2273 D	3.3188 D
<i>Nettoatomladungen :</i>		
	N : -0.533855e	-0.475294e
	S : 0.647436e	0.573870e
	C : -0.048569e	0.229772e
	C : -0.049194e	0.229772e
	N : -0.519460e	-0.779061e
	N : -0.496360e	-0.779061e

Totale Energie $E_{\text{tot}} = -638.701490753$ a.u.

Die NS-Bindung sowie die CN-Bindung fallen etwas kürzer aus, SC ist hingegen länger . Der Winkel NSC ist etwas kleiner, CSC fällt im Vergleich zum vorigen Ergebnis deutlich kleiner aus.

Die Kohlenstoffatome sind wesentlich elektropositiver was zu einer Abstoßung und damit einhergehender CSC-Winkelaufweitung führen könnte. Die Stickstoffatome tragen eine elektronegativere Partialladung.

4.6.8. Rhodanid-Anion SCN⁻

Tabelle 23 Berechnete Bindungslängen (Å) und –winkel :

	S-C	C-N	SCN
SCN ⁻	2.059	1.222	68.7°

Tabelle 24 Berechnete Schwingungswellenzahlen [cm⁻¹] :

$\tilde{\nu}_{(\text{SCN, bending})}$	$\tilde{\nu}_{(\text{SC})}$	$\tilde{\nu}_{(\text{CN})}$
299 (5) [8]	450 (1) [4]	1848 (16) [41]

IRintensitäten in runden Klammern, Ramanintensitäten in eckigen Klammern

Dipolmoment : 0.4517 D

Nettoatomladungen :

N : -0.425565e

C : -0.109453e

S : -0.464982e

Nullpunktsschwingungsenergie $E_{\text{vib}}^{\circ} = 3.71244$ kcal/mol

Totale Energie $E_{\text{tot}} = -490.996176604$ a.u.

Die lange C-N-Bindung mit der niedrigen Schwingungswellenzahl dürfte einer Zweifachbindung entsprechen.

4.6.9. Thiazylthiocyanat NSSCN

Tabelle 25 Berechnete Bindungslängen (Å) und –winkel :

	N-S	S-S	S-C	C-N	NSS	SSC	SCN
NSSCN	1.472	2.391	1.688	1.169	116.8°	93.0°	177.8°

Tabelle 26 Berechnete Schwingungswellenzahlen [cm^{-1}] :

$\tilde{\nu}_{(\text{NSS, out of pl.})}$	$\tilde{\nu}_{(\text{SSC, in plane})}$	$\tilde{\nu}_{(\text{SS})}$	$\tilde{\nu}_{(\text{NSS, in plane})}$	$\tilde{\nu}_{(\text{SCN, out of plane})}$
84 (11) [3]	84 (7) [8]	219 (18) [36]	328 (28) [7]	405 (3) [2]
$\tilde{\nu}_{(\text{SCN, in plane})}$	$\tilde{\nu}_{(\text{SC})}$	$\tilde{\nu}_{(\text{NS})}$	$\tilde{\nu}_{(\text{CN})}$	
441 (25) [2]	706 (0) [9]	1326 (99) [45]	2248 (25) [238]	

IRintensitäten in runden Klammern, Ramanintensitäten in eckigen Klammern

Dipolmoment : 2.4937 D

Nettoatomladungen :

N : -0.301259e

S : 0.555878e

S : 0.004548e

C : 0.112563e

N : -0.371731e

Nullpunktsschwingungsenergie $E_{\text{vib}}^{\circ} = 8.34955 \text{ kcal/mol}$

Totale Energie $E_{\text{tot}} = -943.882099492 \text{ a.u.}$

Die Reaktionsenergie $\Delta_{\text{R}}E$ für die Reaktion $\text{NS}^+ + \text{SCN}^- \rightarrow \text{NSSCN}$ beläuft sich auf:

$$\Delta_{\text{R}}E = -943.882099492 - (-452.527661307 + (-490.996176604)) \text{ a.u.} = -0.358261581 \text{ a.u.} = -224.7 \text{ kcal/mol}$$

Die NS-Bindung ist länger als im NS^+ . Vergleicht man die SS-Bindung (2.391 Å) mit der Summe der S-S-Kovalenzradien (2.08 Å), so stellt man fest dass diese Bindung sehr lang ist.²⁸

Diese labile Bindung ist verantwortlich für die experimentellen Schwierigkeiten, das Molekül zu isolieren. Die SC-Bindung wesentlich kürzer als im SCN^- , was auf eine höhere Bindungsordnung zurückzuführen ist. Der Winkel SSC ist relativ klein.

4.6.10. Thiazylisothiocyanat NSNCS

Tabelle 27 Berechnete Bindungslängen (Å) und –winkel :

	N-S	S-N	N-C	C-S	NSN	SNC	NCS
NSNCS	1.471	1.872	1.219	1.577	118.9°	126.6°	178.4°

Tabelle 28 Berechnete Schwingungswellenzahlen [cm^{-1}] :

$\tilde{\nu}_{(\text{SNC, in plane})}$	$\tilde{\nu}_{(\text{NSN, out of pl.})}$	$\tilde{\nu}_{(\text{NSN, in plane})}$	$\tilde{\nu}_{(\text{SN})}$	$\tilde{\nu}_{(\text{NCS, out of pl.})}$
75 (0) [12]	100 (11) [1]	300 (30) [32]	421 (230) [33]	494 (7) [0]
$\tilde{\nu}_{(\text{NCS, in plane})}$	$\tilde{\nu}_{(\text{CS})}$	$\tilde{\nu}_{(\text{NS})}$	$\tilde{\nu}_{(\text{NC})}$	
559 (13) [9]	930 (22) [3]	1318 (96) [34]	1961 (1273) [17]	

IRintensitäten in runden Klammern, Ramanintensitäten in eckigen Klammern

Dipolmoment : 1.6976 D

Nettoatomladungen :

N : -0.336279e

S : 0.677745e

N : -0.589168e

C : 0.278260e

S : -0.030558e

Nullpunktsschwingungsenergie $E_{\text{vib}}^{\circ} = 8.80552 \text{ kcal/mol}$

Totale Energie $E_{\text{tot}} = -943.891741262 \text{ a.u.}$

Die Reaktionsenergie $\Delta_{\text{R}}E$ für die Reaktion $\text{NS}^+ + \text{SCN}^- \rightarrow \text{NSNCS}$ beläuft sich auf:

$\Delta_{\text{R}}E = -943.891741262 - (-452.527661307 + (-490.996176604)) \text{ a.u.} = -0.367903351 \text{ a.u.} = -230.7 \text{ kcal/mol}$

Die C-S-Bindung ist kurz, der Winkel NSN ist größer als im Thiazylthiocyanat. Der Winkel SNC ist relativ klein. Die S-N-Bindung ist vergleichsweise lang (1.872 Å im Gegensatz zur Summe der Kovalenzradien 1.740 Å).²⁸ Diese schwache S-N-Bindung erklärt die Schwierigkeit, das Molekül im Experiment zu isolieren. Die Bildungsenergie ist stärker exotherm als beim Thiazylthiocyanat.

5. Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von NSCl mit HgCl_2 konnte durch die Existenz des NS^+ in Lösung Hinweise auf die Eigenschaften des NSCl als Cl-Donor gefunden werden. Bei der Reaktion entstand die bisher einzige binäre S-N-Spezies mit einer N_3 -Gruppierung. Die Ausbeuten des Experiments sind zwar gering, dennoch lässt sich das Experiment reproduzieren. Das Molekül wurde mittels Schwingungsspektroskopie charakterisiert, die erhaltenen Messwerte wurden mit einer *ab initio* Berechnung des S_2N_3^+ verglichen. Des weiteren gelang es, Einkristalle zu züchten, die mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Dabei stellte sich heraus, dass das Kation S_2N_3^+ abhängig von der Polarität des Lösungsmittels entweder mit $\text{Hg}_2\text{Cl}_6^{2-}$ oder mit dem bisher nicht bekannten $\text{Hg}_3\text{Cl}_{10}^{4-}$ als Gegenion auskristallisiert.

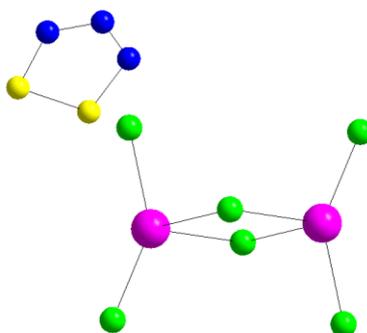


Abbildung 16 Molekülstruktur $[\text{S}_2\text{N}_3^+]_2 [\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$

Setzt man ZnCl_2 anstatt HgCl_2 ein, so scheint auch S_2N_3^+ zu entstehen (anhand des Ramanspektrums). Bei diesem Experiment stand bis zum jetzigen Zeitpunkt die Einkristallstrukturanalyse aus.

Das neu entdeckte Kation eröffnet eine Vielzahl von neuen Experimenten. Durch die Ähnlichkeit zum C_5H_5^- könnten, im Rahmen einer sich an diese Arbeit anschließende Promotion, Versuche zur Darstellung Ferrocen-ähnlicher Verbindungen unternommen werden.

Die Reaktionen von $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$ mit HgCl_2 und CuCl_2 führten zur Bildung der Anionen $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ und $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ und lieferten somit den eindeutigen Beweis für die Cl^- -Donor-Eigenschaften des Thiazylchlorids. Die Anionen kristallisierten nach wenigen Tagen mit $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ als Gegenion aus und wurden mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Die Bindungslängen und -winkel der Cl^- -Substitution durch Pseudohalogenide entstehenden Produkte wurden durch quantenmechanische Rechnungen ermittelt. Dabei wurde festgestellt, dass die S-X-Bindung sowohl in NSX als auch im $[\text{NSX}_2]^-$ sehr labil sind. Die Spezies zerfallen rasch wieder. Die dabei entstehenden Ionen $[\text{NS}^+$, SCN^- , CN^- etc.] und Radikale [z.B. NS^\cdot] ergeben die im Experiment erhaltene Vielzahl von S-N-Verbindungen.

Bei der Substitution von Cl^- durch Pseudohalogenide am $[\text{NSCl}_2]^-$ konnten nur im ^{14}N -NMR-Experiment Hinweise auf die entstehenden Spezies $[\text{NSX}_2]^-$ gefunden werden. Es konnten keine eindeutigen Produkte isoliert werden. Die Polymerisationsreaktionen konnten weder durch starkes Verdünnen noch durch die Verwendung von Kältebädern (-70°C) verhindert werden.

Auch durch die Verwendung von Abfangreagenzien ($\text{CuNO}_3 \cdot 4\text{MeCN}$, $(\text{PdCl}_2\text{PEt}_3)_2$) konnten die entstehenden $[\text{NSX}_2]^-$ nicht stabilisiert werden. Bei Einsatz von $(\text{PdCl}_2\text{PEt}_3)_2$ wurde $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ erhalten. Dennoch könnten auch hier im Rahmen einer Promotionsarbeit sicherlich wertvolle Erkenntnisse gewonnen werden.

6. Experimenteller Teil

6.1. Arbeitstechnik

Alle Arbeitsschritte wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durch geführt. Dies wurde durch Anwendung von Schlenkgefäßen gewährleistet, die vor Verwendung mit dem Heißluft in drei Arbeitsschritten ausgeheizt und anschließend mit Argon befüllt wurden. Die Edukte sowie Substanzen wurden unter Argon 4/8 der Fa. Messer, Griesheim aufbewahrt. Hydrolyseempfindliche Edukte und Substanzen wurden in einer Handschuhbox abgewogen und für die Analysen vorbereitet.

Zur Trocknung der Feststoffe wurden diese vor Verwendung in CH_2Cl_2 suspendiert bzw. gelöst, das Lösungsmittel abdestilliert. Die Feststoffe wurden anschließend mind. 1h im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

6.2. Ausgangsverbindungen und Lösemittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Verwendung frisch destilliert und unter Argon aufbewahrt.

Tabelle 29 Verwendete Lösungsmittel

LM	Reinigung	Trockenmittel
CH_2Cl_2	Destillation	P_2O_5 ,
Et_2O		Na
Hexan	Destillation	Molsieb
CH_3CN	Destillation	Molsieb

6.3. Analysemethoden

Die Charakterisierung der dargestellten Produkte erfolgte durch Raman-, Infrarot- und Kernresonanzspektroskopie sowie Röntgenbeugung am Einkristall. Die verwendeten Geräte sind in Tabelle 30 aufgeführt.

Tabelle 30

Analysemethode	Meßgerät (Bemerkungen)
Raman-Spektroskopie	Perkin Elmer Spektrum 2000R NIR FT, Nd/YAG-Laser 9394 cm^{-1} (10-750mW), Spektren normiert auf 100
IR- Spektroskopie	Nicolet 520 FT-IR
^{14}N -NMR- Spektroskopie	
Einkristallstrukturanalyse	Angaben siehe Anhang

6.4. Darstellung der Ausgangskemikalien

6.4.1. (NSCl)₃

Ansatz:

NH ₄ Cl	50 g	53.49 g/mol	935 mmol
S ₈	10 g	32.1 g/mol	311 mmol
S ₂ Cl ₂	50 mL	195.12 g/mol	1.87 mol



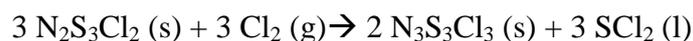
Analog zur Literatur werden in einem ausgeheizten Rundkolben, der mit einem Quarzglasrohr (Länge 50cm) und Trockenrohr (CaCl₂) versehen ist, NH₄Cl, S₈ und S₂Cl₂ vorgelegt.²⁹

Unter starkem Rühren erhitzt man die Reaktionsmischung auf 150°C. Im Verlauf der Reaktion wird die Temperatur sukzessive auf 160°C erhöht. Das Reaktionsprodukt N₂S₃Cl₂ scheidet sich in Form roter rhombischer Kristalle im Glasrohr ab. Die Reaktion wird beendet, sobald das S₂Cl₂ verdampft ist und die Reaktionsmischung „schlammig“ wird, um zu verhindern, das N₂S₃Cl₂ durch sublimierendes NH₄Cl verunreinigt wird. Die Vorlage wird durch einen ausgeheizten Dreihalskolben mit Rührfisch, das Trockenrohr durch einen Saugaufsatz ersetzt. Das Glasrohr wird evakuiert, um flüchtige Verbindungen zu entfernen, dabei fallen die Kristalle in die Vorlage.

Ausbeute: 8.11 g (42 mmol, 8.9%; Lit.: 17-25%)

Analytik: Elementaranalyse gemessen: N 14.82%, S 44.2%, Cl 35.8%

berechnet: N 14.36%, S 43.3%, Cl 36.3%



Über die roten N₂S₃Cl₂ Kristalle wird unter rühren Chlor geleitet (mit H₂SO₄ getrocknet), es entsteht eine braune Flüssigkeit. Nach ca. 15 Minuten wird die Cl₂-Zuleitung gestoppt. Um entstandenes SCl₂ zu entfernen wird das Reaktionsgefäß 15 min. evakuiert, der entstehende

Festkörper ist rot braun. Die Chlorierung wird solange wiederholt, bis sich der Festkörper bei Cl_2 – Überleitung nicht mehr verfärbt. Das Produkt ist schwefelgelb, pulvrig.

Ausbeute: 10.0 g (41 mmol, 98%; Lit.: 99%)

Analytik: Elementaranalyse gemessen: N 17.25%, S 35.98%, Cl 43.08%

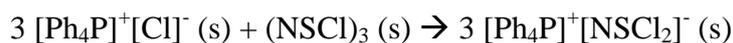
berechnet: N 17.18%, S 39.33%, Cl 43.49%

Schmelzpunkt 87°C (Lit. $85\text{-}91^\circ\text{C}$)²⁹

6.4.2. $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$

Ansatz:

$[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{Cl}]^-$	2.4 g	374.85 g/mol	6.0 mmol
$(\text{NSCl})_3$	0.5 g	244.58 g/mol	2.0mmol



Zu einer Lösung von $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{Cl}]^-$ in 20 mL CH_2Cl_2 wurde über den Zeitraum einer Stunde eine Lösung von $(\text{NSCl})_3$ in 15 mL CH_2Cl_2 zugegeben. An der Eintropfstelle ist die Lösung grün, dann nach ca. 2 min ist die Lösung orange. Nach 12h Rühren wird die Lösung über eine Glasfritte (G4) filtriert.

Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Man erhält ein gelbes, hydrolyseempfindliches Produkt.

Ausbeute: 2.7 g (5.9 mmol, 90%; Lit.: 95%)¹

Analytik:

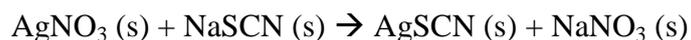
Ramanspektroskopie (300 mW, RT)[cm^{-1}]: 1339 (10, ν_s (SN)), 308 (2), 293 (2), 222 (4, ν_s (SCl_2)), 160 (3, ν_{as} (SCl_2))

^{14}N -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 153 \text{ ppm}(\text{s}, \Delta^{1/2} = 138 \text{ Hz})$

6.4.3. AgSCN

Ansatz:

AgNO ₃	1.39 g	169.87 g/mol	8.2 mmol
NaSCN	0.65 g	81.07 g/mol	8.0 mmol



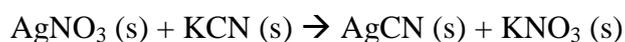
AgNO₃ wird in 20 mL H₂O gelöst. NaSCN wird über einen Zeitraum von 15 min. zugegeben. Es entsteht ein weißer Niederschlag von AgCN, die Suspension wird 2h unter Lichtausschluß gerührt und dann abfiltriert. Der Niederschlag wird mit Wasser (3x 10mL), EtOH (3x 10mL) und Diethylether (3x 10mL) gewaschen. Der weiße Niederschlag wird vor Licht geschützt im Trockenschrank (40°C) aufbewahrt.

Ausbeute: 1.12 g (6.7 mmol, 82%; Lit.: quantitativ)³⁰

6.4.4. AgCN

Ansatz

AgNO ₃	1.73 g	169.87 g/mol	10.2 mmol
KCN	0.65 g	65.12g/mol	10.0 mmol



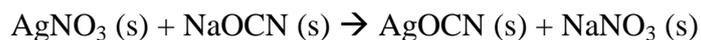
AgNO₃ wird in 20 mL H₂O gelöst. KCN werden über einen Zeitraum von 15 min. zugegeben. Es entsteht ein weißer Niederschlag von AgCN, die Suspension wird 2h unter Lichtausschluß gerührt und dann abfiltriert. Der Niederschlag wird mit Wasser (3x 10mL), EtOH (3x 10mL) und Diethylether (3x 10mL) gewaschen. Der weiße Niederschlag wird vor Licht geschützt im Trockenschrank (40°C) aufbewahrt. Das trockene Produkt ist leicht grau verfärbt.

Ausbeute: 1.0g (7.5mmol, 78%; Lit.: quantitativ)²²

6.4.5. AgOCN

Ansatz:

AgNO ₃	0.65 g	169.87 g/mol	4.0 mmol
NaOCN	0.26 g	65.0 g/mol	4.0 mmol



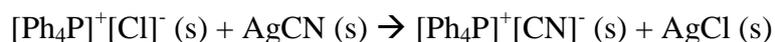
AgNO₃ werden in 10 mL H₂O gelöst, NaOCN zugegeben. Es entsteht ein weißer Niederschlag von AgOCN, die Suspension wird 15min. unter Lichtausschluß gerührt und dann abfiltriert. Der Niederschlag wird mit Wasser (3x 10mL), EtOH (3x 10mL) und Et₂O (3x 10mL) gewaschen. Der weiße Niederschlag wird vor Licht geschützt im Trockenschrank (40°C) aufbewahrt. Das trockene Produkt ist leicht grau verfärbt.

Ausbeute: 0.47 g (3.2 mmol, 79%; Lit.: quantitativ)³¹

6.4.6. [Ph₄P]⁺[CN]⁻

Ansatz:

[Ph ₄ P] ⁺ [Cl] ⁻	527 mg	374.85 g/mol	1.4 mmol
AgCN	187 mg	133.89 g/mol	1.4 mmol



In einem Schlenkkolben werden [Ph₄P]⁺[Cl]⁻ in 15 mL CH₂Cl₂ unter rühren gelöst. Zugabe von AgCN unter rühren, es fällt sofort ein weißer Niederschlag von AgCl, der sich im Licht schnell schwarz färbt. Nach 30 min. wird über eine Glasfritte (G4) filtriert.

Das LM wird unter vermindertem Druck bei RT abdestilliert. Man erhält ein helles Pulver.

Ausbeute: 510 mg (1.39 mmol, 99%)

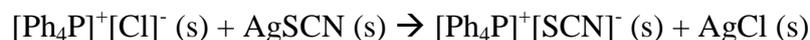
Analytik:

Raman (300 mW, RT)[cm⁻¹] : 2127(18), 2059(11), 1481(10), 1438(11), 1313(10)

6.4.7. $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{SCN}]^-$

Ansatz:

$[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{Cl}]^-$	507 mg	374.85 g/mol	1.35 mmol
AgSCN	224 mg	165.95 g/mol	1.35 mmol



In einem Schlenkkolben werden Ph_4PCl in 15 mL CH_2Cl_2 unter rühren gelöst. Zugabe von AgSCN unter rühren, es fällt sofort ein weißer Niederschlag von AgCl, der sich im Licht schnell schwarz färbt. Nach 30 min. wird über eine Glasfritte (G3) filtriert.

Das LM wird unter vermindertem Druck bei RT abdestilliert. Man erhält ein helles, schuppiges Produkt.

Ausbeute: 529 mg (1.3 mmol, 98%)

Analytik: Raman (300 mW, RT)[cm^{-1}]: 2057(29), 1108(9), 739(18), 295(15), 264(27), 251(26), 121(69), 96(54)

6.4.8. $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{OCN}]^-$

Ansatz:

$[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{Cl}]^-$	225 mg	374.85 g/mol	0.6 mmol
AgOCN	90 mg	149.88 g/mol	0.6 mmol



In einem Schlenkkolben werden $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{Cl}]^-$ in 15mL CH_2Cl_2 gelöst und langsam mit frisch zubereitetem Silberisocyanat versetzt. Es bildet sich ein rötlicher Niederschlag von AgCl der nach 30min rühren bei Raumtemperatur über eine A4-Fritte abgetrennt wird. Die klare Lösung wird im Hochvakuum bis zur Trockene eingengt. Es bleibt ein farbloser Feststoff zurück, der mittels Ramanspektroskopie charakterisiert wird.

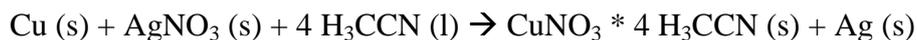
Ausbeute: 224 mg (0.6 mmol; 98%)

Analytik: Raman (300 mW, RT)[cm^{-1}]: 2207(5), 1486(4), 1439(6), 1331(15), 754(4), 729(7), 452(4), 295(11), 251(32), 101(58)

6.4.9. $\text{CuNO}_3 \cdot 4\text{MeCN}$

Ansatz:

Cu	1.2 g	63.55 g/mol	18 mmol
AgNO ₃	1.4 g	168.87 g/mol	8.2 mmol



In einem 50mL Schlenkkolben werden Cu-Pulver in 50mL Acetonitril suspendiert. Zu dieser Mischung gibt man unter Rühren und Eisbadkühlung langsam festes AgNO₃ wobei sich vorübergehend eine grünblaue Färbung bildet.

Unter Rühren erhitzt man im Rückfluss 30min auf 100°C und trennt die heiße Lösung über eine G3-Fritte vom Niederschlag aus Kupfer und entstandenem Silber ab.

Bereits beim Erkalten bilden sich farblose Kristalle, die im Vakuum vom Lösemittel befreit werden. Das farblose Produkt ist hydrolyseempfindlich.

Ausbeute : 1.88 g (6.5 mmol, 79%)

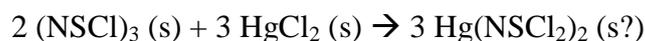
Raman (300 mW, RT)[cm⁻¹]: 3327(6), 3232(6), 3169(6), 2987(15), 2931(45), 2538(7), 2303(23), 2273(100), 1379(13), 1041(40), 940(28), 395(23), 229(12), 118(16)

6.5. Untersuchte Reaktionen

6.5.1. Darstellung von $\text{Hg}(\text{NSCl}_2)_2$

Ansatz:

HgCl_2	419 mg	271.5 g/mol	1.5 mmol
$(\text{NSCl})_3$	252 mg	244.58 g/mol	1.0 mmol



In 10mL CH_2Cl_2 wird $(\text{NSCl})_3$ gelöst und unter rühren zu HgCl_2 gegeben. Die blass gelbe Lösung ist nach einer 1h leicht trüb. Nach 15h hat sich ein leuchtend orange Niederschlag gebildet. Die Suspension wird filtriert (Glasfritte G4). Von der klaren gelben Lösung wird ein ^{14}N -NMR gemessen, anschließend wird mit Hexan überschichtet und zur Kristallisation stehen gelassen wird.

Der unlösliche Niederschlag wird im IR vermessen, die Signale lassen den Rückschluss zu, dass hier unterschiedliche S-N-Verbindungen sowie Hg-Verbindungen enthalten sind. Eine weitere Charakterisierung war nicht möglich.

Nach mehreren Tagen befinden sich in der Lösung gelbe Kristallnadeln, die mit Hilfe der Ramanspektroskopie vermessen werden. Außerdem wird eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt. Es handelt sich nicht um das gewünschte Produkt $\text{Hg}(\text{NSCl}_2)_2$, sondern um $[\text{S}_2\text{N}_3]^+_4[\text{Hg}_3\text{Cl}_{10}]^{4-}$.

Trennt man die überstehende Lösung ab (unter Argon), so dunkeln die Kristalle nach. Lässt man die Lösung länger stehen, so entstehen rot braune Kristalle, die mittels Ramanspektroskopie charakterisiert werden. Es handelt sich um $[\text{N}_3\text{S}_4]^+\text{Cl}^-$.

Ausbeute:

$[\text{S}_2\text{N}_3]^+[\text{Hg}_3\text{Cl}_{10}]^{4-}$ 69 mg ($5 \cdot 10^{-2}$ mmol; 1380.90 g/mol; 10%)

$[\text{N}_3\text{S}_4]^+\text{Cl}^-$ 41 mg (0.2 mmol; 205.5 g/mol; 20%)

Analytik:

^{14}N -NMR: $\delta[\text{ppm}] = 314(\text{NSCl}), 202(\text{SN}^+), -259(\text{NSCl})_3$

$[\text{S}_2\text{N}_3]^+[\text{Hg}_3\text{Cl}_{10}]^{4-}$ Raman (500 mW, RT)[cm^{-1}] 1180 (0.1, ν_a (NNN)), 859 (9, $\delta_{\text{in-plane}}$ (NNN)), 815/812 (2, ν_s (SN)), 516 (10, $\delta_{\text{in-plane}}$ (S_2N_3^+)), 433 (1, ν (SS)); $\text{Hg}_3\text{Cl}_{10}^{4-}$: 377(3, br); 337(4), 320(1), 194(4), 181(3), 157(2), 132(2), 130(2)

IR (KBr plates)[cm^{-1}] 1238 (s, br, ν_s (NNN)), 846 (9, $\delta_{\text{in-plane}}$ (NNN)), 812 (s, br, ν_s (SN)), 801 (vs, br, ν_a (SN)), 570 (m, br, $\delta_{\text{in-plane}}$ (S_2N_3^+)).

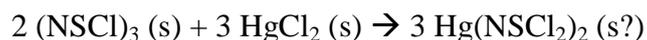
$[\text{N}_3\text{S}_4]^+\text{Cl}^-$ Raman(300mW, RT)[cm^{-1}]: 1172(16), 1003(15), 605(37), 566(47), 448(100), 250(76), 209(61), 149(21), 109(49)

Kristallstrukturanalyse: $\text{Hg}_3\text{Cl}_{10}\text{N}_{12}\text{S}_8$, $M = 1380.91$, Kristallgröße: $0.46 \times 0.05 \times 0.04$ mm, gelbe Nadel, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 8.889(10)$, $b = 9.5688(10)$, $c = 17.1702(2)$ Å, $\beta = 95.340(13)$, $V = 1454.09(3)$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{ber.}} = 3.169$ m⁻³, $\mu = 17.397$ mm⁻¹, $F(000) = 1244$. Stoe IPDS Flächenzähler, Mo- K_α , $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 200(3)$ K, 2θ Bereich = 2.38 to 27.49° in $-11 \leq h \leq 11$, $-12 \leq k \leq 12$, $-22 \leq l \leq 22$, registrierte Reflexe: 15465, unabhängige Reflexe: 3337 ($R_{\text{int}} = 0.0324$), beobachtete Reflexe: 3014 ($F > 4\sigma(F)$). Strukturlösungsprogramm: SHELXS-97 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, Deutschland, 1997), direkte Methoden, endgültige R Indices [$F > 4\sigma(F)$]: $R1 = 0.0370$, $wR2 = 0.0937$ (gesamte Daten), GOF on $F^2 = 1.269$, größte Differenz peak/hole: $3.583, -1.508$ e Å⁻³, verwendetes Programm: SHELXL-97 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, Deutschland, 1997).

6.5.2. (NSCl)₃ mit HgCl₂ (2:3, ohne Hexan)

Ansatz:

HgCl ₂	412 mg	271.5 g/mol	1.5 mmol
(NSCl) ₃	248 mg	244.58 g/mol	1.0 mmol



In 10mL CH₂Cl₂ wird (NSCl)₃ gelöst und unter rühren zu HgCl₂ gegeben. Die blass gelbe Lösung ist nach einer 1h leicht trüb. Nach 15h hat sich ein leuchtend orange Niederschlag gebildet. Die Suspension wird filtriert (Glasfritte G4). Die klare gelbe Lösung wird zur Kristallisation ruhig stehen gelassen.

Der unlösliche Niederschlag wird im IR vermessen, die Signale lassen den Rückschluss zu, dass hier unterschiedliche S-N-Verbindungen sowie Hg-Verbindungen (Reste von HgCl₂) enthalten sind. Eine weitere Charakterisierung ist nicht möglich.

Nach mehreren Tagen befinden sich in der Lösung gelbe Kristallnadeln, die mit Hilfe der Ramanspektroskopie vermessen werden. Außerdem wird eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt.

Im Unterschied zu allen anderen Umsetzungen verfärbt sich die Lösung auch nach mehreren Wochen nicht!

Ausbeute:

[S₂N₃]⁺₂[Hg₂Cl₆]²⁻ 87 mg (0.1 mmol; 826.20 g/mol; 14%)

Analytik:

Raman (400 mW, RT)[cm⁻¹] 1180 (0.1, ν_a (NNN)), 859 (9, δ_{in-plane} (NNN)), 815/812 (2, ν_s (SN)), 516 (10, δ_{in-plane} (S₂N₃⁺)), 433 (1, ν (SS)); Hg₂Cl₆²⁻: 381(0.5, br); 286(2,br), 142(3, br), 120(2)

Kristallstrukturanalyse: $\text{Hg}_2\text{Cl}_6\text{N}_6\text{S}_4$, $M = 826.2$, Kristallgröße: $0.20 \times 0.04 \times 0.04$ mm, gelbe Nadel, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 6.0086(1)$, $b = 8.2445(2)$, $c = 9.2830(2)$ Å, $\alpha = 105.0320(11)^\circ$, $\beta = 99.2003(11)^\circ$, $\gamma = 106.4211(14)^\circ$, $V = 412.289(15)$ Å³, $Z = 1$, $d_{\text{ber.}} = 3.32766(12)$ Mg · m⁻³, $\mu = 20.062$ mm⁻¹, $F(000) = 368$. Nonius Kappa CCD, Mo- K_α , $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 200(3)$, θ Bereich = 2.55 to 27.49° in $-7 \leq h \leq 7$, $-10 \leq k \leq 10$, $-12 \leq l \leq 12$, registrierte Reflexe: 7569, unabhängige Reflexe: 1881 ($R_{\text{int}} = 0.0581$), beobachtete Reflexe: 177 ($F > 4\sigma(F)$). Strukturaufklärungssoftware: SIR97 (G. Cascarano, *Acta Crystallogr., Sect A*, **1996**, C79) direkte Methoden, endgültige R Indices [$F > 4\sigma(F)$]: $R1 = 0.0330$, $wR2 = 0.0836$ (gesamte Daten), GOF on $F^2 = 1.073$, größte Differenz peak/hole: $1.957, -1.979$ e Å⁻³,

6.5.3. Darstellung von $[\text{S}_2\text{N}_3]^+_4[\text{Hg}_3\text{Cl}_{10}]^{4-}$

Diese Reaktion diente einzig als Experiment um die Ausbeute des unter 6.5.1 entstandenen S_2N_3^+ -Kations zu erhöhen.¹⁰

Ansatz:

HgCl_2	300 mg	271.5 g/mol	1.1 mmol
$(\text{NSCl})_3$	360 mg	244.58 g/mol	1.47 mmol



$(\text{NSCl})_3$ wird in 15mL CH_2Cl_2 gelöst und unter rühren schnell zu trockenem HgCl_2 getropft. Die entstehende Lösung ist schmutzig gelb und leicht trüb. Nach 2h ist ein orange Niederschlag entstanden. Nach 15h wird der Niederschlag abgetrennt (Glasfritte G4).

Der unlösliche Niederschlag wird im IR vermessen, die Signale lassen den Rückschluss zu, dass hier neben Resten von HgCl_2 unterschiedliche S-N-Verbindungen sowie Hg-Verbindungen enthalten sind. Eine weitere Charakterisierung war nicht möglich.

Die klare gelbe Lösung wird mit Hexan versetzt, nach einigen Tagen kristallisieren gelbe Nadeln aus. Die Nadeln werden mit Hilfe der Ramanspektroskopie sowie der Röntgenstrukturanalyse vermessen. Es handelt sich um die gewünschte Verbindung.

Lässt man die Lösung länger stehen, so wird diese langsam dunkler. Es kristallisieren rot braune Kristalle, es handelt sich auch hier um $[\text{N}_3\text{S}_4]^+\text{Cl}^-$ (anhand Raman).

Ausbeute:

$[\text{S}_2\text{N}_3]^+{}_4[\text{Hg}_3\text{Cl}_{10}]^{4-}$ 345 mg ($2.5 \cdot 10^{-1}$ mmol; 1380.90 g/mol; 17%)

$[\text{N}_3\text{S}_4]^+\text{Cl}^-$ 25 mg (0.12 mmol; 205.5 g/mol; 8.3%)

Analytik:

$[\text{S}_2\text{N}_3]^+{}_4[\text{Hg}_3\text{Cl}_{10}]^{4-}$ Raman (500 mW, RT) [cm^{-1}] 1180 cm^{-1} (0.1, ν_a (NNN)), 859 (9, $\delta_{\text{in-plane}}$ (NNN)), 815/812 (2, ν_s (SN)), 516 (10, $\delta_{\text{in-plane}}$ (S_2N_3^+)), 433 (1, ν (SS)); $\text{Hg}_3\text{Cl}_{10}^{4-}$: 377(3, br); 337(4), 320(1), 194(4), 181(3), 157(2), 132(2), 130(2)

IR (KBr plates) [cm^{-1}] 1238 (s, br, ν_s (NNN)), 846 (9, $\delta_{\text{in-plane}}$ (NNN)), 812 (s, br, ν_s (SN)), 801 (vs, br, ν_a (SN)), 570 (m, br, $\delta_{\text{in-plane}}$ (S_2N_3^+)).

Kristallstrukturanalyse: $\text{Hg}_3\text{Cl}_{10}\text{N}_{12}\text{S}_8$, $M = 1380.91$, Kristallgröße: 1.00 x 0.10 x 0.01 mm mm, oranges Prisma, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 8.889(10)$, $b = 9.5688(10)$, $c = 17.1702(2)$ Å, $\beta = 95.340(13)$, $V = 1454.09(3)$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{ber.}} = 3.169$ Mg · m⁻³, $\mu = 17.397$ mm⁻¹, $F(000) = 1244$. Stoe IPDS Flächenzähler, Mo- K_α , $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 200(3)$ K, 2θ Bereich = 4.78 to 44.92° in $-9 \leq h \leq 9$, $-10 \leq k \leq 7$, $-18 \leq l \leq 18$, registrierte Reflexe: 5761, unabhängige Reflexe: 1738 ($R_{\text{int}} = 0.0324$), beobachtete Reflexe: 1626 ($F > 4\sigma(F)$). Strukturlösungsprogramm: SHELXS-97 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, Deutschland, 1997), direkte Methoden, endgültige R Indices [$F > 4\sigma(F)$] $R1 = 0.0398$, $wR2 = 0.0940$ (gesamte Daten), GOF on $F^2 = 1.079$, größte Differenz peak/hole: 2.165, -2.562 e Å⁻³, verwendetes Programm: SHELXL-97 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, Deutschland, 1997).

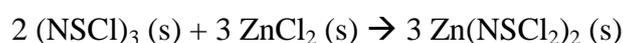
$[\text{N}_3\text{S}_4]^+\text{Cl}^-$ Raman(300mW, RT)[cm^{-1}] = 1172(16), 1003(15), 605(37), 566(47), 446(100), 249 (78), 208(60), 149(21), 109(49)

6.5.4. (NSCl)₃ und ZnCl₂ (2:3)

Nach der Entstehung des S₂N₃⁺-Kations lag es nahe, die Umsetzungen mit den Elementen der selben Gruppe, Zn und Cd, zu untersuchen. Sollte das gewünschte Kation nicht entstehen, würde diese Umsetzung evtl. zur Bildung von Zn(NSCl₂)₂ führen.

Ansatz:

ZnCl ₂	418 mg	136.30 g/mol	3.1 mmol
(NSCl) ₃	500 mg	244.58 g/mol	2.0 mmol



In 20mL CH₂Cl₂ werden (NSCl)₃ gelöst. Die gelbe Lösung wird zu ZnCl₂ getropft. Nach 4h rühren ist die Lösung orange.

Nach weiteren 10h rühren ist ein leuchtend orange farbiger Niederschlag entstanden. Die überstehende Lösung ist gelb. Der Niederschlag wird durch Filtration abgetrennt (Glasfritte G4). Von der Lösung wird ein ¹⁴N-NMR angefertigt. Zur klaren gelben Lösung werden 3mL n-Hexan gegeben, was zur Farbintensivierung führt. Die Lösung wird immer dunkler, nach 4d sind rot braune Kristalle zu erkennen.

Der Zn-haltige orange Niederschlag konnte weder mit IR, Raman oder Elementaranalyse charakterisiert werden.

Von den Kristallen wurde ein Ramanspektrum aufgenommen sowie eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt. Analog zu 6.5.1 und 6.5.3 handelt es sich hierbei um [N₃S₄]⁺Cl⁻.

Ausbeute:

[N₃S₄]⁺Cl⁻ 115 mg (0.55 mmol; 205.5 g/mol; 28%)

Analytik:

[N₃S₄]⁺Cl⁻ Raman(400mW, RT)[cm⁻¹]: 1171(26), 1003(25), 606(44), 566(53), 445(104), 248(84), 208(65), 149(21), 111(38)

6.5.5. (NSCl)₃ und ZnCl₂ (4:3)

Ansatz:

ZnCl ₂	418 mg	136.30 g/mol	3.1 mmol
(NSCl) ₃	1.0 g	244.58 g/mol	4.1 mmol



In 20mL CH₂Cl₂ werden (NSCl)₃ gelöst. Die gelbe Lösung wird zu ZnCl₂ getropft. Nach 4h rühren ist die Lösung orange.

Nach weiteren 10h rühren ist ein leuchtend orange farbiger Niederschlag entstanden. Die überstehende Lösung ist gelb. Die Lösung wird weitere 72h gerührt und anschließend ruhig stehen gelassen. Nach einigen Tagen sind farblose Kristallnadeln entstanden. Diese werden mittels Ramanspektroskopie vermessen. Das erhaltene Spektrum weist zwar ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis auf, dennoch lassen die Signale bei (869 und 514cm⁻¹) den Rückschluss zu, dass es sich auch hier um das N₃S₂⁺-Kation handelt. Die Kristalle werden röntgenographisch untersucht.

Der Zn-haltige rot orange Niederschlag konnte nicht weiter charakterisiert werden.

Ausbeute:



Analytik:

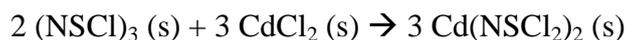


Kristallstrukturanalyse: stand zum Abschluss dieser Arbeit noch nicht fest

6.5.6. (NSCl)₃ und CdCl₂ (2:3)

Ansatz:

CdCl ₂	562 mg	183.32 g/mol	3.1 mmol
(NSCl) ₃	500 mg	244.58 g/mol	2.0 mmol



In 20mL CH₂Cl₂ werden (NSCl)₃ gelöst. Die gelbe Lösung wird zu CdCl₂ getropft. Nach 5min rühren ist die Lösung grünlich, was auf das Gleichgewicht (NSCl)₃ (gelb)/3NSCl (grün). Nach 14h rühren ist ein grüner Niederschlag entstanden, die überstehende Lösung ist gelbbraun. Von der Lösung wird ein ¹⁴N-NMR angefertigt. Der Niederschlag wird abfiltriert (Glasfritte G4). Zur klaren Lösung werden 3mL n-Hexan gegeben, die Lösung verfärbt sich rot-braun. Die Lösung wird immer dunkler, nach 4d sind rot-braune Kristalle zu erkennen. Der Cd-haltige grau grüne Niederschlag konnte weder mit IR, Raman oder Elementaranalyse charakterisiert werden.

Von den Kristallen wurde ein Ramanspektrum angefertigt. Analog zu 6.5.1 und 6.5.4 bis 6.5.5 handelt es sich hierbei um [N₃S₄⁺]Cl⁻.

Ausbeute:

[N₃S₄⁺]Cl⁻ 127 mg (0.6 mmol; 205.5 g/mol; 31%)

Analytik:

[N₃S₄⁺]Cl⁻ Raman(300mW, RT)[cm⁻¹]: 1172(16), 1003(15), 605(37), 566(47), 446(100), 249(78), 208(60), 149(21), 109(49)

6.5.7. (NSCl)₃ und CdCl₂ (4:3)

Ansatz:

CdCl ₂	564 mg	183.32 g/mol	3.1 mmol
(NSCl) ₃	1.0 g	244.58 g/mol	4.0 mmol



In 20mL CH₂Cl₂ werden (NSCl)₃ gelöst. Die gelbe Lösung wird zu CdCl₂ getropft. Nach 5min rühren ist die Lösung grünlich.

Nach 14h rühren ist ein grüner Niederschlag entstanden, die überstehende Lösung ist gelb braun. Von der Lösung wird ein ¹⁴N-NMR angefertigt. Der Niederschlag wird abfiltriert (Glasfritte G4). Zur klaren Lösung werden 3mL n-Hexan gegeben, die Lösung verfärbt sich rot braun. Die Lösung wird immer dunkler, nach 4d sind rot braune Kristalle zu erkennen.

Wie zuvor unter konnte der Niederschlag nicht identifiziert werden. Von den Kristallen wurde ein Ramanspektrum angefertigt.

Ausbeute:

[N₃S₄]⁺Cl⁻ 140 mg (0.7 mmol; 205.5g/mol; 34%)

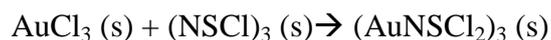
Analytik:

[N₃S₄]⁺Cl⁻ Raman(300mW, RT)[cm⁻¹]: 1172(16), 1004(14), 606(37), 567(47), 447(102), 249(71), 209(58), 149(21), 111(30)

6.5.8. (NSCl)₃ und AuCl₃

Ansatz:

AuCl ₃	100 mg	303.36 g/mol	0.33 mmol
(NSCl) ₃	500 mg	244.58 g/mol	0.33 mmol



Eine AuCl₃ Suspension (in 3mL CH₂Cl₂) wird zu einer (NSCl)₃ Lösung (in 6mL CH₂Cl₂) getropft. An der Zutropfstelle färbt sich die Lösung kurzzeitig dunkel, ist aber nach ein paar Minuten wieder klar gelb. Ein dunkelbrauner Niederschlag, der sich zwischenzeitlich gebildet hatte, löst sich wieder.

Nach 3d rühren wird die Lösung filtriert (Glasfritte G4). Von der Lösung wird ein ¹⁴N-NMR angefertigt. Die klare gelb orange Lösung wird mit Hexan überschichtet, um die Kristallisation zu erleichtern. Der gelb orange Niederschlag, der AuCl₃ zu enthalten scheint, lässt sich wie zuvor schon bei den Reaktionen von Zn und Cd nicht charakterisieren.

Nach 3d sind rot braune Kristalle zu erkennen, die mittels Ramanspektroskopie untersucht wurden.

Ausbeute:

[N₃S₄]⁺Cl⁻ 16 mg (8*10⁻² mmol; 205.5 g/mol; 24%)

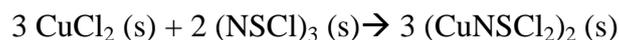
Analytik:

[N₃S₄]⁺Cl⁻ Raman(450mW, RT)[cm⁻¹]: 1171(16), 1004(15), 606(37), 565(47), 446(100), 249(78), 207(59), 149(21), 109(49)

6.5.9. (NSCl)₃ und CuCl₂

Ansatz:

CuCl ₂	165 mg	134.45 g/mol	1.23 mmol
(NSCl) ₃	400 mg	244.58 g/mol	1.64 mmol



Zu CuCl₂ wird eine (NSCl)₃ – Lösung (in 20mL CH₂Cl₂) getropft. Das CuCl₂ ist unlöslich im CH₂Cl₂, die überstehende Lösung ist gelb. Nach 3d rühren ist wird ein ¹⁴N-NMR aufgenommen und die Suspension über eine Glasfritte (G4) filtriert. Die erhaltene gelbe Lösung wird mit Hexan überschichtet. Die Lösung wird dunkler, nach einigen Tagen befinden sich rot braune Kristalle am Boden des Reaktionsgefäßes. Diese werden mittels Ramanspektroskopie charakterisiert.

Ausbeute:

[N₃S₄]⁺Cl⁻ 64 mg (0.3 mmol; 205.5 g/mol; 19%)

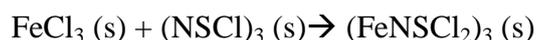
Analytik:

[N₃S₄]⁺Cl⁻ Raman(300mW, RT)[cm⁻¹]: 1172(16), 1003(15), 605(37), 566(47), 446(100), 249(78), 208(60), 149(21), 109(49)

6.5.10. (NSCl)₃ und FeCl₃

Ansatz:

FeCl ₃	265 mg	162.21 g/mol	1.6 mmol
(NSCl) ₃	400 mg	244.58 g/mol	1.6 mmol



Zu einer FeCl₃/CH₂Cl₂ – Suspension wird eine Lösung von (NSCl)₃ in CH₂Cl₂ getropft. Die rote Lösung wird über Nacht (14h) gerührt. Die Suspension wird über eine Glasfritte (G4) filtriert. Die klare orange Lösung wird mit Hexan überschichtet, was zu einer Verdunklung der Farbe führt. Der anthrazitfarbene Niederschlag besteht aus nicht umgesetztem FeCl₃.

Nach einigen Tagen kristallisieren hell gelbe Prismen aus, die mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

Es handelt sich um die bekannte Verbindung [S₄N₃]⁺[FeCl₄]⁻.³²

Ausbeute:

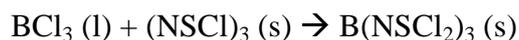
Analytik:

Kristallstrukturanalyse: FeCl₄S₄N₃, M = 367.92, Kristallgröße: 0.30 x 0.28 x 0.12 mm, gelbes Prisma, monoklin, Raumgruppe *P*2₁/m, *a* = 13.28230(10) *b* = 19.32390(10), *c* = 20.4663(2) Å, β = 92.5638(2)°, *V* = 5247.74(7) Å³, *Z* = 4, *d*_{ber.} = 1.5947 Mg · m⁻³, μ = 3.537 mm⁻¹, *F*(000) = 2488. Stoe IPDS Flächenzähler, Mo-*K*_α, λ = 0.71073 Å, T = 200(3) K, 2θ Bereich = 3.38 to 54.92° in -7 ≤ *h* ≤ 8, -18 ≤ *k* ≤ 18, -15 ≤ *l* ≤ 15, registrierte Reflexe: 18205, unabhängige Reflexe: 2589 (*R*_{int} = 0.0508), beobachtete Reflexe: 2198 (*F* > 4σ(*F*)). Strukturlösungsprogramm: SHELXS-97 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, Deutschland, 1997), direkte Methoden, endgültige *R* Indices [*F* > 4σ(*F*) *R*1 = 0.0360, w*R*2 = 0.0865 (gesamte Daten), GOF on *F*² = 1.079, größte Differenz peak/hole: 0.709, -0.663 e Å⁻³, verwendetes Programm: SHELXL-97 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, Deutschland, 1997).

6.5.11. (NSCl)₃ und BCl₃

Ansatz:

BCl ₃	59 mg	117.17 g/mol	0.5 mmol
(NSCl) ₃	112 mg	244.58 g/mol	0.5 mmol



N₃S₃Cl₃ wird in 5mL CH₂Cl₂ gelöst. Die gelbe Lösung wird auf 0°C gekühlt und über eine Spritze werden 0,5mL BCl₃ – Lösung (1,0molar in Hexan) langsam unter rühren zugetropft. Die Lösung verfärbt sich innerhalb von 15min. von gelb zu orange.

Nach 15h rühren hat sich ein dunkler Niederschlag gebildet, die Lösung ist dunkelrot. Das Reaktionsgemisch wird über eine Glasfritte (G4) filtriert. Die erhaltene rot-braune klare Flüssigkeit wird im ¹⁴N-NMR vermessen und dann zur Kristallisation gestellt. Nach vier Tagen hat sich ein dunkler Niederschlag gebildet, erneut wird über eine Glasfritte (G4) filtriert. Der polymere Niederschlag lässt sich weder mittels Raman- noch über IR-Spektroskopie vermessen.

Auch bei längerem stehen fällt aus der Lösung nur polymerer Niederschlag. Das ¹⁴N-NMR der Lösung lässt auf SN-Verbindungen, wahrscheinlich NS₂Cl₂⁺ neben SNS⁺ und NS⁺, schließen.^{8,33}

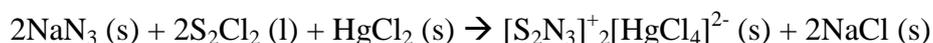
$$^{14}\text{N-NMR } \delta (\text{ppm}) = 202(\text{NS}^+), 19(\text{NS}_2\text{Cl}_2^+), -90(\text{SNS}^+)$$

6.5.12. NaN₃ und S₂Cl₂

Es sollte untersucht werden, ob es möglich ist, das N₃S₂⁺-Kation direkt aus N₃⁻ und S₂²⁺ darzustellen.

Ansatz:

NaN ₃	808 mg	65.01 g/mol	12.4 mmol
HgCl ₂	1.69 g	271.50 g/mol	6.2 mmol
S ₂ Cl ₂	1 mL	135.04 g/mol	12.4 mmol



NaN₃ und HgCl₂ werden in einem Schlenkkolben vorgelegt und eine Stunde im Vakuum getrocknet. Beide Salze werden in 5mL CH₂Cl₂ suspendiert, S₂Cl₂ wird mit einer Spitze zur Suspension gegeben. Das Reaktionsgemisch färbt sich braun gelb.

Nach 14h Rühren ist die Suspension braun grau. Das Gemisch wird über eine Glasfritte (G4) filtriert. Der graue Niederschlag wird mit solange mit CH₂Cl₂ gespült, bis das LM farblos ist. Die erhaltene klare gelbe Lösung wird mit Hexan versetzt und zur Kristallisation gestellt.

Der Niederschlag wird unter vermindertem Druck getrocknet, um Lösungsmittelreste zu entfernen. Anschließend wird ein Ramanspektrum angefertigt.

Ausbeute:

Bis dato noch keine Reaktionsprodukte.

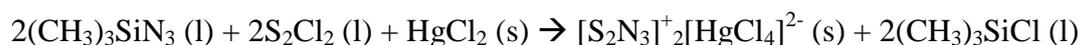
Analytik:

Grauer Niederschlag (HgCl₂, verunreinigt) Raman(100mW, RT)[cm⁻¹]: 381(23), 313(100), 121(19)

6.5.13. (CH₃)₃SiN₃ und S₂Cl₂

Ansatz:

(CH ₃) ₃ SiN ₃	1.6 mL	115.21 g/mol	12.4 mmol
HgCl ₂	1.69 g	271.50 g/mol	6.2 mmol
S ₂ Cl ₂	1 mL	135.04 g/mol	12.4 mmol



HgCl₂ wird in CH₂Cl₂ suspendiert. Unter rühren wird S₂Cl₂ zugetropft. Die Lösung färbt sich gelb. Nach 30min lebhaften rührens wird (CH₃)₃SiN₃ über eine Spritze zugegeben. Es tritt eine Farbintensivierung ein. Nach 2d ist keine merkliche Farbänderung erkennbar, dennoch befinden sich neben rot braunen Kristallen gelbe ölige Tröpfchen im weißen Niederschlag.

Das Öl wird vorsichtig abpipetiert und mittels Ramanspektroskopie identifiziert. Es handelt sich um nicht umgesetztes S₂Cl₂. Auch die rot braunen Kristalle sowie der weiße Niederschlag werden im Ramanspektrometer vermessen. Bei dem weißen Niederschlag handelt es sich um HgCl₂ (leicht verunreinigt); das Spektrum der roten Kristalle entspricht dem bekannten des S₄N₃⁺, obwohl schwächere Signale aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses nicht eindeutig zu erkennen sind.

Analytik:

Gelbes Öl(S₂Cl₂) Raman(100mW, RT)[cm⁻¹]: 1448(12) 540(23) 447(93), 240(49), 208(100), 109(38)

Weißer Niederschlag (HgCl₂) Raman(100mW, RT)[cm⁻¹]: 459(23), 314(100), 126(19)

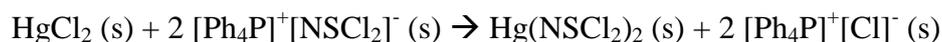
Rot braune Kristalle (S₄N₃⁺) Raman(450mW, RT)[cm⁻¹] 609(33), 568(49), 449(100), 251 (68), 209(55), 110(38)

6.5.14. $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$ und HgCl_2

Mit diesem Experiment sollten die Cl^- -Donor Eigenschaften des NSCl_2^- -Anions untersucht werden. Dazu wurde $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$ mit Metallhalogeniden umgesetzt.

Ansatz:

$[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$	582 mg	456.38 g/mol	1.3 mmol
HgCl_2	173 mg	271.5 g/mol	0.6 mmol



$[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$ wird in 20mL CH_2Cl_2 gelöst, in dieser Lösung wird HgCl_2 suspendiert. Nach 15h rühren wird die hell gelbe Lösung filtriert (Glasfritte G4), der leicht gelbliche Niederschlag wird solange mit CH_2Cl_2 gewaschen, bis das LM farblos ist. Vom Niederschlag wird ein Ramanspektrum angefertigt, es handelt sich um nicht umgesetztes HgCl_2 .

Das CH_2Cl_2 wird aus der gelben Lösung abdestilliert. Es verbleibt ein wachsartiger, orange Rückstand. Das Ramanspektrum deutet auf ein Produktgemisch hin ($[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$ und andere Produkte). Der Rückstand wird in CH_2Cl_2 aufgenommen, man erhält eine klare, gelbe Lösung, die mit Hexan versetzt wird.

Nach einigen Stunden fallen farblose Kristalle aus. Die Lösung wird abdekantiert und aufbewahrt. Die farblosen Kristalle werden vermessen. Die Lösung wird eingeeengt, nach einigen Tagen erhält man erneut farblose Kristalle, die mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

Ausbeute: $[\text{Ph}_4\text{P}]_2^+[\text{HgCl}_4]^{2-}$ 120 mg (0.18 mmol, 30%)

Analytik:

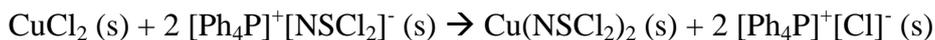
Weißer Niederschlag (HgCl_2 Raman(100mW, RT)[cm^{-1}]: 382(3), 314(100), 127(20)

Kristallstrukturanalyse: $[\text{Ph}_4\text{P}]_2^+[\text{HgCl}_4]^{2-}$, M= 1259.93, Kristallgröße 0.42 x 0.30 x 0.28 mm^3 , farbloser Quader, monoklin, Raumgruppe P1 21/m, a = 13.28230(10) Å, b = 19.32390(10) Å, c = 20.4663(2) Å, $\beta = 92.5638(2)^\circ$, V = 5247.74(7) Å³, Z = 4, $d_{\text{ber.}} = 1.5947 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 3.537 \text{ mm}^{-1}$, F(000) = 2488. KappaCCD, Mo-K α $\lambda = 0.71073$ Å, T = 200(2) K, 2 θ Bereich = 1.45 bis 23.99° in $-15 \leq h \leq 15$, $-22 \leq k \leq 21$, $-23 \leq l \leq 23$, registrierte Reflexe : 8235, unabhängige Reflexe: 7084 ($R_{\text{int}} = 0.0508$), beobachtete Reflexe 4144 ($F > 4\sigma(F)$). Strukturaufklärungssoftware: SHELXS-97-2 (Sheldrick, 1997), endgültige R Indices [$F > 4\sigma(F)$]: $R_1 = 0.0426$, $wR_2 = 0.1177$, GOF = 1.147, größte Differenz peak/hole: 1.624, -2.159 e Å³

6.5.15. $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$ und CuCl_2

Ansatz:

$[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$	750 mg	456.38 g/mol	1.6 mmol
CuCl_2	110 mg	134.45 g/mol	0.8 mmol



CuCl_2 und $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$ werden mit 20mL CH_2Cl_2 versetzt. Die Lösung färbt sich rot, ein kleiner Rückstand CuCl_2 löst sich nach wenigen Minuten. Von der klaren roten Lösung wird ein ^{14}N -NMR – Spektrum angefertigt. Zur Kristallisation wird langsam Hexan eindiffundiert. Nach 16h befinden sich rote Kristalle neben einen leuchtend gelben Niederschlag im Kolben. Der gelbe Niederschlag lässt sich nicht mittels IR und Raman vermessen. Laut Elementaranalyse besteht der Niederschlag hauptsächlich aus C(60,67%) und H(4,40%), es sind nur Spuren von S(0,78%) und N(0,44%) enthalten, es handelt sich also nicht um $\text{Cu}(\text{NSCl}_2)_2$. Die roten Kristalle wurden mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert .

Ausbeute: $[\text{Ph}_4\text{P}]_2^+[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ 250mg (0.25 mmol, 62%)

Analytik:

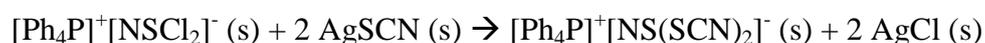
Kristallstrukturanalyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_{1.50}\text{Cu}_{0.50}\text{P}_{0.50}$, $M = 254.63$, Kristallgröße: 0.40 x 0.40 x 0.30 mm^3 , rote Prismen, monoklin, Raumgruppe $\text{P}2(1)/n$, $a = 9.1639(9)$, $b = 19.275(2)$, $c = 13.411(1)$ Å, $\beta = 108.18(2)^\circ$, $V = 2252.7(4)$ Å³, $Z = 8$, $d_{\text{ber.}} = 1.502$ mg/m^3 , $\mu = 1.405$ mm^{-1} , $F(000) = 1036$. Siemens SMART Flächenzähler, Mo- K_α $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 193(2)$ K, 2θ Bereich = 3.82 bis 58.50° in $-11 \leq h \leq 11$, $-24 \leq k \leq 24$, $-17 \leq l \leq 16$, registrierte Reflexe: 12855, unabhängige Reflexe 4467 ($R_{\text{int}} = 0.0310$), beobachtete Reflexe 3490 ($F > 4\sigma(F)$). Strukturaufklärungssoftware : SHELXS-97 (Sheldrick, 1997), endgültige R Indices [$F > 4\sigma(F)$]: $R_1 = 0.0318$, $wR_2 = 0.0750$, GOF on F2 = 1.019, größte Differenzen peak/hole: 0.304, -0.421 $\text{e} \text{ \AA}^{-3}$ ³⁴

6.5.16. $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$ und AgSCN bei RT

Mit den folgenden Reaktionen sollte festgestellt werden, ob Cl^- in $[\text{NSCl}_2]^-$ durch Pseudohalogene (SCN^- , CN^- und OCN^-) ersetzt werden kann. Die erhaltenen Produkte waren Gegenstand eingehender Untersuchungen.

Ansatz:

$[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$	150 mg	456.38 g/mol	0.3 mmol
AgSCN	109 mg	165.95 g/mol	0.6 mmol



In 15mL CH_2Cl_2 wird $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$ gelöst. Zu der klaren gelben Lösung gibt man AgSCN zu, sofort fällt ein käsiger Niederschlag (AgCl). Der Reaktionsansatz wird mit Al – Folie vor Lichteinfall geschützt. Der Ansatz wird über Nacht (15h) gerührt. Die Suspension wird filtriert (G4). Der Rückstand ist weißlich gelb, er färbt sich am Licht schnell dunkel (AgCl).

Die klare gelbe Lösung wird mit Hexan überschichtet und zu Kristallisation stehen gelassen. Nach einigen Stunden bilden sich farblose, durchscheinende rhomboedrische Kristalle, die mittels Ramanspektroskopie vermessen werden. Es handelt sich um $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{SCN}]^-$.

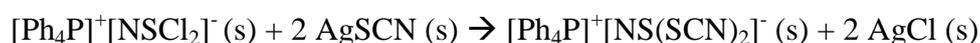
Die Lösung wird filtriert, auf ca. 2/3 eingeeengt und nochmals mit Hexan überschichtet. Abermals erhält man $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{SCN}]^-$. Die Operation wird wiederholt, man erhält neben gelben Kristallen, die sich spektroskopisch (Raman) nicht von $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{SCN}]^-$ unterscheiden, unlösliche $[\text{NS}]_x$ – Polymere.

6.5.17. $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$ und AgSCN bei -70°C

Um Polymerisationsreaktionen zu verhindern, wurde die Umsetzung von $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$ mit AgSCN bei -70°C durchgeführt. Die tiefen Temperaturen wurden durch ein iso – Propanolbad, das mit festem CO_2 versetzt wurde, erreicht.

Ansatz:

$[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$	155 mg	456.38 g/mol	0.34 mmol
AgSCN	112 mg	165.95 g/mol	0.67 mmol



In 15mL CH_2Cl_2 wird $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$ gelöst und auf -70°C gekühlt.. Zu der klaren gelben Lösung gibt man AgSCN zu, der AgCl – Niederschlag beginnt erst nach einigen Minuten auszufallen. Der Reaktionsansatz wird mit Al – Folie vor Lichteinfall geschützt und über Nacht (15h) gerührt. Die Suspension wird über eine gekühlte Glasfritte (G4) filtriert. Der Rückstand ist weißlich gelb, er färbt sich am Licht schnell dunkel (AgCl).

Die klare gelbe Lösung (Farbe analog zu 4.6.17) wird mit gekühltem Hexan überschichtet und zu Kristallisation bei -15°C stehen gelassen. Nach einigen Stunden bilden sich farblose, durchscheinende rhomboedrische Kristalle, die mittels Ramanspektroskopie vermessen werden. Es handelt sich um $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{SCN}]^-$.

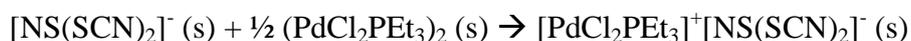
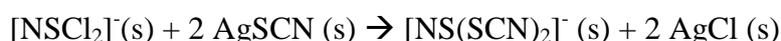
Wird die Lösung weiter eingeeengt, so erhält man abermals Ph_4PSCN und $[\text{NS}]_x$ – Polymere.

6.5.18. $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$ und AgSCN mit $(\text{PdCl}_2\text{PEt}_3)_2$ als Komplexbildner

Um die Entstehung von $[\text{NS}]_x$ – Polymeren zu verhindern, sollte der zweikernige Pd – Komplex als „Abfang-“ Reagenz für die entstehende $[\text{NS}(\text{SCN})_2]^-$ – Spezies sein.

Ansatz:

$[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$	470 mg	456,38 g/mol	1,0 mmol
AgSCN	341 mg	165.95 g/mol	2.1 mmol
$(\text{PdCl}_2\text{PEt}_3)_2$	609 mg	590.97 g/mol	1.0 mmol



In 15mL CH_2Cl_2 wird $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$ gelöst. Zur gelben Lösung wird AgSCN gegeben, die Lösung verfärbt sich bräunlich, teils durch unlösliches AgSCN teils durch AgCl hervorgerufen. Nach 2h rühren wird die Suspension filtriert (G4).

Die klare gelbe Lösung wird mit $(\text{PdCl}_2\text{PEt}_3)_2$ versetzt, sofort verfärbt sich die Lösung orange, ein feiner Niederschlag ist zu erkennen. Die Lösung wird 15h weiter gerührt, dann filtriert (G4). Die Lösung wird mit Hexan versetzt, nach 12h haben sich farblose Kristalle gebildet, die lt. Raman $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{SCN}]^-$ darstellen. Erneut wird filtriert und Hexan zugegeben. Nach einigen Tagen sind rote Kristallnadeln zu erkennen, die mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

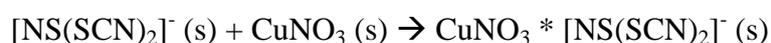
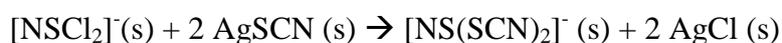
Analytik:

Kristallstrukturanalyse: $\text{Pd}_2\text{S}_8\text{C}_{104}\text{N}_8\text{P}_4\text{H}_{80}$, $M = 2035.09$, Kristallgröße $0.18 \times 0.06 \times 0.05 \text{ mm}^3$, rote Nadeln, monoklin, Raumgruppe $P1\ 21/n\ 1$, $a = 10.0829(1) \text{ \AA}$, $b = 15.8901(1) \text{ \AA}$, $c = 14.5785(1) \text{ \AA}$, $\beta = 91.7217(4)^\circ$, $V = 2334.69(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $d_{\text{ber.}} = 1.447 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.686 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1040$. KappaCCD, Mo- K_α $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $T = 200(2) \text{ K}$, 2θ Bereich = 1.90 bis 27.48° in $-12 \leq h \leq 13$, $-20 \leq k \leq 20$, $-18 \leq l \leq 18$, registrierte Reflexe : 40926, unabhängige Reflexe: 5345 ($R_{\text{int}} = 0.0648$), beobachtete Reflexe 4144 ($F > 4\sigma(F)$).
Strukturaufklärungssoftware: SHELXS-97-2 (Sheldrick, 1997), endgültige R Indices $[F > 4\sigma(F)]$: $R_1 = 0.0402$, $wR_2 = 0.1102$, GOF = 1.148, größte Differenz peak/hole: 0.804, -1.555 e \AA^3

6.5.19. $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$ und AgSCN mit $\text{CuNO}_3 \cdot 4 \text{ MeCN}$ als Komplexbildner

Nachdem der Einsatz von $(\text{PdCl}_2\text{PEt}_3)_2$ nicht das gewünschte Ergebnis gebracht hatte, sollte $\text{CuNO}_3 \cdot 4 \text{ MeCN}$ den erwünschten Erfolg bringen.

$[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$	250 mg	456.38 g/mol	0.6 mmol
AgSCN	270 mg	165.95 g/mol	1.6 mmol
$\text{CuNO}_3 \cdot 4 \text{ MeCN}$	175 mg	253.73 g/mol	0.7 mmol



In 15 mL CH_2Cl_2 wird $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$ gelöst. Zur gelben Lösung wird AgSCN gegeben, die Lösung verfärbt sich bräunlich, teils durch unlösliches AgSCN teils durch AgCl hervorgerufen. Nach 2h rühren wird die Suspension filtriert (G4).

Zur gelb - orange Lösung wird zur Komplexierung eine äquimolare Menge festes Tetrakis(acetonitril)kupfer-I-nitrat $\text{CuNO}_3 \cdot 4 \text{ MeCN}$ zugesetzt. Nach 1 Stunde rühren lag eine braune Suspension vor, die über eine G4 Glasfritte filtriert wurde. Die Farbe der erhaltenen Lösung lässt sich als Cognac ähnlich beschreiben.

Nach Überschichten mit Diethylether fiel ein beige Niederschlag aus der mit Et_2O gewaschen und mittels Ramanspektroskopie untersucht wurde.

Analytik:

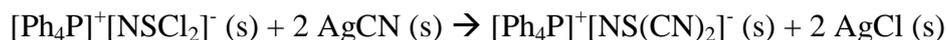
Raman (300mW, RT)[cm^{-1}]: 3064(60), 2112(11), 2095(10), 2086(11), 1586(67), 1482(6), 1188(15), 1167(11), 1099(30), 1029(44), 1002(100), 720(15, S_4N_4 , ν_s (SN)), 615(2), 559(19, S_4N_4 , δ (SSN)), 349(10, S_4N_4 , δ (SSN)), 252(3), 216(22, S_4N_4 , ν_s (SS)), 198(26, S_4N_4 , ν_{as} (SS)), 122(7), 100(9)

$[\text{S}_4\text{N}_4]$ Zuordnung siehe ³⁵. Alle anderen Signale entsprechen Ph_4PSCN !

6.5.20. $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$ und AgCN

Ansatz:

$[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$	818 mg	456.38 g/mol	1.8 mmol
AgCN	1.29 g	133.89 g/mol	9.7 mmol



$[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$ wird in 15mL CH_2Cl_2 gelöst. Zur gelben Lösung wird AgCN gegeben, es entsteht ein heller, „käsiger“ Niederschlag (AgCl) unter einer rot braunen Lösung. Der Ansatz wird mit Al – Folie vor Licht geschützt. Nach 15h rühren wird die Suspension filtriert (G3). Von der erhaltenen klaren rot braunen Lösung wird ein ^{14}N -NMR angefertigt, anschließend wird mit Hexan überschichtet.

Nach einigen Tagen erhält man gelb braune Kristalle zwischen dunklem Niederschlag. Die Kristalle werden mittels Ramanspektroskopie vermessen, es handelt sich um $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{CN}]^-$ mit Verunreinigungen, wahrscheinlich S–N–Verbindungen (Signale zwischen 1300 und 1400cm^{-1}), die nicht genauer charakterisiert werden konnten. Der unlösliche Niederschlag scheint sich aus $[\text{NS}]_x$ – Polymeren zusammensetzen.

Analytik:

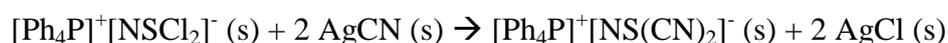
^{14}N -NMR ($\delta = 202$ (SN^+), -99 (Ph_4CN), -165 ($\text{NS}(\text{CN})_2^-$?), -222 ($\text{NS}(\text{NC})_2^-$?), -257 (NSCl_3)

6.5.21. $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$ und AgCN mit $(\text{PdCl}_2\text{PEt}_3)_2$ als Komplexbildner

Um Polymerisationsreaktionen zu verhindern, wurde die Umsetzung von $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$ mit AgCN bei -70°C durchgeführt. Die tiefen Temperaturen wurden durch ein iso-Propanolbad, das mit festem CO_2 versetzt wurde, erreicht.

Ansatz:

$[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$	820 mg	456.38 g/mol	1.8 mmol
AgCN	1.30 g	133.89 g/mol	9.7 mmol



$[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$ wird in 15mL CH_2Cl_2 gelöst. Zur gelben Lösung wird AgCN gegeben, bei der zunächst gelben Suspension trat nach ca. 30min ein Farbwechsel nach intensivem dunkelgrün auf.

Nach Filtration eines Teils der Suspension über eine mit Trockeneis vorgekühlte Fritte lag eine grüne Lösung vor die bei -35°C im Eisfach (mit festem CO_2) aufbewahrt wurde. Nach 3 Tagen war die Lösung zäh flüssig, von der Lösung wird ein Raman Spektrum aufgenommen ($\text{NS}(\text{CN})_2^-$ oder $\text{NS}(\text{NC})_2^-$).

Die restliche grüne Suspension färbte sich durch Erwärmung in der Fritte auf über -25°C rot. Anschließend wurde mit n-Hexan überschichtet und bei Raumtemperatur gelagert. Es bilden sich nach einigen Tagen rot orange Kristalle, die mittels Ramanspektroskopie untersucht wurden, es handelt sich um S_4N_4 .

Analytik:

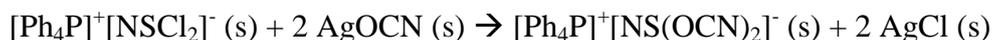
grüne Lösung Raman [cm^{-1}]: 2229 (C-N-Schwingung), 2148(14, ν_s (C-N)), 2136(ν_{as} (CN)) 1329(ν_s (SN)).

S_4N_4 Raman (250mW, RT)[cm^{-1}]: 720(48, S_4N_4 , ν_s (SN)), 559(57, S_4N_4 , δ (SSN)), 349(22, S_4N_4 , δ (SSN)), 215(84, S_4N_4 , ν_s (SS)), 189(100, S_4N_4 , ν_{as} (SS))²⁷

6.5.22. $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$ und AgOCN bei RT

Ansatz:

$[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$	245 mg	456.38 g/mol	0.5 mmol
AgOCN	300 mg	149.89 g/mol	2.0 mmol



In einem Schlenkkolben werden 245mg (0.54mmol) $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$ in 15mL CH_2Cl_2 gelöst und bei Raumtemperatur langsam unter Rühren mit AgOCN versetzt. Es bildet sich eine vorübergehende rote Färbung und anschließend eine gelbe Suspension, die nach 2h Rühren über eine A4-Fritte vom Niederschlag abgetrennt wird. Von der gelben Lösung wurde ein ^{14}N -NMR-Spektrum gemessen.

Die Lösung wurde zur Kristallisation mit einer äquivalenten Menge Hexan überschichtet und bei RT stehen gelassen. Bereits nach einigen Stunden bildete sich ein feiner gelber Niederschlag, die Lösung wird immer dunkler (braun). Eine Kristallisation trat nicht ein.

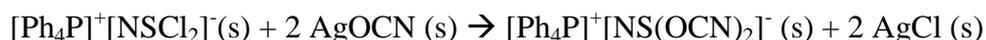
Analytik:

^{14}N -NMR: δ (ppm) = -80 (S=N ?), -184 ($[\text{NS}(\text{OCN})_2]^-$?), -257 ($(\text{NSCl})_3$)

6.5.23. $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$ und AgOCN bei -70°C

Ansatz:

$[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$	674 mg	456.38 g/mol	1.5 mmol
AgOCN	390 mg	149.89 g/mol	2.6 mmol



In einem Schlenkkolben wird $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$ in 15mL CH_2Cl_2 gelöst und mit iso-Propanol/Trockeneis auf -70°C gekühlt. Zu dieser Lösung gibt man langsam unter Rühren AgOCN. Es bildet sich langsam eine ocker gelbe Suspension, die nach 2h Rühren im Kältebad über eine A4-Fritte vom Niederschlag abgetrennt wird. Von der erhaltenen orangen Lösung wurde ein ^{14}N -NMR-Spektrum gemessen. Die Lösung wurde zur Kristallisation mit einer äquivalenten Menge Hexan überschichtet und bei -15°C aufbewahrt.

Nach 2 Tagen befand sich wenig roter Niederschlag im Kolben ($[\text{NS}]_x$ -Polymere), nach weiteren 2 Wochen bildete sich ein dunkelrotes Öl von dem ein Ramanspektrum aufgenommen wurde.

Analytik:

^{14}N -NMR: δ (ppm) = -80 (SN), -184 ($\text{NS}(\text{OCN})_2^-$), -257 (NSCl_3)

Raman (250mW, RT)[cm^{-1}]: 1439, 1339, 1319, 699, 660 nur Ph_4PCl !

7. Anhang

Die Strukturen unter 7.1 und 7.2 wurden am Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ) unter der CSD Nr. 411916 (7.1) und 411915 (7.2) registriert. Kopien können angefordert werden unter: Fachinformationszentrum Karlsruhe, Hermann von Helmholtz Platz 1, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de).

7.1. Kristallographische Daten $[\text{S}_2\text{N}_3]^+[\text{Hg}_3\text{Cl}_{10}]^{4-}$

Summenformel : $\text{Cl}_{10} \text{Hg}_3 \text{N}_{12} \text{S}_8$

Tab. 31	Crystal data and data collection
Tab. 32	Solution and refinement
Tab. 33	Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters
Tab. 34	Bond lengths and angles
Tab. 35	Anisotropic displacement parameters
Tab. 36	Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters

Table 31: Crystal data and data collection

Empirical formula	Cl ₁₀ Hg ₃ N ₁₂ S ₈	
Formula weight	1380.87	
Crystal size	1.00 x 0.10 x 0.01 mm	
Crystal color and habit	orange prism	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<i>P2(1)/n</i>	
Unit cell dimensions	a = 8.882(2) Å	α = 90°
	b = 9.564(2) Å	β = 95.421(4) °
	c = 17.112(5) Å	γ = 90°
Volume	1447.1(7) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	3.169 Mg/m ³	
Absorption coefficient	17.397 mm ⁻¹	
F(000)	1244	
Diffractometer used	Siemens SMART Area-detector	
Radiation and wavelength	MoKα with λ=0.71073 Å	
Scan type	Hemisphere	
Temperature	193(2) K	
2 θ range for data collection	4.78 to 44.92°	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9 -10 ≤ k ≤ 7 -18 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	5761	
Independent reflections	1738 (R _{int} = 0.0324)	
Observed reflections	1626 (F>4σ(F))	
Absorption correction	SADABS	
Max. and min. transmission	0.6945 and 0.4187	

Experimental details :

1200 frames measured in phi (0-360) with chi=0 and omega=2theta=25

65 frames measured in omega (15-35) with chi=280, 2theta=29 and phi=0

Crystal mounted in perfluoropolyetheroil

Table 32: Solution and refinement

Structure solution program	'SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)'
Solution	direct methods
Refinement method	Full-matrix Least-Squares on F^2
Hydrogen atoms	mixed
Weighting scheme	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (P)^2 + P$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Data / restraints / parameters	1738 / 0 / 151
Data-to-parameter-ratio	11.5 : 1 (10.8 : 1 [$F > 4\sigma(F)$])
Final R indices [$F > 4\sigma(F)$]	R1 = 0.0376 , wR2 = 0.0920
R indices (all data)	R1 = 0.0398 , wR2 = 0.0940
Goodness-of-Fit on F^2	1.079
Largest and mean Δ/σ	0.000 0.000
Largest difference peak	2.165 $e\text{\AA}^{-3}$
Largest difference hole	-2.562 $e\text{\AA}^{-3}$
Refinement details :	
Program used	'SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)'
CifRtf version used	2.0

Table 33: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for d.: U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cl(4)	10436(3)	6848(3)	-269.2(14)	38.0(6)
Cl(2)	7044(2)	5677(2)	1314.0(12)	27.8(5)
Cl(1)	11706(2)	5385(2)	1886.5(13)	28.8(5)
Cl(5)	12597(3)	10361(3)	257.6(14)	35.3(6)
Cl(3)	9848(3)	8939(3)	1611.1(12)	32.4(6)
N(3)	5144(9)	3092(9)	296(4)	34(2)
N(2)	5927(11)	2286(11)	831(6)	59(3)
S(2)	3727(3)	3839(3)	600.3(13)	31.8(6)
S(1)	4022(3)	3047(3)	1696.8(13)	29.4(6)
N(1)	5468(8)	2174(8)	1558(4)	31.0(19)
S(3)	13811(2)	7904(3)	1541.2(13)	28.1(6)
S(4)	14469(3)	6978(3)	2575.1(13)	29.4(6)
N(4)	15238(8)	8908(8)	1545(4)	30.9(19)
N(6)	15974(8)	7845(9)	2745(4)	33(2)
N(5)	16241(11)	8791(10)	2178(6)	54(3)

Table 34: Bond lengths [Å] and angles [°] for d:

Hg(1)-Cl(2)	2.403(2)	Hg(1)-Cl(4)	2.423(2)
Hg(1)-Cl(1)	2.574(2)	Hg(1)-Cl(3)	2.630(2)
Hg(2)-Cl(5)	2.333(2)	Hg(2)-Cl(5A)	2.333(2)
Hg(2)-Cl(3)	2.953(2)	Hg(2)-Cl(3A)	2.953(2)
N(3)-N(2)	1.339(13)	N(3)-S(2)	1.577(9)
N(2)-N(1)	1.350(12)	S(2)-S(1)	2.017(3)
S(1)-N(1)	1.569(8)	S(3)-N(4)	1.589(8)
S(3)-S(4)	2.015(3)	S(4)-N(6)	1.577(8)
N(4)-N(5)	1.340(12)	N(6)-N(5)	1.364(13)
Cl(2)-Hg(1)-Cl(4)	130.49(8)	Cl(2)-Hg(1)-Cl(1)	113.91(7)
Cl(4)-Hg(1)-Cl(1)	106.53(8)	Cl(2)-Hg(1)-Cl(3)	104.97(8)
Cl(4)-Hg(1)-Cl(3)	99.74(8)	Cl(1)-Hg(1)-Cl(3)	93.42(7)
Cl(5)-Hg(2)-Cl(5A)	180.0	Cl(5)-Hg(2)-Cl(3)	90.34(7)
Cl(5A)-Hg(2)-Cl(3)	89.66(7)	Cl(5)-Hg(2)-Cl(3A)	89.66(7)
Cl(5A)-Hg(2)-Cl(3A)	90.34(7)	Cl(3)-Hg(2)-Cl(3A)	180.00(9)
Hg(1)-Cl(3)-Hg(2)	87.29(6)	N(2)-N(3)-S(2)	114.5(7)
N(3)-N(2)-N(1)	119.5(9)	N(3)-S(2)-S(1)	95.7(3)
N(1)-S(1)-S(2)	95.4(3)	N(2)-N(1)-S(1)	114.8(7)
N(4)-S(3)-S(4)	95.6(3)	N(6)-S(4)-S(3)	95.8(3)
N(5)-N(4)-S(3)	114.9(7)	N(5)-N(6)-S(4)	114.8(6)
N(4)-N(5)-N(6)	118.9(8)		

Symmetry operations used for equivalent atoms :

A : -x+2, -y+2, -z

Table 35: Anisotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Hg(1)	23.5(3)	37.6(4)	28.3(3)	2.6(1)	-2.0(1)	-2.8(1)
Hg(2)	22.6(3)	27.4(4)	29.9(3)	-0.1(2)	-5.6(2)	-1.3(2)
Cl(4)	53.9(16)	30.2(16)	31.8(12)	-3.9(11)	14.3(11)	-3.8(12)
Cl(2)	20.4(11)	30.4(15)	32.1(11)	-1.4(11)	-0.2(9)	-2.4(10)
Cl(1)	21.8(11)	26.3(14)	36.3(13)	6.6(11)	-7.8(9)	-0.1(9)
Cl(5)	25.3(12)	33.8(15)	44.4(14)	0.1(12)	-9.0(10)	-4.0(10)
Cl(3)	41.8(14)	29.2(14)	25.3(11)	-3.4(10)	-1.4(10)	-6.7(11)
N(3)	37(4)	46(6)	19(4)	2(4)	-6(4)	-4(4)
N(2)	50(6)	63(8)	63(7)	-12(6)	7(5)	-15(5)
S(2)	28.3(13)	41.6(17)	24.2(12)	3.2(11)	-4.1(10)	-2.9(11)
S(1)	29.2(13)	35.5(15)	23.2(11)	0.4(11)	0.0(10)	1.2(11)
N(1)	26(4)	29(5)	36(5)	-5(4)	-2(3)	4(3)
S(3)	24.9(12)	30.6(15)	27.4(12)	0.8(11)	-5.9(9)	0.4(10)
S(4)	27.2(12)	31.9(15)	27.9(12)	2.7(11)	-3.4(10)	2.7(10)
N(4)	32(5)	30(5)	30(4)	0(4)	0(4)	1(4)
N(6)	28(4)	39(6)	30(4)	-4(4)	-7(3)	9(4)
N(5)	49(6)	61(7)	52(6)	-8(5)	4(5)	-6(5)

Table 36: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for d:.

	x	y	z	U(eq)
Hg(1)	9493.4(4)	6429.0(4)	993.5(1)	30.1(2)
Hg(2)	10000	10000	0	27.1(2)

Table 37 Crystal Data and Data Collection Parameters:

Compound	herl2
Chem. formula	Cl ₁₀ Hg ₃ N ₁₂ S ₈
Form. wght.	1380.87
Cryst. Size [mm]	0.01 x0.10 x1.00
Cryst. system	Monoclinic
Space group	<i>P2(1)/n</i>
a, [\AA]	8.882(2)
b, [\AA]	9.564(2)
c, [\AA]	17.112(5)
α , [$^\circ$]	90
β , [$^\circ$]	95.421(4)
γ , [$^\circ$]	90
V, [\AA^3]	1447.1(7)
Z	2
ρ (calcd.), [Mg/m^3]	3.169
μ [mm^{-1}]	17.397
F(000)	1244
Index range	$-9 \leq h \leq 9$ $-10 \leq k \leq 7$ $-18 \leq l \leq 18$
2 θ [$^\circ$]	44.92
Temp, [K]	193(2)
Refl. collected	5761
Refl. unique	1738
Refl. observed (4σ)	1626
R (int.)	0.0324
No. variables	151
Weighting scheme ¹ x/y	0.0753/ 0.0000
GOOF	1.079
Final R (4σ)	0.0376
Final wR2	0.0920
Larg. res. peak [e/\AA^3]	2.165

$$1 \quad w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (xP)^2 + yP; \quad P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

7.2. Kristallographische Daten $[\text{S}_2\text{N}_3]^+[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$

Summenformel : $\text{Cl}_6 \text{Hg}_2 \text{N}_6 \text{S}_4$

Tab. 38	Crystal data and data collection
Tab. 39	Solution and refinement
Tab. 40	Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters
Tab. 41	Bond lengths and angles
Tab. 42	Anisotropic displacement parameters

Table 38: Crystal data and data collection

Empirical formula	Cl ₆ Hg ₂ N ₆ S ₄	
Formula weight	826.20	
Crystal size	0.20 x 0.04 x 0.035 mm	
Crystal color and habit	light yellow rod	
Crystal system	triclinic	
Space group	$P\bar{1}$	
Unit cell dimensions	a = 6.00860(10) Å	$\alpha = 105.0320(11)^\circ$
	b = 8.2445(2) Å	$\beta = 99.2003(11)^\circ$
	c = 9.2830(2) Å	$\gamma = 106.4211(14)^\circ$
Volume	412.289(15) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	3.328 Mg/m ³	
Absorption coefficient	20.062 mm ⁻¹	
F(000)	368	
Diffractometer used	Nonius Kappa CCD	
Radiation and wavelength	MoK α with $\lambda=0.71073$ Å	
Scan type	Hemisphere	
Temperature	200(2) K	
2 θ range for data collection	2.55 to 27.49°	
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 7 -10 ≤ k ≤ 10 -12 ≤ l ≤ 12	
Reflections collected	7569	
Independent reflections	1881 (R _{int} = 0.0581)	
Observed reflections	177 (F > 4 σ (F))	
Absorption correction	SADABS	
Max. and min. transmission	0.1329 and 0.5646	

Experimental details :

1200 frames measured in phi (0-360) with chi=0 and omega=2theta=25

65 frames measured in omega (15-35) with chi=280, 2theta=29 and phi=0

Crystal mounted in perfluoropolyetheroil

Table 39: Solution and refinement

Structure solution program	'SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)'
Solution	direct methods
Refinement method	Full-matrix Least-Squares on F^2
Hydrogen atoms	mixed
Weighting scheme	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (P)^2 + P$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Data / restraints / parameters	1881 / 0 / 83
Data-to-parameter-ratio	11.5 : 1 (10.8 : 1 [$F > 4\sigma(F)$])
Final R indices [$F > 4\sigma(F)$]	R1 = 0.0330 , wR2 = 0.0920
R indices (all data)	R1 = 0.0398 , wR2 = 0.0836
Goodness-of-Fit on F^2	1.073
Largest and mean Δ/σ	0.000 0.000
Largest difference peak	1.957 eÅ ⁻³
Largest difference hole	-1.979 eÅ ⁻³
Refinement details :	
Program used	'SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)'
CifRtf version used	2.0

Table 40: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for d.: U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cl(2)	3296(3)	2891(3)	1483(2)	56.7(6)
Cl(1)	4265(2)	2779(2)	3403.6(15)	30.8(3)
Cl(3)	1784(2)	-1595(2)	-557.1(17)	31.3(3)
N(3)	1795(10)	1164(8)	443.5(6)	35.2(12)
N(2)	429(12)	2673(10)	4610(8)	49.4(16)
S(2)	3139(3)	1486(2)	3109.4(18)	33.8(4)
S(1)	-1880(3)	4171(3)	2506(2)	35.7(4)
N(1)	-312(9)	4253(2)	3708(6)	34.8(12)

Table 41: Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for d:

Hg(1)-Cl(2)	2.3693(17)	Hg(1)-Cl(3A)	2.8505(13)
Hg(1)-Cl(1)	2.3662(13)	Hg(1)-Cl(3)	2.6290(15)
N(3)-N(2)	1.348(10)	N(3)-S(2)	1.583(5)
N(2)-N(1)	1.329(9)	S(2)-S(1)	2.016(2)
S(1)-N(1)	1.574(6)		
Cl(2)-Hg(1)-Cl(1)	144.40(7)	Cl(1)-Hg(1)-Cl(3)	111.51(5)
Cl(2)-Hg(1)-Cl(3)	102.59(5)	Hg(1)-Cl(3)-Hg(1A)	92.11(4)
N(2)-N(3)-S(2)	114.3(5)	N(2)-N(1)-S(1)	114.9(5)
N(3)-N(2)-N(1)	119.9(6)	N(3)-S(2)-S(1)	95.3(2)
N(1)-S(1)-S(2)	95.7(2)		

Symmetry operations used for equivalent atoms :

A : -x, -y, -z

Table 42: Anisotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Hg(1)	43.0(2)	43.8(2)	22.66(19)	9.49(13)	10.72(1)	21.04(14)
Cl(1)	32.5(7)	41.6(8)	20.1(6)	6.9(6)	7.1(5)	-1.79(6)
Cl(2)	42.3(9)	109.3(18)	55.3(11)	57.9(12)	27.6(8)	44.1(11)
Cl(3)	21.9(6)	33.4(8)	34.9(8)	2.5(6)	6.5(5)	11.8(6)
N(1)	31(3)	39(3)	38(3)	17(4)	11(2)	11(2)
N(2)	46(4)	61(4)	52(4)	27(3)	15(3)	26(3)
N(3)	43(3)	32(3)	31(3)	7(2)	15(2)	14(2)
S(1)	46.5(9)	28.6(8)	36.3(9)	11.4(7)	18.5(7)	12.4(7)
S(2)	41.8(8)	28.1(8)	28.8(8)	8.3(6)	12.4(6)	6.8(7)

Table 43 Crystal Data and Data Collection Parameters:

Compound	Fn111
Chem. formula	Cl ₆ Hg ₂ N ₆ S ₄
Form. wght.	826.2
Cryst. size [mm]	0.20 x0.04 x0.035
Cryst. system	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$
a, [Å]	6.0086(1)
b, [Å]	8.2445(2)
c, [Å]	9.2830(2)
α , [°]	105.0320 (11)
β , [°]	99.2003(11)
γ , [°]	106.4211 (14)
V, [Å ³]	412.289(15)
Z	1
ρ (calcd.), [Mg/m ³]	3.32766(12)
μ [mm ⁻¹]	20.062
F(000)	368
Index range	-7 ≤ h ≤ 7 -10 ≤ k ≤ 10 -12 ≤ l ≤ 12
2 θ [°]	24.94
Temp, [K]	200(2)
Refl. collected	7569
Refl. unique	1881
Refl. observed (4 σ)	177
R (int.)	0.0581
No. variables	151
GOOF	1.073
Final R (4 σ)	0.0330
Final wR2	0.0836
Larg. res. peak [e/Å ³]	1.957

7.3. Kristallographische Daten $[\text{S}_4\text{N}_3]^+[\text{FeCl}_4]^-$

Summenformel : $\text{Cl}_4 \text{Fe N}_3 \text{S}_4$

Tab. 44	Crystal data and data collection
Tab. 45	Solution and refinement
Tab. 46	Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters
Tab. 47	Bond lengths and angles
Tab. 48	Anisotropic displacement parameters

Table 44: Crystal data and data collection

Empirical formula	Cl ₄ Fe N ₃ S ₄	
Formula weight	367.92	
Crystal size	0.30 x 0.28 x 0.12 mm	
Crystal color and habit	yellow platelet	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<i>P</i> 21/ <i>m</i>	
Unit cell dimensions	a = 6.26120(10) Å	α = 90.00 °
	b = 14.4622(3) Å	β = 99.5685(9)°
	c = 12.2074(3) Å	γ = 90.00 °
Volume	1090.01(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	2.242 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.078 mm ⁻¹	
F(000)	716	
Diffractometer used	CCD	
Radiation and wavelength	MoKα □ with λ=0.71073 Å	
Temperature	200(2) K	
2θ range for data collection	3.38 to 54.92°	
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 8 -18 ≤ k ≤ 18 -15 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	18205	
Independent reflections	2589 (R _{int} = 0.0508)	
Observed reflections	2198 (F > 4σ(F))	
Absorption correction	numerical	
Max. and min. transmission	0.6859 and 0.4693	

Experimental details :

Crystal embedded in oil and mounted with Lithelen

Table 45: Solution and refinement

Structure solution program	SIR97
Solution	direct methods
Refinement method	Full-matrix Least-Squares on F^2
Hydrogen atoms	none
Weighting scheme	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (P)^2 + P$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Data / restraints / parameters	2589 / 0 / 118
Data-to-parameter-ratio	21.9 : 1 (18.6 : 1 [$F > 4\sigma(F)$])
Final R indices [$F > 4\sigma(F)$]	R1 = 0.0360 , wR2 = 0.0865
R indices (all data)	R1 = 0.0456 , wR2 = 0.0930
Goodness-of-Fit on F^2	1.123
Largest and mean Δ/σ	0.000 0.000
Largest difference peak	0.709 $e\text{\AA}^{-3}$
Largest difference hole	-0.663 $e\text{\AA}^{-3}$

Refinement details :

Program used SHELXL (Sheldrick 1997)

CifRtf version used 2.0

Table 46: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for fn153 . U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	4334.6(9)	2500	-229.5(5)	24.9(1)
Cl(11)	2574.9(12)	1218.5(5)	-834.1(6)	32.8(1)
Cl(21)	4691(2)	2500	1578.3(9)	42.5(3)
Cl(31)	7565.3(17)	2500	-666.7(10)	36.6(3)
Fe(2)	2423.0(9)	2500	4826.6(4)	22.3(1)
Cl(12)	-1122.4(15)	2500	4433.8(9)	30.3(2)
Cl(22)	3533.0(18)	2500	6625.5(8)	33.2(2)
Cl(32)	3622.5(12)	1222.2(5)	4142.6(6)	33.1(1)
S(1)	2729.8(13)	4952.8(5)	1453.6(6)	34.4(2)
S(2)	134.2(14)	4048.1(5)	1409.9(7)	39.0(2)
N(1)	-1297(4)	4225.6(19)	2310(2)	37.4(6)
S(3)	-1644.6(12)	4805.3(6)	3357.1(7)	36.8(2)
N(2)	-39(4)	5610.7(17)	3751(2)	31.8(6)
S(4)	2033.9(12)	6079.9(5)	3422.9(6)	31.6(1)
N(3)	2960(4)	5666.7(16)	2402(2)	28.6(5)

Table 47: Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for fn153 .

Fe(1)-Cl(31)	2.1761(12)	Fe(1)-Cl(21)	2.1809(12)
Fe(1)-Cl(11)	2.2188(7)	Fe(1)-Cl(11A)	2.2188(7)
Fe(2)-Cl(22)	2.1904(11)	Fe(2)-Cl(12)	2.1918(11)
Fe(2)-Cl(32A)	2.2101(7)	Fe(2)-Cl(32)	2.2101(7)
S(1)-N(3)	1.540(2)	S(1)-S(2)	2.0802(12)
S(2)-N(1)	1.550(3)	N(1)-S(3)	1.574(3)
S(3)-N(2)	1.562(3)	N(2)-S(4)	1.574(3)
S(4)-N(3)	1.577(3)		
Cl(31)-Fe(1)-Cl(21)	107.77(5)	Cl(31)-Fe(1)-Cl(11)	110.42(3)
Cl(21)-Fe(1)-Cl(11)	107.35(3)	Cl(31)-Fe(1)-Cl(11A)	110.42(3)
Cl(21)-Fe(1)-Cl(11A)	107.35(3)	Cl(11)-Fe(1)-Cl(11A)	113.29(5)
Cl(22)-Fe(2)-Cl(12)	111.12(5)	Cl(22)-Fe(2)-Cl(32A)	107.92(3)
Cl(12)-Fe(2)-Cl(32A)	108.23(3)	Cl(22)-Fe(2)-Cl(32)	107.92(3)
Cl(12)-Fe(2)-Cl(32)	108.23(3)	Cl(32A)-Fe(2)-Cl(32)	113.47(5)
N(3)-S(1)-S(2)	114.58(10)	N(1)-S(2)-S(1)	114.76(11)
S(2)-N(1)-S(3)	146.95(18)	N(2)-S(3)-N(1)	118.61(14)
S(3)-N(2)-S(4)	139.36(17)	N(2)-S(4)-N(3)	117.71(13)
S(1)-N(3)-S(4)	147.94(17)		

Symmetry operations used for equivalent atoms :

A : x, -y+1/2, z

Table 48: Anisotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Fe(1)	26.5(3)	19.4(3)	28.3(3)	0	3.4(2)	0
Cl(11)	37.3(4)	25.2(4)	36.1(4)	-3.3(3)	6.9(3)	-7.7(3)
Cl(21)	61.2(8)	35.9(6)	28.5(6)	0	1.7(5)	0
Cl(31)	25.1(5)	34.9(6)	49.7(6)	0	5.7(4)	0
Fe(2)	23.1(3)	19.3(3)	23.9(3)	0	2.3(2)	0
Cl(12)	22.8(5)	27.1(5)	40.1(6)	0	2.7(4)	0
Cl(22)	40.0(6)	33.5(5)	24.5(5)	0	0.2(4)	0
Cl(32)	29.8(4)	28.1(4)	41.4(4)	-10.1(3)	6.0(3)	2.8(3)
S(1)	36.4(4)	33.3(4)	33.7(4)	-5.6(3)	6.6(3)	0.1(3)
S(2)	40.0(5)	28.9(4)	44.5(5)	-6.4(3)	-3.6(4)	-2.3(3)
N(1)	31.1(13)	31.0(14)	45.9(16)	11.9(12)	-6.1(12)	-4.0(11)
S(3)	27.6(4)	38.8(4)	44.3(5)	9.2(3)	7.3(3)	-2.8(3)
N(2)	32.3(13)	31.4(14)	32.7(13)	1.3(11)	8.8(10)	4.8(11)
S(4)	35.1(4)	27.0(4)	33.5(4)	-5.4(3)	8.2(3)	-5.3(3)
N(3)	33.7(13)	21.5(12)	30.1(13)	0.1(10)	3.4(10)	-1.8(10)

Table 49 Crystal Data and Data Collection Parameters:

Compound	
Chem. formula	Cl ₄ Fe N ₃ S ₄
Form. wght.	367.92
Cryst. size [mm]	0.12 x 0.28 x 0.30
Cryst. system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 21/ <i>m</i>
a, [Å]	6.26120(10)
b, [Å]	14.4622(3)
c, [Å]	12.2074(3)
α, [°]	90.00
β, [°]	99.5685(9)
γ, [°]	90.00
V, [Å ³]	1090.01(4)
Z	4
ρ(calcd.), [Mg/m ³]	2.242
μ [mm ⁻¹]	3.078
F(000)	716
Index range	-7 ≤ h ≤ 8 -18 ≤ k ≤ 18 -15 ≤ l ≤ 15
2 θ [°]	54.92
Temp, [K]	200(2)
Refl. collected	18205
Refl. unique	2589
Refl. observed (4σ)	2198
R (int.)	0.0508
No. variables	118
GOOF	1.123
Final R (4σ)	0.0360
Final wR2	0.0865
Larg. res. peak [e/Å ³]	0.709

7.4. Kristallographische Daten $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$

Summenformel : $\text{C}_{12} \text{H}_{10} \text{Cl}_{1.50} \text{Cu}_{0.50} \text{P}_{0.50}$

Autoren : Heinrich Nöth, A. Schulz, S. Herler, M. Suter

Journal : ?

Tab. 50	Crystal data and data collection
Tab. 51	Solution and refinement
Tab. 52	Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters
Tab. 53	Bond lengths and angles
Tab. 54	Anisotropic displacement parameters
Tab. 55	Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters

Table 50 Crystal data and data collection

Empirical formula	$C_{12} H_{10} Cl_{1.50} Cu_{0.50} P_{0.50}$	
Formula weight	254.63	
Crystal size	0.40 x 0.40 x 0.30 mm	
Crystal color and habit	red prism	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2(1)/n$	
Unit cell dimensions	$a = 9.1639(9) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 19.275(2) \text{ \AA}$	$\beta = 108.018(2)^\circ$
	$c = 13.411(1) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$2252.7(4) \text{ \AA}^3$	
Z	8	
Density (calculated)	1.502 Mg/m^3	
Absorption coefficient	1.405 mm^{-1}	
F(000)	1036	
Diffractometer used	Siemens SMART Area-detector	
Radiation and wavelength	MoK α with $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$	
Scan type	Hemisphere	
Temperature	193(2) K	
2 θ range for data collection	3.82 to 58.50°	
Index ranges	$-11 \leq h \leq 11$ $-24 \leq k \leq 24$ $-17 \leq l \leq 16$	
Reflections collected	12855	
Independent reflections	4467 ($R_{int} = 0.0310$)	
Observed reflections	3490 ($F > 4\sigma(F)$)	
Absorption correction	SADABS	
Max. and min. transmission	0.5339 and 0.4368	

Experimental details :

1200 frames measured in phi (0-360) with chi=0 and omega=2theta=25

65 frames measured in omega (15-35) with chi=280, 2theta=29 and phi=0

Crystal mounted in perfluoropolyetheroil

Table 51 Solution and refinement

Structure solution program	'SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)'
Solution	direct methods
Refinement method	Full-matrix Least-Squares on F^2
Hydrogen atoms	mixed
Weighting scheme	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (P)^2 + P$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Data / restraints / parameters	4467 / 0 / 262
Data-to-parameter-ratio	17.0 : 1 (13.3 : 1 [$F > 4\sigma(F)$])
Final R indices [$F > 4\sigma(F)$]	R1 = 0.0318 , wR2 = 0.0750
R indices (all data)	R1 = 0.0478 , wR2 = 0.0805
Goodness-of-Fit on F^2	1.019
Largest and mean Δ/σ	0.001 0.000
Largest difference peak	0.304 $e\text{\AA}^{-3}$
Largest difference hole	-0.421 $e\text{\AA}^{-3}$
Refinement details :	
Program used	'SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)'
CifRtf version used	2.0

Table 52: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for d.: U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	4790.5(3)	465.6(1)	6005.8(2)	31.3(1)
Cl(1)	3220.4(6)	52.3(3)	4401.0(5)	37.4(1)
Cl(2)	5620.6(8)	265.1(3)	7710.9(5)	40.9(1)
Cl(3)	3588.7(8)	1449.2(4)	5968.2(6)	49.0(1)
P(1)	6584.6(6)	-2061.7(3)	9807.2(5)	27.3(1)
C(1)	7919(3)	-1491.8(12)	10695.5(19)	30.8(5)
C(2)	9118(3)	-1184.3(14)	10435(2)	41.4(6)
C(3)	10145(3)	-762.2(16)	11165(3)	52.1(8)
C(4)	9980(3)	-648.8(15)	12127(2)	50.3(8)
C(5)	8801(3)	-958.8(14)	12402(2)	45.9(7)
C(6)	7756(3)	-1379.8(13)	11684(2)	37.4(6)
C(7)	6671(3)	-2885.7(12)	10440.7(18)	28.8(5)
C(8)	8118(3)	-3154.3(13)	10970(2)	35.6(6)
C(9)	8257(3)	-3806.5(13)	11402(2)	38.8(6)
C(10)	6967(3)	-4199.0(13)	11318(2)	39.3(6)
C(11)	5521(3)	-3940.1(14)	10795(2)	41.1(6)
C(12)	5377(3)	-3281.6(13)	10362(2)	33.8(6)
C(13)	4687(3)	-1694.4(12)	9443.3(19)	29.4(5)
C(14)	4406(3)	-1057.6(14)	9828(2)	40.5(6)
C(15)	2938(3)	-782.3(16)	9496(2)	49.5(7)
C(16)	1757(3)	-1145.4(16)	8806(2)	45.1(7)
C(17)	2019(3)	-1784.3(15)	8433(2)	43.1(7)
C(18)	3489(3)	-2054.9(13)	8729(2)	36.4(6)
C(19)	7082(2)	-2188.7(12)	8623.0(19)	28.5(5)
C(20)	7013(3)	-1620.6(13)	7961(2)	34.8(6)
C(21)	7310(3)	-1721.9(15)	7021(2)	42.0(6)
C(22)	7671(3)	-2370.1(15)	6740(2)	44.5(7)
C(23)	7765(3)	-2928.5(15)	7395(2)	45.3(7)
C(24)	7465(3)	-2836.5(13)	8344(2)	37.7(6)

Table 53: Bond lengths [Å] and angles [°] for d:.

Cu(1)-Cl(3)	2.1854(7)	Cu(1)-Cl(2)	2.2094(7)
Cu(1)-Cl(1A)	2.2873(6)	Cu(1)-Cl(1)	2.3283(7)
Cl(1)-Cu(1A)	2.2873(6)	P(1)-C(7)	1.792(2)
P(1)-C(1)	1.794(2)	P(1)-C(13)	1.799(2)
P(1)-C(19)	1.799(2)	C(1)-C(2)	1.385(3)
C(1)-C(6)	1.395(4)	C(2)-C(3)	1.391(4)
C(3)-C(4)	1.363(4)	C(4)-C(5)	1.380(4)
C(5)-C(6)	1.390(4)	C(7)-C(12)	1.386(3)
C(7)-C(8)	1.396(3)	C(8)-C(9)	1.374(3)
C(9)-C(10)	1.378(4)	C(10)-C(11)	1.386(4)
C(11)-C(12)	1.385(3)	C(13)-C(14)	1.386(3)
C(13)-C(18)	1.399(3)	C(14)-C(15)	1.386(4)
C(15)-C(16)	1.377(4)	C(16)-C(17)	1.378(4)
C(17)-C(18)	1.383(3)	C(19)-C(24)	1.379(3)
C(19)-C(20)	1.399(3)	C(20)-C(21)	1.383(4)
C(21)-C(22)	1.375(4)	C(22)-C(23)	1.375(4)
C(23)-C(24)	1.394(4)		
Cl(3)-Cu(1)-Cl(2)	100.68(3)	Cl(3)-Cu(1)-Cl(1A)	143.73(3)
Cl(2)-Cu(1)-Cl(1A)	97.23(3)	Cl(3)-Cu(1)-Cl(1)	96.47(3)
Cl(2)-Cu(1)-Cl(1)	144.43(3)	Cl(1A)-Cu(1)-Cl(1)	86.59(2)
Cu(1A)-Cl(1)-Cu(1)	93.41(2)	C(7)-P(1)-C(1)	107.87(11)
C(7)-P(1)-C(13)	112.00(11)	C(1)-P(1)-C(13)	110.00(11)
C(7)-P(1)-C(19)	108.17(11)	C(1)-P(1)-C(19)	111.27(11)
C(13)-P(1)-C(19)	107.55(11)	C(2)-C(1)-C(6)	120.0(2)
C(2)-C(1)-P(1)	121.7(2)	C(6)-C(1)-P(1)	118.32(18)
C(1)-C(2)-C(3)	119.3(3)	C(4)-C(3)-C(2)	120.7(3)
C(3)-C(4)-C(5)	120.6(3)	C(4)-C(5)-C(6)	119.7(3)
C(5)-C(6)-C(1)	119.7(2)	C(12)-C(7)-C(8)	119.4(2)
C(12)-C(7)-P(1)	122.72(18)	C(8)-C(7)-P(1)	117.74(18)
C(9)-C(8)-C(7)	120.2(2)	C(8)-C(9)-C(10)	120.2(2)
C(9)-C(10)-C(11)	120.3(2)	C(12)-C(11)-C(10)	119.6(2)
C(11)-C(12)-C(7)	120.3(2)	C(14)-C(13)-C(18)	119.9(2)
C(14)-C(13)-P(1)	121.52(19)	C(18)-C(13)-P(1)	118.58(18)
C(13)-C(14)-C(15)	119.6(3)	C(16)-C(15)-C(14)	120.3(3)
C(15)-C(16)-C(17)	120.6(2)	C(16)-C(17)-C(18)	119.7(3)
C(17)-C(18)-C(13)	119.9(2)	C(24)-C(19)-C(20)	120.1(2)
C(24)-C(19)-P(1)	121.16(19)	C(20)-C(19)-P(1)	118.67(18)
C(21)-C(20)-C(19)	119.0(2)	C(22)-C(21)-C(20)	120.7(2)
C(21)-C(22)-C(23)	120.6(2)	C(22)-C(23)-C(24)	119.5(3)
C(19)-C(24)-C(23)	120.1(2)		

Symmetry operations used for equivalent atoms :

A : -x+1, -y, -z+1

Table 54: Anisotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	29.4(1)	33.1(1)	29.7(1)	-1.0(1)	6.9(1)	3.5(1)
Cl(1)	27.5(3)	46.9(4)	34.0(4)	-6.1(3)	4.0(3)	6.1(3)
Cl(2)	51.6(4)	37.9(4)	29.5(4)	-2.7(3)	7.1(3)	-4.7(3)
Cl(3)	45.7(4)	45.2(4)	50.4(5)	-7.9(3)	6.4(3)	17.3(3)
P(1)	24.0(3)	27.1(3)	29.9(4)	-0.1(3)	7.2(3)	-0.1(2)
C(1)	26.8(12)	28.7(13)	32.5(14)	-1.0(10)	2.7(10)	1.4(9)
C(2)	33.2(13)	49.2(17)	40.3(17)	-5.1(13)	9.1(12)	-7.0(12)
C(3)	35.5(15)	58(2)	58(2)	-5.7(15)	7.5(14)	-16.1(13)
C(4)	41.5(16)	43.1(17)	52(2)	-10.3(14)	-5.9(14)	-3.3(13)
C(5)	51.2(16)	43.8(17)	34.2(16)	-4.3(12)	0.6(13)	6.8(13)
C(6)	36.6(13)	35.9(15)	38.0(16)	-2.9(11)	8.8(12)	0.9(11)
C(7)	28.7(12)	31.4(13)	26.3(13)	0.7(10)	8.2(10)	0.8(10)
C(8)	29.9(12)	34.4(14)	40.9(16)	2.1(11)	8.4(11)	-1.6(10)
C(9)	37.6(14)	33.8(14)	40.1(16)	1.0(12)	5.0(12)	5.2(11)
C(10)	51.0(16)	29.1(14)	40.1(16)	4.1(11)	17.3(13)	0.8(12)
C(11)	39.5(14)	39.1(16)	47.0(17)	2.6(13)	16.9(13)	-7.3(12)
C(12)	27.8(12)	38.7(15)	34.7(15)	1.4(11)	9.5(11)	-0.9(10)
C(13)	25.4(11)	32.2(13)	30.3(14)	2.6(10)	8.1(10)	1.5(9)
C(14)	33.0(13)	42.2(16)	44.0(17)	-5.1(12)	8.6(12)	3.6(11)
C(15)	42.0(15)	51.1(18)	56(2)	-5.3(14)	15.4(14)	16.0(13)
C(16)	31.7(13)	62.4(19)	43.7(17)	11.8(14)	15.3(13)	12.2(13)
C(17)	30.2(13)	53.3(18)	40.2(17)	11.1(13)	3.0(12)	-4.1(12)
C(18)	35.0(13)	35.6(15)	35.0(15)	2.2(11)	5.6(11)	0.9(11)
C(19)	23.8(11)	31.6(13)	29.2(13)	1.5(10)	7.0(10)	-0.2(9)
C(20)	31.5(12)	31.6(14)	38.9(16)	3.7(11)	7.4(11)	2.3(10)
C(21)	42.2(15)	45.9(17)	37.8(16)	14.8(12)	12.3(13)	2.8(12)
C(22)	41.8(15)	61.4(19)	33.1(16)	5.1(13)	15.7(13)	3.6(13)
C(23)	49.7(16)	45.0(17)	46.6(18)	-4.4(13)	22.7(14)	8.6(13)
C(24)	43.3(14)	32.0(14)	40.5(16)	3.6(11)	16.8(12)	5.1(11)

Table 55: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for d:.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	9238	-1261	9765	50
H(3A)	10971	-551	10990	62
H(4A)	10682	-354	12613	60
H(5A)	8705	-885	13079	55
H(6A)	6935	-1590	11865	45
H(8A)	9010	-2885	11031	43
H(9A)	9244	-3988	11760	47
H(10A)	7069	-4649	11621	47
H(11A)	4634	-4213	10733	49
H(12A)	4388	-3100	10009	41
H(14A)	5215	-811	10315	49
H(15A)	2744	-341	9745	59
H(16A)	753	-954	8586	54
H(17A)	1193	-2038	7974	52
H(18A)	3684	-2485	8447	44
H(20A)	6765	-1172	8153	42
H(21A)	7265	-1340	6565	50
H(22A)	7857	-2433	6087	53
H(23A)	8033	-3374	7203	54
H(24A)	7523	-3220	8799	45

Table 56 Crystal Data and Data Collection Parameters:

Compound	
Chem. formula	C ₁₂ H ₁₀ Cl _{1.50} Cu _{0.50} P _{0.50}
Form. wght.	254.63
Cryst. size [mm]	0.30 x0.40 x0.40
Cryst. system	Monoclinic
Space group	<i>P2(1)/n</i>
a, [Å]	9.1639(9)
b, [Å]	19.275(2)
c, [Å]	13.411(1)
α, [°]	90
β, [°]	108.018(2)
γ, [°]	90
V, [Å ³]	2252.7(4)
Z	8
ρ(calcd.), [Mg/m ³]	1.502
μ [mm ⁻¹]	1.405
F(000)	1036
Index range	-11 ≤ h ≤ 11 -24 ≤ k ≤ 24 -17 ≤ l ≤ 16
2 θ [°]	58.50
Temp, [K]	193(2)
Refl. collected	12855
Refl. unique	4467
Refl. observed (4σ)	3490
R (int.)	0.0310
No. variables	262
Weighting scheme ¹ x/y	0.0412/ 0.6537
GOOF	1.019
Final R (4σ)	0.0318
Final wR2	0.0750
Larg. res. peak [e/Å ³]	0.304

$$1 \quad w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (xP)^2 + yP; \quad P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

7.5. Kristallographische Daten $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2[\text{HgCl}_4]^{2-}$

Summenformel : C₅₀ H₄₂ Cl₁₀ Hg P₂

Tab. 57	Crystal data and data collection
Tab. 58	Solution and refinement
Tab. 59	Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters
Tab. 60	Bond lengths and angles

Table 57: Crystal data and data collection

Empirical formula	C ₅₀ H ₄₂ Cl ₁₀ Hg P ₂	
Formula weight	1259.93	
Crystal size	0.42 x 0.30 x 0.28 mm	
Crystal color and habit	colorless block	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<i>P</i> 21/ <i>m</i>	
Unit cell dimensions	a = 13.28230(10) Å	α = 90.00 °
	b = 19.32390(10) Å	β = 92.5638(2) °
	c = 20.4663(2) Å	γ = 90.00 °
Volume	5247.74(7) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.5947 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.537 mm ⁻¹	
F(000)	2488	
Diffractometer used	CCD	
Radiation and wavelength	MoKα with λ=0.71073 Å	
Temperature	200(2) K	
2θ range for data collection	1.45 to 23.99°	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15 -22 ≤ k ≤ 21 -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	8235	
Independent reflections	2198 (R _{int} = 0.0508)	
Observed reflections	2589 (F > 4σ(F))	
Absorption correction	numerical	
Max. and min. transmission	0.6859 and 0.4693	

Experimental details :

Crystal embedded in oil and mounted with Lithelen

Table 58 Solution and refinement

Structure solution program	SIR97
Solution	direct methods
Refinement method	Full-matrix Least-Squares on F^2
Hydrogen atoms	none
Weighting scheme	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (P)^2 + P$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Data / restraints / parameters	2198 / 2 / 567
Data-to-parameter-ratio	21.9 : 1 (18.6 : 1 [$F > 4\sigma(F)$])
Final R indices [$F > 4\sigma(F)$]	R1 = 0.0426 , wR2 = 0.1177
R indices (all data)	R1 = 0.0551 , wR2 = 0.1422
Goodness-of-Fit on F^2	1.147
Largest and mean Δ/σ	0.000 0.000
Largest difference peak	1.624 e \AA^{-3}
Largest difference hole	-2.159 e \AA^{-3}

Refinement details :

Program used SHELXL (Sheldrick 1997)

CifRtf version used 2.0

Table 59: Selected Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for fn045 . $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Hg(1)	9539.03(17)	5127.78(13)	2650.25(12)	37.96(12)
Cl(1)	9526.1(14)	4681.8(9)	1502.3(8)	47.9(4)
Cl(2)	7912.8(15)	4945.3(13)	3189.5(12)	7.06(6)
Cl(3)	9872.6(12)	6401.2(8)	2584.1(7)	38.7(3)
Cl(4)	10959.8(14)	4568.6(10)	3263.5(10)	59.2(5)
P(1)	5416.5(11)	2958.3(8)	-582.6(8)	33.0(3)

Table 60: Selected Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for fn045 .

Hg(1)-Cl(4)	2.4682(16)	Hg(1)-Cl(2)	2.4942(18)
Hg(1)-Cl(1)	2.5019(17)	Hg(1)-Cl(3)	2.5051(15)
P(1)-C(1A)	1.785(6)	P(1)-C(1B)	1.788(6)
P(1)-C(1C)	1.798(6)	P(1)-C(1D)	1.802(6)
C(1D)-P(1)-C(1B)	110.5(3)	C(1D)-P(1)-C(1C)	107.3(3)
C(1D)-P(1)-C(1A)	110.3(3)	C(1C)-P(1)-C(1B)	110.4(3)
C(1C)-P(1)-C(1A)	109.4(3)	C(1B)-P(1)-C(1A)	108.9(3)

Symmetry operations used for equivalent atoms :

A : $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$

$-x, -y, -z$

$x-1/2, -y-1/2, z-1/2$

Table 61 Crystal Data and Data Collection Parameters:

Compound	Fn045
Chem. formula	C ₅₀ H ₄₂ Cl ₁₀ Hg P ₂
Form. wght.	1259.93
Cryst. size [mm]	0.42 x0.30 x0.28
Cryst. system	Monoclinic
Space group	<i>P2(1)/m</i>
a, [Å]	13.28230(10)
b, [Å]	19.32390(10)
c, [Å]	20.4663(2)
α, [°]	90
β, [°]	92.5638(2)
γ, [°]	90
V, [Å ³]	5247.74(7)
Z	4
ρ(calcd.), [Mg/m ³]	1.5947
μ [mm ⁻¹]	3.537
F(000)	2488
Index range	-15 ≤ h ≤ 15 -22 ≤ k ≤ 21 -23 ≤ l ≤ 23
2 θ [°]	25.44
Temp, [K]	200(2)
Refl. collected	8235
Refl. unique	2198
Refl. observed (4σ)	2589
R (int.)	0.0508
No. variables	567
Weighting scheme ¹	0.0412/ x/y
	0.6537
GOOF	1.147
Final R (4σ)	0.0426
Final wR2	0.1177
Larg. res. peak [e/Å ³]	0.304

$$1 \quad w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (xP)^2 + yP; \quad P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

7.6. Kristallographische Daten $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$

Summenformel : C₅₂ H₄₀ N₂ P₂ Pd S₄

Tab. 62 Crystal data and data collection

Tab. 63 Solution and refinement

Tab. 64 Bond lengths and angles

Table 62: Crystal data and data collection

Empirical formula	C ₅₂ H ₄₀ N ₂ P ₂ Pd S ₄	
Formula weight	1017.53	
Crystal size	0.18 x 0.06 x 0.05 mm	
Crystal color and habit	red rod	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<i>P</i> 21/ <i>m</i>	
Unit cell dimensions	a = 10.08290(10) Å	α = 90.00 °
	b = 15.89010(10) Å	β = 91.7217(4) °
	c = 14.57850(10) Å	γ = 90.00 °
Volume	2334.69(3) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.447453(19) Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.686 mm ⁻¹	
F(000)	1040	
Diffractometer used	CCD	
Radiation and wavelength	MoKα λ with $\lambda=0.71073$ Å	
Temperature	200(2) K	
2θ range for data collection	0.99 to 27.485°	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 13 -20 ≤ k ≤ 20 -18 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	5345	
Independent reflections	4144 (R _{int} = 0.0402)	
Observed reflections	2198 (F > 4σ(F))	
Absorption correction	numerical	
Max. and min. transmission	0.9766 and 0.9162	

Experimental details :

Crystal embedded in oil and mounted with Lithelen

Table 63: Solution and refinement

Structure	solution program	SIR97
Solution	direct methods	
Refinement method	Full-matrix Least-Squares on F^2	
Hydrogen atoms	none	
Weighting scheme	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (P)^2 + P$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	
Data / restraints / parameters	5345 / 0 / 286	
Data-to-parameter-ratio	21.9 : 1 (18.6 : 1 [$F > 4\sigma(F)$])	
Final R indices [$F > 4\sigma(F)$]	R1 = 0.0402 , wR2 = 0.1102	
R indices (all data)	R1 = 0.0648 , wR2 = 0.1523	
Goodness-of-Fit on F^2	1.184	
Largest and mean Δ/σ	0.000 0.000	
Largest difference peak	0.804 $e\text{\AA}^{-3}$	
Largest difference hole	-1.556 $e\text{\AA}^{-3}$	
Refinement details :		
Program used	SHELXL (Sheldrick 1997)	
CifRtf version used	2.0	

Table 64: Selected Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for fn037 .

Pd(1)-S(1)	2.3394(8)	Pd(1)-S(2)	2.3373(9)
Pd(1)-S(1A)	2.3394(8)	Pd(1)-S(2A)	2.3373(9)
P(1)-C(1A)	1.785(6)	P(1)-C(1B)	1.788(6)
P(2)-C(1C)	1.798(6)	P(2)-C(1D)	1.802(6)
S(1)-C(1)	1.689(4)	N(1)-C(1)	1.138(5)
S(2)-C(2)	1.681(3)	N(2)-C(2)	1.151(4)
P(1)-C(1A)	1.801(3)	P(1)-C(1B)	1.791(3)
P(2)-C(1C)	1.796(3)	P(2)-C(1D)	1.807(3)
S(2)-Pd(1)-S(2A)	180.00(3)	S(1)-Pd(1)-S(1A)	180.0
S(2)-Pd(1)-S(1)	90.91(3)	S(2)-Pd(1)-S(1A)	89.09(3)
S(1)-Pd(1)-S(2A)	89.09(3)	S(2A)-P(1)-S(1A)	90.91(3)
C(1)-S(1)-Pd(1)	110.05(13)	N(1)-C(1)-S(1)	176.2(3)
C(2)-S(2)-Pd(1)	107.14(12)	N(2)-C(2)-S(2)	178.0(3)
C(1D)-P(1)-C(1B)	108.29(16)	C(1D)-P(1)-C(1C)	114.28(16)
C(1D)-P(1)-C(1A)	108.66(15)	C(1C)-P(1)-C(1B)	107.04(14)
C(1C)-P(1)-C(1A)	107.34(14)	C(1B)-P(1)-C(1A)	111.27(14)

Symmetry operations used for equivalent atoms :A : $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$ $-x, -y, -z$ $x-1/2, -y-1/2, z-1/2$

Table 65. Crystal Data and Data Collection Parameters:

Compound	fn037
Chem. formula	C ₅₂ H ₄₀ N ₂ P ₂ Pd S ₄
Form. wght.	1017.53
Cryst. size [mm]	0.18 x 0.06 x 0.05
Cryst. system	Monoclinic
Space group	<i>P2(1)/m</i>
a, [Å]	10.08290(10)
b, [Å]	15.89010(10)
c, [Å]	14.57850(10)
α, [°]	90
β, [°]	91.7217(4)
γ, [°]	90
V, [Å ³]	2334.69(3)
Z	2
ρ(calcd.), [Mg/m ³]	1.447
μ [mm ⁻¹]	0.686
F(000)	1040
Index range	-12 ≤ h ≤ 13 -20 ≤ k ≤ 20 -18 ≤ l ≤ 18
2 θ [°]	28.50
Temp, [K]	200(2)
Refl. collected	40926
Refl. unique	5345
Refl. observed (4σ)	4144
R (int.)	0.0648
No. variables	286
Weighting scheme ¹ x/y	0.0412/ 0.6537
GOOF	1.148
Final R (4σ)	0.0402
Final wR2	0.1102
Larg. res. peak [e/Å ³]	0.304

¹ $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (P)^2 + P$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

8. Literatur

- ¹ E.Keßenich, F.Kopp, P.Mayer, A.Schulz, *Angew. Chem.* **2001**, *113*(10), im Druck.
- ² A.F.Holleman, E.Wiberg, N.Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101.Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1995**, 599-612.
- ³ T.M.Klapötke, I.C. Tornieporth-Oetting, *Chemie der Nichtmetalle*, VCH, Weinheim, **1994**, 261-265, 299-303.
- ⁴ Norman Greenwood, Alan Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1988**, 946-969.
- ⁵ N.Burford, J.Passmore, J.C.P.Sanders, in *From Atoms to Polymers*, (Hersg.: J.F.Liebman, A. Greenberg), VCH, Weinheim, **1989**, 53.
- ⁶ T.M.Klapötke, I.C. Tornieporth-Oetting, *Chemie der Nichtmetalle*, VCH, Weinheim, **1994**, S.385.
- ⁷ M.Villena-Blanco, W.L. Jolly, *Inorg. Syntheses* Vol. IX, McGraw-Hill, **1967**, 98-111.
- ⁸ J.Passmore, M.Shriver, *Inorganic Chem.*, **1988**, *27*, 2749.
- ⁹ O.Glemser, R.Mews, H.W Roesky, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 1523-1528.
- ¹⁰ S.Herler, H.Nöth, P.Mayer, A.Schulz, M.Suter, M.Vogt, eingereicht.
- ¹¹ G.Beber, J Hanich, K.Dehnicke, *Z. Naturforsch.*, **1984**, *40b*, 9-12.
- ¹² P.Schwerdtfeger, M.Dolg, W.H.E.Schwarz, G.A.Bowmaker, P.D.W.Boyd *J. Chem. Phys.*, **1989**, *91*, 1762.
- ¹³ M.Knaupp, P.v.R.Schleyer, H.Stoll, J. Preuss, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 6012.
- ¹⁴ P.G.Watson, E.Lork, R:Mews, *J.Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1069-1070.
- ¹⁵ K.O.Christe, W.W.Wilson *J. Fluor. Chem.*, **1990**, *47*, 117-120.
- ¹⁶ A.F.Holleman, E.Wiberg, N.Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101.Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1995**, S.1838-1841.
- ¹⁷ E.Kessenich, K.Polborn, A.Schulz *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 1102-1109.
- ¹⁸ U.Demant, Konradi, J.Peblar, U.Müller, K.Dehnicke *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1984**, *515*, 69-80.
- ¹⁹ a) D. Wollins *Nonmetal Rings, Cages and Clusters*, Wiley, New York, **1988**;
b) A. J. Banister *Nature (London), Phys. Sci.* **1972**, *237*, 92;
c) H. W. Roesky *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 91;
d) B. M. Gimarc, N. Trinajstić *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 1442;
e) R. Gleiter *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 444;
f) R. D. Harcourt, H. M. Hügel *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1980**, *43*, 239;
g) T. Chivers, R. T. Oakley *Top. Curr. Chem.* **1982**, *102*, 117.

-
- ²⁰ B.M.Gimarc, A.Jurić, J.Trinajstić, *Inorg.Chim.Acta*, **1985**, 102, 105-112.
- ²¹ J.W.Lauber, J.A.Ibers, *Inorg.Chem.*, **1975**, 14, 348.
- ²² Gmelin Cu [B1] 61, Verlag Chemie GmbH: Weinheim, 257.
- ²³ Gmelin Pd [B2] 61, Verlag Chemie GmbH: Weinheim, 221.
- ²⁴ T.M. Klapötke, A.Schulz, *Quantenmechanische Methoden in der Hauptgruppenchemie*, Spektrum Akademischer Verlag, **1996**.
- ²⁵ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian 98, Revision A.6, Gaussian Inc.: Pittsburgh, PA, 1998.
- ²⁶ G. Schaftenaar, Molden V3.6, , CMBI, the Netherlands.
- ²⁷ A.D.Becke, *J.Chem. Phys.* 1993, 98, 5648-5652.
- ²⁸ A.F.Holleman, E.Wiberg, N.Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101.Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1995**, 1837-1839.
- ²⁹ W.L. Jolly, K.D. Maguire, *Inorganic Synthesis*, **1967**, S.107-109.
- ³⁰ Gmelin Ag [B3] 61, Verlag Chemie GmbH: Weinheim, 334.
- ³¹ Gmelin Ag [B3] 61, Verlag Chemie GmbH: Weinheim, 297.
- ³² U. Demant, E. Conradi, J. Pepler, U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **1984**, 515, 69-80.
- ³³ O.Glemser, B.Krebs, J.Wegner, E.Kindler, *Angew.Chem.*, **1969**, 81, 568.
O.Glemser, B.Krebs, J.Wegner, E.Kindler, *Angew.Chem., Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 598.
- ³⁴ D.Tran Qui, A.Daoud, T.Mhiri, *Acta Crys., Sect.C (Cr.Str.Comm.)*, **1989**, 45, 33.
- ³⁵ Gmelin S-N-Verbindungen [B2], Verlag Chemie GmbH: Weinheim, 221.