

Zersetzung von Tetramethylammoniumcyansulfid und Kristallstrukturen von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+\text{HSO}_4^- \cdot \text{SO}_2$ und $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2 \text{SO}_2$

Andreas Kornath* und Oliver Blecher

Dortmund, Fachbereich Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Oktober 2001.

Inhaltsübersicht. Tetramethylammoniumcyansulfid zersetzt sich in SO_2 bei -70°C in HCN , $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+\text{HSO}_4^- \cdot \text{SO}_2$ und $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2 \text{SO}_2$. Eine Reaktionsfolge der Zersetzung wird diskutiert. Die gebildeten Salze werden durch Infrarot- und Ramanspektroskopie sowie durch Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert. $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+\text{HSO}_4^- \cdot \text{SO}_2$ kristallisiert mono-

klin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit $a = 709.2(1) \text{ pm}$, $b = 1479.7(1) \text{ pm}$, $c = 989.6(1) \text{ pm}$, $\beta = 90.86(1)^\circ$ und $Z = 4$. $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2\text{SO}_2$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit $a = 1212.9(1) \text{ pm}$, $b = 1970.1(1) \text{ pm}$, $c = 1773.8(1) \text{ pm}$, $\beta = 109.42(1)^\circ$ und $Z = 8$.

Decomposition of Tetramethylammonium Cyanosulfite and Crystal Structures of $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+\text{HSO}_4^- \cdot \text{SO}_2$ and $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2 \text{SO}_2$

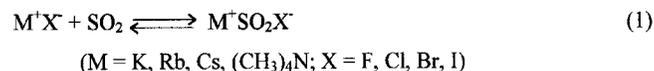
Abstract. Tetramethylammonium cyanosulfite decomposes in SO_2 at -70°C to give HCN , $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+\text{HSO}_4^- \cdot \text{SO}_2$ and $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2 \text{SO}_2$. A reaction sequence for the decomposition is discussed. The formed salts are characterized by infrared, Raman spectroscopy, and single crystal X-ray diffraction. $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+\text{HSO}_4^- \cdot \text{SO}_2$ crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$ with $a = 709.2(1) \text{ pm}$, $b = 1479.7(1) \text{ pm}$, $c = 989.6(1) \text{ pm}$,

$\beta = 90.86(1)^\circ$ and four formula units per unit cell. $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2 \text{SO}_2$ crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$ with $a = 1212.9(1) \text{ pm}$, $b = 1970.1(1) \text{ pm}$, $c = 1773.8(1) \text{ pm}$, $\beta = 109.42(1)^\circ$ and eight formula units per unit cell.

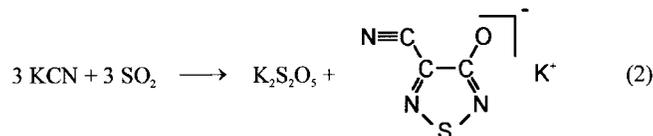
Keywords: Hydrogensulfates; Sulfur dioxide adducts; Cyanosulfite; Crystal structure

Einleitung

Halogensulfite werden in der Regel durch Reaktion von Schwefeldioxid mit Halogeniden großer Kationen dargestellt Gl. (1). Sie sind seit längerer Zeit bekannt und im Fall der Fluorsulfite gut untersucht [1–7].



Pseudohalogen-sulfite sind dagegen weniger intensiv untersucht worden, auch wenn das Cyansulfid $[\text{SO}_2\text{CN}]^-$ bereits im Jahr 1879 erstmals erwähnt wurde [8]. Bei nachfolgenden Versuchen zur Synthese von Cyansulfiten wurden diese jedoch nicht als Produkt erhalten. So ist beispielsweise ein Niederschlag aus SO_2 und KCN in HCN -Lösung als $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ charakterisiert worden [9]. Außerdem berichteten Ross und Smith über die Bildung von Kalium-3-cyanhydroxy-1,2,5-thiadiazolat nach Gl. (2) [10].



Im Rahmen unserer Studien über Halogen- und Pseudohalogen-sulfite [7,11–14] konnten wir Tetramethylammoniumcyansulfid nach Gl. (3) darstellen und durch NMR- und Schwingungsspektroskopie charakterisieren, die im Einklang mit theoretischen Berechnungen stehen [15].



Es handelt sich dabei um einen hellgelben Feststoff, der bis -10°C beständig ist, sich in SO_2 -Lösung aber bereits nach einem Tag bei -50°C zersetzt. Diese Reaktion ist komplexer als im Falle der von uns untersuchten analogen Pseudohalogen-sulfite $[\text{NCS}-\text{SO}_2]^-$ und $[\text{N}_3-\text{SO}_2]^-$, welche lediglich in die Edukte zerfallen [13,14]. Wir haben die Zersetzungsreaktion von $[\text{SO}_2\text{CN}]^-$ eingehend untersucht und berichten hier über die erhaltenen Ergebnisse.

* Priv.-Doz. Dr. Andreas Kornath
Universität Dortmund, Fachbereich Chemie
Otto Hahn Straße 6, D-44221 Dortmund
Fax: +49-231-755-3797
e-mail: kornath@chemie.uni-dortmund.de

Experimentelles

In einem ausgeheizten Duranglasgefäß mit fettfreiem Hahn (Fa. Young) werden 0.13 g (1.3 mmol) Tetramethylammoniumcyanid vorgelegt. Dazu werden bei -196 °C ca. 2 ml Schwefeldioxid kondensiert. Das Reaktionsgemisch wird auf -60 °C gebracht und geschüttelt, bis sich eine klare, hellgelbe Lösung gebildet hat. Diese wird bei -70 °C auf etwa ein Viertel des ursprünglichen Volumens eingengt. In das Reaktionsgefäß werden bei -196 °C wenige Milligramm Wasser einkondensiert. Nach erneutem Erwärmen auf -70 °C wird das Gefäß mit 1 bar Sauerstoff gefüllt und ca. eine Woche bei dieser Temperatur belassen. An der Gefäßwand scheiden sich hellgelbe Kristalle von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+\text{HSO}_4^-\cdot\text{SO}_2$ ab. Das entstehende Salz ist unter überschüssigem Schwefeldioxid bei Raumtemperatur beständig, gibt im Vakuum das gebundene SO_2 aber langsam ab.

Zur Darstellung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2\text{SO}_2$ wird entsprechend der oben angegebenen Vorschrift die Reaktionslösung angesetzt. Aus dieser werden jedoch nach einigen Tagen die gebildeten Kristalle nicht entnommen, sondern die Lösung verbleibt für mehrere Monate bei -70 °C . Die entstandenen schwach gelben Kristalle von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2\text{SO}_2$ sind bei Raumtemperatur beständig und geben im Vakuum einen Teil des gebundenen Schwefeldioxids langsam ab. Die Aufnahme der Röntgenstrukturen erfolgte im Kaltgasstrom bei -100 °C an einem Nonius Kappa CCD-Diffraktometer.

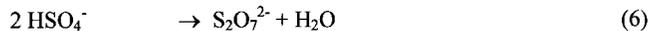
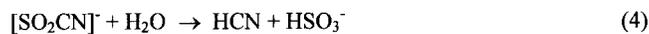
Die Produkte wurden IR- und Ramanspektroskopisch charakterisiert. Für die Raman-spektroskopischen Untersuchungen (ISA T 64000; Ar-Laser: $\lambda = 514.5\text{ nm}$, Spectra Physics) wurden die Proben in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Glasküvette abgefüllt. Zur Aufnahme der IR-Spektren (Bruker IFS 113v) wurde die Substanz in einer mit Stickstoff als Schutzgas gespülten und gekühlten Meßzelle ohne Verreibungsmittel auf einer Caesiumbromidscheibe vermessen. Die Messungen der NMR-Spektren (Bruker DPX 300) erfolgten bei -60 °C in der Reaktionslösung von SO_2 . Als externer Standard wurde TMS benutzt.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$) $\delta = 3.44$ (s, $(\text{CH}_3)_4\text{N}$), 4.87 (s, HCN); $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$) $\delta = 55.74$ (s, $(\text{CH}_3)_4\text{N}$), 110.41 (s, HCN).

Bildung der Zersetzungsprodukte von $[\text{SO}_2\text{CN}]^-$

Das Cyansulfition zersetzt sich unter Farbänderung von gelb über rot nach braun, wenn die Temperatur der Lösung in SO_2 über -50 °C steigt. Bei -70 °C kann kein Wechsel der Farbe beobachtet werden, aber eine Charakterisierung der sich abscheidenden Kristalle zeigt, daß selbst bei dieser Temperatur nach einigen Tagen Zersetzung stattfindet. Mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie der Lösung kann das zwischenzeitliche Auftreten von HCN nachgewiesen werden. Die Zersetzungsprodukte, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+\text{HSO}_4^- \cdot \text{SO}_2$ und $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2\text{SO}_2$, wurden durch IR- und Ramanspektroskopie sowie Einkristallröntgenstrukturanalysen charakterisiert.

Aus den erhaltenen Daten der Schwingungs- und NMR-Spektren sowie der Röntgenstrukturanalysen von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+\text{HSO}_4^- \cdot \text{SO}_2$ und $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2\text{SO}_2$ kann man auf die bei der Zersetzung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{SO}_2\text{CN}]^-$ ablaufenden Reaktionen schließen. Folgender Reaktionsablauf wird vorgeschlagen Gl. (4) – (6).



Gl. (4) beschreibt die Hydrolyse von Cyansulfid. Der entstehende Cyanwasserstoff wurde durch NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Der für Gl. (5) benötigte Sauerstoff ist wahrscheinlich zusammen mit Feuchtigkeit durch ein undichtetes Teflonventil in das evakuierte Gefäß eingedrungen. Wenn reiner Sauerstoff zugeführt wird, verläuft die Reaktion schneller, wird das Reaktionsgefäß aber von Anfang an mit einem Überdruck an Stickstoff gefüllt, findet keine Reaktion statt. Bei Befüllung und Lagerung unter striktem Feuchtigkeitsausschluß, das heißt wenn für die Hydrolyse des $[\text{SO}_2\text{CN}]^-$ kein Wasser zur Verfügung steht, findet auch keine Reaktion mit Sauerstoff statt. Cyansulfid ist also durch reinen Sauerstoff nicht oxidierbar. Da Gl. (6) nur bei hohen Temperaturen schnell abläuft [16], akkumuliert sich das Hydrogensulfat und kann Kristalle bilden. Erst nach mehreren Monaten Reaktionszeit hat sich genügend Disulfat gebildet, um ebenfalls kristallin auszufallen. Eine ähnliche Reaktion, die Bildung von Disulfaten aus Schwefeldioxid, Wasser, Hydroxiden und Sauerstoff, ist in der Literatur bekannt, doch konnten keine Zwischenstufen nachgewiesen werden [17,18].

Schwingungsspektren

Die IR- und Ramanspektren von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+\text{HSO}_4^- \cdot \text{SO}_2$ und $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2\text{SO}_2$ sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Zuordnungen wurden durch Vergleich mit Literaturdaten für HSO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ und SO_2 getroffen [19–24]. Die Schwingungsfrequenzen des Schwefeldioxids werden bei 1323/1337, 1147/1155 und 528/530 cm^{-1} beobachtet. Diese Werte weichen kaum von denen des reinen SO_2 ab [23], was für eine nur schwache Wechselwirkung mit den anderen Ionen spricht.

Die für das Hydrogensulfation bei 2926 cm^{-1} erwartete $\nu(\text{OH})$ -Schwingung wird möglicherweise durch die $\nu(\text{CH})$ -Schwingungen des Kations verdeckt. Die Deformationsschwingungen $\delta(\text{OH})$ und $\gamma(\text{OH})$, die im KHSO_4 bei 1228/1255 cm^{-1} bzw. 633/660 cm^{-1} liegen [22], werden auch im vorliegenden Addukt an den entsprechenden Positionen gefunden. Die antisymmetrischen SO_3^- bzw. SO_2 -Streckschwingungen von HSO_4^- und SO_2 überlagern sich erwartungsgemäß. Die symmetrische SO_2 -Streckschwingung liegt im Hydrogensulfat bei höheren Wellenzahlen als im Schwefeldioxid, was im geringeren Umfang auch bei der Schwefelsäure zu beobachten ist [25].

Die für das Disulfation beobachteten Schwingungen unterscheiden sich nicht von den beim Natrium- und Kaliumdisulfat gemessenen [24].

Kristallstruktur von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+\text{HSO}_4^- \cdot \text{SO}_2$

$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+\text{HSO}_4^- \cdot \text{SO}_2$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$ mit $a = 709.2(1)\text{ pm}$, $b = 1479.7(1)\text{ pm}$, $c =$

Tabelle 1 Schwingungsfrequenzen in cm^{-1} und Zuordnungsvorschläge von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+\text{HSO}_4^- \cdot \text{SO}_2$ und $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2 \text{SO}_2$.

$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+\text{HSO}_4^- \cdot \text{SO}_2$		Zuordnungsvorschlag	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2\text{SO}_2$		Zuordnungsvorschlag
IR	Raman	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+ \text{HSO}_4^{2-} \cdot \text{SO}_2$	IR	Raman	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+ \text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot \text{SO}_2$
3050 (vw)	3043 (20)	} νCH_3	3030 (m)	3035 (100)	} νCH_3
3011 (vw)				2994 (23)	
2987 (w)	2991 (15)			2973 (40)	
2966 (w)	2963 (15)			2935 (37)	
	2930 (10)			2897 (10)	
	2820 (7)				
2462 (w)		$\nu_s \text{SO}_2 + \nu_{\text{as}} \text{SO}_2$	2880 (vw)	2897 (10)	} $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$
			1498 (s)		
	2098 (1)	} $\nu \text{C}\equiv\text{N}^{\text{c}}$	1424 (w)	1428 (4)	} $\delta_s \text{CH}_3$
2088 (s)	2090 (1)				
2072 (s)					
1754 (vw)				1337 (1)	$\nu_{\text{as}} \text{SO}_2$
1710 (w)			1300 (w)	1296 (2)	$\nu_{\text{as}} \parallel \text{SO}_3$
1489 (vs)		} $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$	1266 (m)	1277 (2)	} $\nu_{\text{as}}' \parallel \text{SO}_3$
1452 (sh)	1461 (10)				
1421 (m)	1420 (2)	$\delta_s \text{CH}_3$		1184 (3)	} $\nu_{\text{as}} \perp \text{SO}_3$
1323 (vs)	1328 (12)				
1240 (s)	1239 (2)	$\nu_{\text{as}} \text{SO}_2$		1173 (vs)	} $\nu_s \text{SO}_2$
1207 (s)		δOH	1101 (s)	1155 (37)	
		} $\nu_s \text{SO}_2$		1089 (57)	} $\nu_s \text{SO}_3$
	1181 (1)			1085 (w)	
	1155 (sh)	} $\nu_s \text{SO}_2$	1051 (m)	1051 (1)	} $\nu_s' \text{SO}_3$
1147 (vs)	1148 (100)			1038 (m)	
	1143 (sh)		966 (vs)	954 (30)	} $\nu_{\text{as}} \text{C}_4\text{N}$
	1085 (1)	$\nu_s \text{SO}_3^{\text{d}}$			
1057 (m)		νSO	782 (m)		$\nu_{\text{as}} \text{SOS}$
1034 (m)		νSO		761 (25)	$\nu_s \text{C}_4\text{N}$
1004 (m)	1007 (25)	νSO	732 (vw)	735 (21)	$\nu_s \text{SOS}$
983 (w)				706 (2)	δ
952 (s)	953 (10)	$\nu_{\text{as}} \text{C}_4\text{N}$	651 (s)	649 (2)	δ
863 (m)	862 (5)			592 (1)	} $\delta_{\text{as}} \parallel \text{SO}_3$
764 (m)	756 (20)	} $\nu_s \text{C}_4\text{N}$	577 (s)	592 (1)	
	735 (4)			550 (s)	557 (3)
664 (w)		} γOH		530 (1)	} $\delta_s \text{SO}_3 / \delta \text{SO}_2$
638 (vw)				515 (m)	
590 (sh)	589 (5)	δSO_3		508 (3)	
575 (s)	570 (2)	$\delta_s \text{SO}_3$	460 (m)	460 (8)	$\delta_{\text{as}} \text{C}_4\text{N}$
528 (vs)	528 (5)	δSO_2	430 (vs)	430 (1)	$\gamma \parallel \text{SO}_3$
457 (w)	460 (4)	$\delta_{\text{as}} \text{C}_4\text{N}$		377 (3)	$\delta_s \text{C}_4\text{N}$
439 (m)	431 (7)	δSOH	301 (vw)	319 (37)	$\gamma \parallel \text{SO}_3$
	421 (6)	δSOH		274 (3)	
	373 (3)	$\delta_s \text{C}_4\text{N}$	237 (w)	233 (3)	
229 (m)		} $\nu \text{OH}\cdots\text{O}$		72 (5)	Gitterschw.
	212 (4)				
	118 (3)		Gitterschw.		

s = stark, m = mittel, w = schwach, vs = sehr stark, vw = sehr schwach, sh = Schulter, ν' = Gegentaktschwingung, \parallel und \perp = Schwingung symmetrisch bzw. antisymmetrisch zu einer ausgezeichneten Ebene

^{a)} aus [22]. ^{b)} aus [24]. ^{c)} von unumgesetztem $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{CN}^-$. ^{d)} Spuren von $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$.

989.6(1) pm, $\beta = 90.86(1)^\circ$ und $Z = 4$. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Struktur konnte mit direkten Methoden gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und Fourier-Techniken verfeinert werden. Alle Atome außer Wasserstoff sind anisotrop verfeinert. Die R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] betragen $R1 = 0.0293$ und $wR2 = 0.0766$. Für die Datenreduktion, Strukturlösung und Verfeinerung wurden die Programme PARST [26], SHELXTL PLUS [27], SHELXL93 [28], PLATON [29], MISSYM [30], DENZO [31] und SCALEPACK [32] benutzt [33].

Die Tetramethylammoniumkationen sind annähernd tetraedrisch mit Bindungslängen und -winkeln, die im erwarteten Bereich liegen [34–36]. Die Strukturparameter der

SO_2 -Moleküle im Kristall unterscheiden sich nur wenig von denen in reinem Schwefeldioxid [37].

Das Hydrogensulfation hat eine verzerrt tetraedrische Struktur mit einer verlängerten S-O-Bindung an der Hydroxygruppe. Die O-S-O-Winkel, die das Sauerstoffatom der Hydroxygruppe enthalten, sind gegenüber dem idealen Tetraederwinkel kontrahiert. Die Bindungslängen zum Schwefelatom stehen sowohl bei dem mit dem Wasserstoffatom gebundenen (155.5 pm) als auch bei den nicht mit dem Wasserstoffatom gebundenen (143.5–145.9 pm) Sauerstoffatomen in sehr guter Übereinstimmung mit anderen Hydrogensulfaten. Diese zeigen durchschnittliche Bindungs-

Tabelle 2 Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+\text{HSO}_4^- \cdot \text{SO}_2$ und $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2 \text{SO}_2$.

	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+\text{HSO}_4^- \cdot \text{SO}_2$	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2 \text{SO}_2$
Raumgruppe	P2 ₁ /n (Nr. 14)	P2 ₁ /n (Nr. 14)
a / pm	709.2(1)	1212.9(1)
b / pm	1479.7(1)	1970.1(1)
c / pm	989.6(1)	1773.8(1)
β / °	90.86(1)	109.42(1)
Zellvolumen / 10 ⁶ pm ³	1038.4(2)	3997.4(4)
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Dichte (berechnet) / g cm ⁻³	1.505	1.504
Z	4	8
Kristallgröße / mm	0.05 x 0.06 x 0.1	0.175 x 0.125 x 0.125
Molmasse / g mol ⁻¹	235.27	452.53
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	0.513	0.527
Temperatur / K	173(2)	173(2)
F(000)	496	1904
Wellenlänge / pm	71.069	71.069
gemessener θ -Bereich / °	2.48 ≤ θ ≤ 25.66	2.06 ≤ θ ≤ 25.73
Indexbereich	-8 ≤ h ≤ 7, -15 ≤ k ≤ 16, -11 ≤ l ≤ 7	0 ≤ h ≤ 12, -23 ≤ k ≤ 24, -21 ≤ l ≤ 19
Reflexe beobachtet / unabhängig	4803 / 1679 [R(int) = 0.0283]	13388 / 6947 [R(int) = 0.0509]
variierte Parameter	170	451
Goodness-of-fit an F ²	1.047	0.859
endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0293, wR2 = 0.0766	R1 = 0.0506, wR2 = 0.1106
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0444, wR2 = 0.0817	R1 = 0.1355, wR2 = 0.1392
größtes Maximum und Minimum / e · 10 ⁻⁶ pm ⁻³	0.290 und -0.344	0.620 und -0.376
Strukturverfeinerung	volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate	volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate
Atomstreu Faktoren	aus [47]	aus [47]

Tabelle 3 Ausgewählte Bindungslängen in pm und -winkel in ° von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+\text{HSO}_4^- \cdot \text{SO}_2$.

S(1)-O(2)	140.9(2)	O(2)-S(1)-O(1)	116.3(1)
S(1)-O(1)	141.3(2)	O(4)-S(2)-O(5)	113.8(1)
S(2)-O(4)	143.5(2)	O(4)-S(2)-O(6)	112.6(1)
S(2)-O(5)	143.7(2)	O(5)-S(2)-O(6)	112.1(1)
S(2)-O(6)	145.9(2)	O(4)-S(2)-O(3)	104.1(1)
S(2)-O(3)	155.5(2)	O(5)-S(2)-O(3)	107.5(1)
O(3)-H(1)	74(3)	O(6)-S(2)-O(3)	105.9(1)
O...O	261.5(3)	S(2)-O(3)-H(1)	107(3)

längen von 143 pm bis 148 pm für d(S-O) und 154 bis 158 pm für d(S-OH) [38–41]. Die Kontraktion der O-S-O-Winkel um die Position der OH-Gruppe kann ebenfalls in Verbindungen wie $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+\text{HSO}_4^-$ $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{P}]^+\text{HSO}_4^-$ oder KHSO_4 beobachtet werden [41–43].

Die Hydrogensulfationen bilden ein Dimer, das über zwei Wasserstoffbrücken verknüpft ist (Abb. 1 und 2). In Kristallen von KHSO_4 , $\beta\text{-NaHSO}_4$ und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{P}]^+\text{HSO}_4^-$ wird ein ähnlich aufgebautes Dimer gefunden [41,44,45]. Die Wasserstoffbrückenbindungen, gemessen an den O...O-Abständen [261.5(3) pm], unterscheiden sich nicht signifikant von denen im KHSO_4 [263.0(5) pm] und $\beta\text{-NaHSO}_4$ [267(3) pm] und sind etwas schwächer als im $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{P}]^+\text{HSO}_4^-$ [258.5(5) pm]. Für Wasserstoffbrückenbindungen des Typs S-O-H...O, an denen HSO_4^- -Ionen beteiligt sind, ist ein linearer Zusammenhang zwischen den O...O- und S-OH-Abständen bekannt [40]. Danach geht eine O...O-Abstandsverkürzung (Stärkung der

Tabelle 4 Ausgewählte Bindungslängen in pm und -winkel in ° von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2 \text{SO}_2$.

S(1)-O(11)	141.6(3)	O(11)-S(1)-O(12)	116.4(2)
S(1)-O(12)	141.6(3)	O(21)-S(2)-O(22)	116.8(2)
S(2)-O(21)	141.4(3)	O(32)-S(3)-O(31)	117.0(2)
S(2)-O(22)	141.4(3)	O(42)-S(4)-O(41)	117.0(2)
S(3)-O(32)	141.5(3)	O(52)-S(5)-O(53)	114.6(2)
S(3)-O(31)	142.1(3)	O(52)-S(5)-O(51)	114.1(2)
S(4)-O(42)	140.9(3)	O(53)-S(5)-O(51)	112.7(2)
S(4)-O(41)	141.5(3)	O(52)-S(5)-O(69)	108.5(2)
S(5)-O(52)	141.8(3)	O(53)-S(5)-O(69)	99.9(2)
S(5)-O(53)	142.3(4)	O(51)-S(5)-O(69)	105.6(2)
S(5)-O(51)	145.1(3)	O(63)-S(6)-O(61)	115.0(2)
S(5)-O(69)	161.6(3)	O(63)-S(6)-O(62)	113.1(2)
S(6)-O(63)	141.7(3)	O(61)-S(6)-O(62)	114.3(2)
S(6)-O(61)	143.3(3)	O(63)-S(6)-O(69)	106.5(2)
S(6)-O(62)	144.4(3)	O(61)-S(6)-O(69)	107.8(2)
S(6)-O(69)	164.1(3)	O(62)-S(6)-O(69)	98.2(2)
S(7)-O(73)	136.9(4)	S(5)-O(69)-S(6)	124.0(2)
S(7)-O(71)	139.7(4)	O(73)-S(7)-O(71)	115.1(3)
S(7)-O(72)	142.8(3)	O(73)-S(7)-O(72)	114.6(2)
S(7)-O(89)	158.6(4)	O(71)-S(7)-O(72)	113.8(3)
S(8)-O(83)	141.9(3)	O(73)-S(7)-O(89)	105.6(3)
S(8)-O(81)	142.7(3)	O(71)-S(7)-O(89)	106.0(3)
S(8)-O(82)	142.5(3)	O(72)-S(7)-O(89)	99.8(2)
S(8)-O(89)	163.1(3)	O(83)-S(8)-O(81)	114.4(2)
		O(83)-S(8)-O(82)	114.3(2)
		O(81)-S(8)-O(82)	114.3(2)
		O(83)-S(8)-O(89)	97.5(2)
		O(81)-S(8)-O(89)	106.5(2)
		O(82)-S(8)-O(89)	107.9(2)
		S(7)-O(89)-S(8)	126.9(2)

Wasserstoffbrückenbindung) mit einer Schwächung der O-H-Bindung und einer Stärkung der S-O-Bindung einher. Im

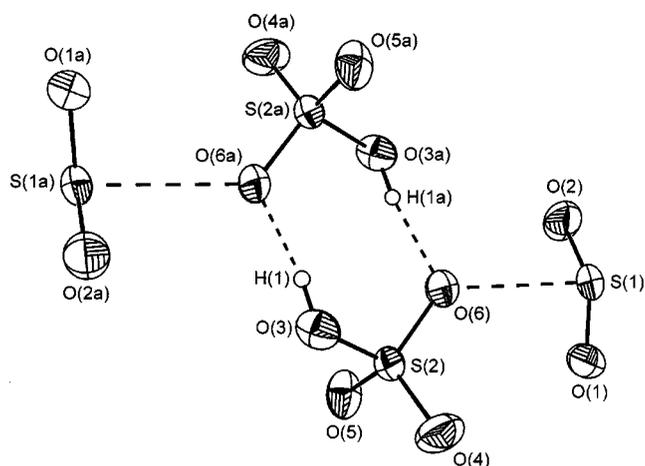


Abb. 1 Koordination von HSO_4^- und SO_2 in $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+\text{HSO}_4^- \cdot \text{SO}_2$. Schwingungsellipsoide für alle Nicht-Wasserstoff-Atome sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Die Länge der Kontakte beträgt $\text{H}(1)\text{-O}(6a)$: 188(3) pm, $\text{S}(1)\text{-O}(6)$: 275.2(2) pm. Der Winkel an der Wasserstoffbrückenbindung ist $\text{O}(3)\text{-H}(1)\text{-O}(6a)$: 173(4)°. Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome: (a) = 1-x, 1-y, -z.

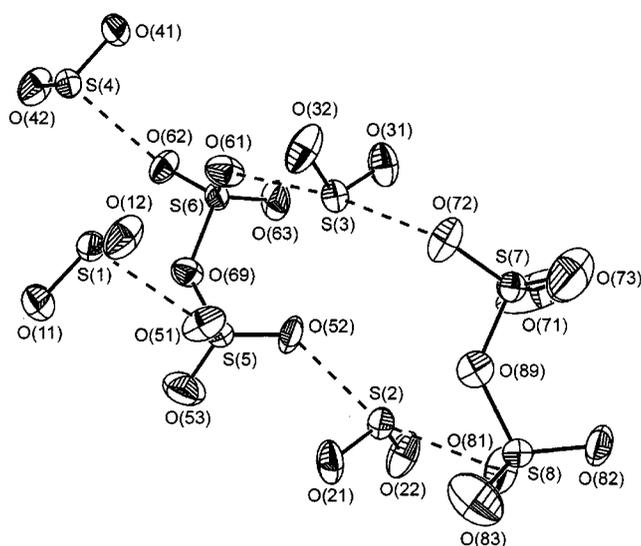


Abb. 3 Koordination von $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ und SO_2 in $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2 \text{SO}_2$. Schwingungsellipsoide für alle Atome sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Die Länge der Kontakte beträgt $\text{S}(1)\text{-O}(51)$ 270.4(4) pm, $\text{S}(2)\text{-O}(52)$ 285.1(3) pm, $\text{S}(2)\text{-O}(81)$ 270.7(3) pm, $\text{S}(3)\text{-O}(61)$ 273.8(4) pm, $\text{S}(3)\text{-O}(72)$ 275.6(3) pm, $\text{S}(4)\text{-O}(62)$ 271.8(3) pm.

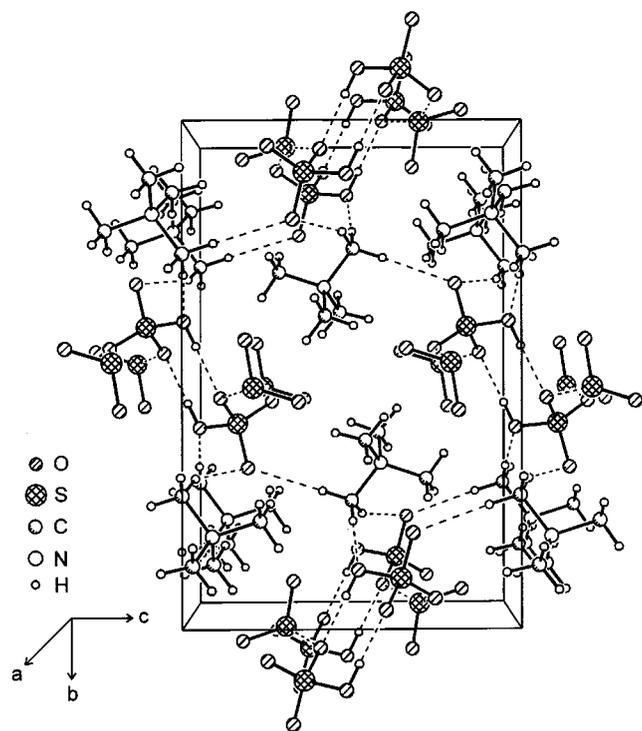


Abb. 2 Darstellung der Elementarzelle von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+\text{HSO}_4^- \cdot \text{SO}_2$. Blickrichtung entlang der a-Achse.

$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+\text{HSO}_4^- \cdot 2 \text{SO}_2$ liegt ein um 2 pm längerer S-OH-Abstand [155.5(2) pm] als nach dieser Korrelation erwartet vor. Ursache hierfür könnten Kontakte der Sauerstoffatome mit SO_2 -Molekülen und den Kationen sein.

Die Schwefeldioxidmoleküle im Kristall sind über S-O-Kontakte von 275.2(2) pm (Summe der van der Waals Radien: 332 pm) mit dem Akzeptorsauerstoffatomen der Wasserstoffbrückenbindungen verbunden. Das Sauerstoffatom der OH-Gruppe bildet einen Kontakt von 245(2) pm (Summe der van der Waals Radien: 272 pm) zum Tetramethylammoniumkation aus, und verknüpft die Ionen im Kristall zu einem dreidimensionalen Netzwerk.

Kristallstruktur von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2 \text{SO}_2$

$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2 \text{SO}_2$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P}2_1/n$ mit $a = 1212.9(1)$ pm, $b = 1970.1(1)$ pm, $c = 1773.8(1)$ pm, $\beta = 109.42(1)^\circ$ und $Z = 8$. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und Fourier-Techniken verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoff sind anisotrop verfeinert. Die Lage der Protonen wurde in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden, ließ sich jedoch nicht verfeinern. Die Temperaturfaktoren der Sauerstoffatome O(71) und O(73) sind groß, aber die Annahme einer Fehlordnung führte zu keiner Verbesserung des R-Wertes. Die R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] betragen $R1 = 0.0506$ und $wR2 = 0.1106$. Für die Datenreduktion, Strukturlösung und Verfeinerung wurden die Programme PARST [26], SHELXTL PLUS [27], SHELXL93 [28], PLATON [29], MISYSYM [30], DENZO [31] und SCALEPACK [32] benutzt [33].

Im $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2 \text{SO}_2$ liegen vier symmetrieunabhängige Tetramethylammonium-kationen und zwei symmetrieunabhängige $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ -Einheiten vor, die sich in den Bindungslängen und -winkeln jeweils nur wenig voneinander unterscheiden. Wie erwartet, haben die Tetramethylammoniumionen nahezu ideale Tetraedersymmetrie, woge-

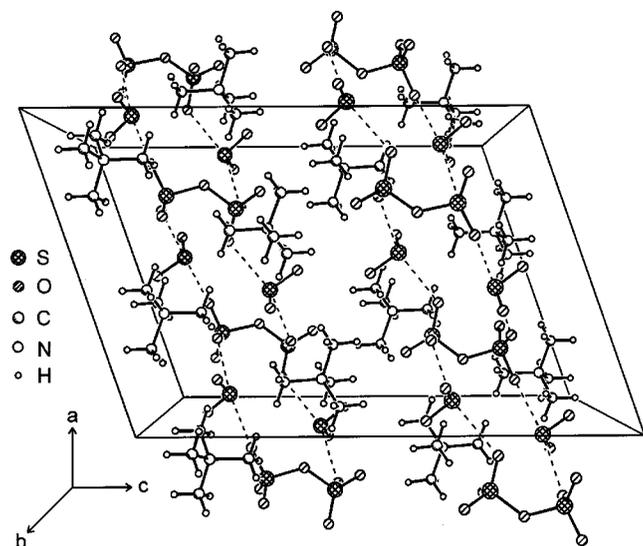


Abb. 4 Darstellung der Elementarzelle von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2 \text{SO}_2$. Blickrichtung entlang der b-Achse.

gen die Disulfationen an den Schwefelatomen verzerrt tetraedrisch aufgebaut sind. Die Bindungen zum verbrückenden Sauerstoffatom mit 158.6(4) bzw. 164.1(3) pm sind gegenüber denen der anderen Sauerstoffatome mit 136.9(4) bis 145.1(3) pm verlängert. In den Disulfationen sind die S-O-Bindungen der Sauerstoffatome, die Kontakte zum Schwefeldioxid bilden, im Durchschnitt länger als die der anderen Sauerstoffatome. Die O-S-O-Winkel zwischen verbrückenden und nicht verbrückenden Sauerstoffatomen sind mit 97.5(2) bis 108.5(2)° kleiner als für ein ideales Tetraeder erwartet, wohingegen die entsprechenden Winkel zwischen den terminalen Sauerstoffatomen untereinander mit 112.7(2) bis 115.1(2)° größer sind. Andere Disulfationen wie im $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ zeigen ähnliche Bindungslängen und -winkel [46].

Im $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2 \text{SO}_2$ sind die Disulfationen über SO_2 zu unendlichen Ketten verbunden (Abb. 3 und 4). Jedes Disulfation bildet vier Kontakte zu den nächstliegenden SO_2 -Molekülen. Die Länge der S-O-Kontakte variiert zwischen 270.4(4) pm und 285.1(3) pm und ist ähnlich den Kontakten zwischen Hydrogensulfat und SO_2 im $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]\text{HSO}_4^- \cdot \text{SO}_2$.

Wir danken Frau Wilga Buß für ihre Hilfe bei der Berechnung der Kristallstrukturen und bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] D. F. Burow, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 573.
- [2] N. Kuhn, H. Bohnen, J. Fahl, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1579.
- [3] S.-Z. Zhu, Q.-C. Huang, K. Wu, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4584.

- [4] N. Kuhn, H. Bohnen, D. Bläser, R. Boese, A. H. Maulitz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2283.
- [5] P. G. Eller, G. J. Kubas, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 894.
- [6] M. R. Snow, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 224.
- [7] A. Kornath, F. Neumann, R. Ludwig, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5570.
- [8] A. Etard, *Compt. rend.* **1879**, *88*, 649.
- [9] F. Seel, E. Müller, *Chem. Ber.* **1955**, *88*, 1747.
- [10] J. M. Ross, W. C. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2861.
- [11] A. Kornath, F. Neumann, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2708.
- [12] A. Kornath, N. Hartfeld, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5156.
- [13] A. Kornath, O. Blecher, R. Ludwig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 731.
- [14] A. Kornath, O. Blecher, R. Ludwig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 163.
- [15] A. Kornath, O. Blecher, R. Ludwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4019.
- [16] G.E. Walrafen, D. E. Irish, T. F. Young, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 662.
- [17] P. Koch, E. Perrotti, *U.S.* 3,885,024.
- [18] P. Koch, E. Perrotti, *DE-OS* 2,325,331.
- [19] K. O. Christe, W. W. Wilson, R. D. Wilson, R. Bau, J. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7619.
- [20] K. O. Christe, W. W. Wilson, R. Bau, S. W. Bunte, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3411.
- [21] W. Hesse, M. Jansen, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4380.
- [22] A. Goypiro, J. de Villepin, A. Novak, *J. Raman Spectr.* **1980**, *9*, 297.
- [23] M. Spoliti, V. Grosso, S. Nunziante Cesaro, *J. Mol. Struct.* **1974**, *21*, 7.
- [24] A. Simon, H. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *311*, 102.
- [25] A. Goypiro, J. de Villepin, A. Novak, *Spectrochim. Acta* **1975**, *A31*, 805.
- [26] M. Nardelli, *Comput. Chem.* **1983**, *7*, 95.
- [27] G. Sheldrick, SHELXTL PLUS, Release 4.21/V. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Structures from Diffraction Data, Univ. of Göttingen, Germany, **1987**.
- [28] G. Sheldrick, SHELXL 93, A Program for Refining Crystal Structures from Diffraction Data. Univ. of Göttingen, Germany, **1993**.
- [29] A. L. Spek, The EUCLID Package. In *Computational Crystallography*, D. Sayre (ed.), Clarendon Press, Oxford, **1982**, 528.
- [30] Y. Le Page, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 264.
- [31] *KappaCCD package*, NONIUS BV, Roentgenweg 1, Delft, Netherlands.
- [32] Z. Otwinowsky, W. Minor, *Methods in Enzymology*, **1997**, *276*, 307.
- [33] Kristallographische Daten (außer den Strukturfaktor-Tabellen) der Strukturen von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]\text{HSO}_4^- \cdot \text{SO}_2$ und $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2 \text{SO}_2$ wurden in dem Cambridge Crystallographic Data Centre unter CCDC-173302 und CCDC-173301 hinterlegt. Kopien der Daten können bei Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: +44-1223/336-033, E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) bezogen werden.
- [34] B. Albert, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 464.
- [35] D. J. Evans, D. L. Hughes, *Acta Crystallogr.* **1990**, *C46*, 1452.
- [36] G. Herrschaft, H. Hartl, *Acta Crystallogr.* **1989**, *C45*, 1021.
- [37] B. Post, R. S. Schwartz, I. Fankuchen, *Acta Crystallogr.* **1952**, *5*, 372.

- [38] E. Kemnitz, C. Werner, S. I. Trojanov, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, *33*, 563.
- [39] E. Kemnitz, S. I. Trojanov, H. Worzala, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1993**, *30*, 629.
- [40] M. Catti, G. Ferraris, G. Ivaldi, *Acta Crystallogr.* **1979**, *B35*, 525.
- [41] F. Schmock, A. El-Kholi, U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *43b*, 1069.
- [42] N. L. Speziali, G. Chapuies, *Acta Crystallogr.* **1991**, *B47*, 757.
- [43] F. A. Cotton, B. A. Frenz, D. L. Hunter, *Acta Crystallogr.* **1975**, *B31*, 302.
- [44] F. Payan, R. Haser, *Acta Crystallogr.* **1976**, *B32*, 1875.
- [45] E. J. Sonneveld, J. W. Visser, *Acta Crystallogr.* **1978**, *B34*, 643.
- [46] H. Lynton, M. R. Truter, *J. Chem. Soc.* **1960**, 5112.
- [47] International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham **1974**.