

ten in einem Abstand von ca. 16,5 Å sechs nächste Nachbarn. Die am Modell der hier vorgeschlagenen Struktur ermittelte Ausdehnung des Anions in Richtung auf die sechs Nachbarionen ist gering genug, um keine Überschneidung mit diesen aufkommen zu lassen. Das Makroisopolyanion nimmt in seinem Innern vier Moleküle Kristallwasser auf, während die restlichen 76 Kristallwassermoleküle den Raum zwischen den Anionen ausfüllen.

Mathematische Analyse von potentiometrischen Gleichgewichtskurven für das System H^+/MoO_4^{2-} : Sasaki und Sillén^[15] leiteten aus einer mathematischen Analyse von Z , $\log h^{[16]}$ -Gleichgewichtskurven für das System H^+/MoO_4^{2-} für höhere Z -Werte die Existenz eines größeren Anions ab, dessen wahrscheinlichste Formel $Mo_{19}O_{59}^{4-}$ ($Z^+ = 34/19 = 1.79$) sein soll. Eine von uns durchgeführte Rechnung mit den Meßdaten dieser Autoren zeigte, daß für einen Satz von Spezies, bei dem das 34,19-Ion gegen ein 64,36-Ion ausgetauscht ist, sich eine nur wenig schlech-

Tabelle 1. Brutto-Bildungskonstanten β und Standardabweichung σ_z für zwei Sätze von Molybdat-Spezies nach Meßdaten von Sasaki und Sillén.

I: Satz nach Sasaki und Sillén; II: gleicher Satz, Spezies 34,19 jedoch gegen eine Spezies 64,36 ausgetauscht.

Spezies	log β	
	I	II
1,1	3.89	3.89
2,1	7.50	7.50
8,7	57.74	57.74
9,7	62.14	62.14
10,7	65.68	65.68
11,7	68.21	68.21
34,19	196.30	—
64,36	—	373,69
5,2	19	19
σ_z [a]	0.0078	0.0089

[a] Um eine Nivellierung der σ_z -Werte zu vermeiden, wurden für deren Berechnung nur die Meßreihen benutzt, in denen sich eine Spezies 34,19 bzw. 64,36 auch bemerkbar macht, d.h. die Meßreihen, für die Werte mit $Z > 1.5$ vorlagen.

tere Standardabweichung in Z ergibt (Tabelle 1). Dabei ist noch der Trend zu berücksichtigen, daß mit zunehmender Konzentration die Rechnungen für das 64,36-Ion immer günstiger ausfallen. Die Messungen von Sasaki und Sillén stehen somit unseren Untersuchungsergebnissen nicht entgegen.

Eingegangen am 18. Dezember 1972 [Z 775]

[1] O. Glemser, W. Holznagel, W. Hölte u. E. Schwarzmann, Z. Naturforsch. 20b, 725 (1965); O. Glemser, W. Holznagel u. S. I. Ali, ibid. 20b, 192 (1965); O. Glemser u. K. H. Tylko, ibid. 24b, 648 (1969); K. H. Tylko u. O. Glemser, ibid. 25b, 429 (1970).

[2] Alle Konzentrationsangaben, auch die für die Polymolybdat-Ionen, beziehen sich auf Mo. Eine in diesem Sinne 1 M Lösung z.B. einer Spezies $Mo_7O_{24}^{4-}$ enthält $1/7$ mol $Mo_7O_{24}^{4-}/l$.

[3] Unter dem Säuregrad Z einer Lösung versteht man das Molverhältnis von umgesetzten H^+ -Ionen zu eingesetzten MO_4^{2-} -Ionen.

[4] Messungen mit dem Raman-Spektrometer PH 1 der Fa. CODERG, Clichy, und dem 200 mW-He-Ne-Laser 181 E der Fa. OIP, Gent.

[5] Wenn bei einer Lösung durch entsprechende Maßnahmen Linearität zwischen der Konzentration einer Spezies und der Intensität ihres Raman-Spektrums gegeben ist, können Intensitätsdifferenzen-Diagramme in gleicher Weise wie Extinktionsdifferenzen-Diagramme bei Absorptionsspektren [6] zur Klärung des Ablaufs chemischer Reaktionen verwendet werden.

[6] K. H. Tylko, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1967; H. Mauser, Z. Naturforsch. 23b, 1021, 1025 (1968).

[7] Unter „Molybdänbruch“ verstehen wir den Bruchteil des Molybdäns, der in der zur Diskussion stehenden Spezies vorliegt.

[8] Unter dem Z^+ -Wert eines Isopolyions verstehen wir das Verhältnis der stöchiometrischen Koeffizienten von H^+ und MO_4^{2-} in der Brutto-Bildungsgleichung für das Isopolyion.

[9] K. H. Tylko u. O. Glemser, Chimia 23, 494 (1969); Z. Naturforsch. 26b, 659 (1971); K. H. Tylko, Angew. Chemie 83, 935 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 860 (1971); Vortrag Chemiedozenten-Tagung, Heidelberg 1972, und I. Meeting International Society of Solute-Solute-Solvent Interactions, Marseille 1972.

[10] I. Lindqvist, Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsal. Serie IV, 15, No. 1 (1950).

[11] Die scheinbare Molekülmasse M_{app} muß noch in zweifacher Hinsicht korrigiert werden, um zur wahren Molekülmasse zu gelangen: M_{app} ist auf $c=0$ zu extrapolieren (man erhält so $(M_{app})_0$), und dieser Wert ist noch bezüglich der Ladung zu korrigieren.

[12] Dabei sind die Na^+ -Ionen analog zu Ammoniumpolymetalaten [13] an der Packung beteiligt.

[13] R. Allmann, Acta Crystallogr. B 27, 1393 (1971); I. Bösch, B. Buss u. B. Krebs, noch unveröffentlicht.

[14] Die röntgenographische Untersuchung der Ba-, Na- und NH_4 -Salze des 36-Molybdat-Ions ergab für das Ba-Salz eine trikline Einheitszelle. Für das Na-Salz (die NH_4 -Salze sind isotyp) wurden mehrere monokline Spezies gefunden, deren Beugungsbilder gleich oder sehr ähnlich sind. Analoge Berechnungen und Überlegungen (siehe oben und Strukturvorschlag) führen zu einer fast identischen Verteilung der 36-Molybdat-Ionen in den Elementarzellen. Weitere Untersuchungen sind im Gang.

[15] Y. Sasaki, I. Lindqvist u. L. G. Sillén, J. Inorg. Nucl. Chem. 9, 93 (1959); Y. Sasaki u. L. G. Sillén, Acta Chem. Scand. 18, 1014 (1964); Y. Sasaki u. L. G. Sillén, Ark. Kemi 29, 253 (1968).

[16] $h = H^+$ -Konzentration im Gleichgewicht.

[17] Herrn Dr. W. Bähr, MPI für Biophysikalische Chemie, Göttingen, danken wir für seine Unterstützung dieses Teils der Untersuchungen.

Kristall- und Molekülstruktur von $NH_4[S_4N_5O]$ – einem neuen Schwefel-Stickstoff-Käfig^[1]

Von Ralf Steudel, Peter Luger und Hans Bradaczek^[*]

$NH_4[S_4N_5O]$ (1) wurde in Form gelber, wasserlöslicher Kristalle durch Umsetzung von $SOCl_2$ mit flüssigem NH_3 und anschließende Hydrolyse der Reaktionsprodukte erhalten^[2]. Da die IR- und Massenspektren dieser Verbindung auf eine ungewöhnliche Käfig-Struktur des Anions $S_4N_5O^-$ hinwiesen, haben wir eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von (1) durchgeführt.

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ mit $a=17.848$, $b=6.232$, $c=7.095$ Å; $\beta=104.83^\circ$; $Z=4$; $d_{exp.}=1.96$, $d_{ber.}=2.01$ g/cm³. Mit einem automatischen Siemens-Einkristalldiffraktometer wurden 1207 Reflexe mit θ zwischen 2.4° und 30° gemessen. 82 Reflexe, deren Intensität weniger als das Doppelte des statistischen Fehlers betrug, wurden als unbeobachtet eingestuft. Die Struktur wurde nach der Multisolution-Methode gelöst und nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Die Temperaturfaktoren der Atome S, N und O wurden anisotrop, die der H-Atome isotrop verfeinert. Wegen des geringen linearen Absorptionskoeffizienten und aufgrund der einem Würfel sehr nahekommenden Kristallform haben wir auf eine Absorptionskorrektur verzichtet. Nach Konvergenz der Verfeinerungen betrug der endgültige R-Wert 5.1%.

[*] Prof. Dr. R. Steudel
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
Technischen Universität
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135
Prof. Dr. H. Bradaczek und Dr. P. Luger
Institut für Kristallographie der Freien Universität
1 Berlin 33, Takustraße 6

Abbildung 1 zeigt das Ergebnis der Analyse, Tabelle 1 enthält die wichtigsten innermolekularen Abstände und Win-

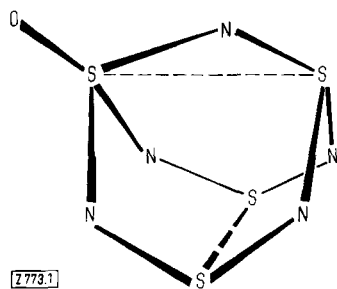
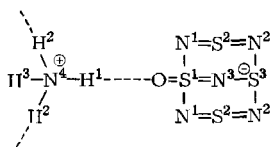


Abb. 1. Struktur des Anions $S_4N_5O^-$.

kel. Zwei benachbarte und über eine O—H-Wasserstoffbrücke verbundene Ionen NH_4^+ und $S_4N_5O^-$ befinden sich jeweils auf einer gemeinsamen Spiegelebene. Beide Ionen besitzen die Symmetrie C_s . Das NH_4^+ -Ion ist darüberhinaus über zwei N—H-Wasserstoffbrücken an die N^2 -Atome zweier weiterer Anionen gebunden. Nur eines der vier H-Atome von NH_4^+ bildet keine H-Brücke. Daher ist das Kation nicht tetraedrisch gebaut, sondern stark verzerrt (drei verschiedene NH-Kernabstände, HNH-Winkel zwischen 82 und 128°).



Die Struktur des Anions leitet sich formal vom Käfig des S_4N_4 ^[3] ab, wobei ein S-Atom (S^1) zusätzlich ein O-Atom trägt und zugleich mit einem benachbarten S-Atom (S^3) über ein N-Atom verbrückt ist. Dieses oxidierte S-Atom ist nahezu tetraedrisch koordiniert. Der SO-Kernabstand entspricht mit 1.433 Å dem in anderen Molekülen mit SO-Doppelbindungen (SO_2 : 1.42 Å; SOF_4 : 1.42 Å).

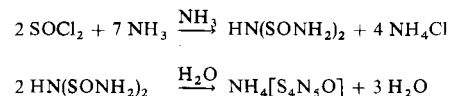
Tabelle 1. Abstände und Winkel in $NH_4[S_4N_5O]$ (1). Standardabweichungen in Klammern.

Abstände [Å]					
N^4-H^1	1.03 (0.06)	S^1-O	1.433 (0.004)	S^2-S^2	2.633 (0.001)
N^4-H^2	0.98 (0.06)	S^1-N^3	1.580 (0.004)	S^1-S^3	2.717 (0.002)
N^4-H^3	0.93 (0.12)	S^1-N^1	1.591 (0.003)	S^1-S^2	2.658 (0.001)
$N^2 \dots H^2$	2.00 (0.06)	S^2-N^1	1.631 (0.004)	S^2-S^3	2.741 (0.001)
$O \dots H^1$	1.95 (0.06)	S^2-N^2	1.603 (0.003)	N^1-N^2	2.676 (0.004)
		S^3-N^2	1.651 (0.004)	N^1-N^1	2.524 (0.004)
		S^3-N^3	1.658 (0.005)	N^2-N^2	2.506 (0.005)
Winkel [°]					
OS^1N^3	108.7 (0.2)	$N^1S^2N^2$	111.7 (0.2)	$H^1N^4H^2$	119 (5)
OS^1N^1	110.4 (0.2)	$S^2N^2S^3$	114.8 (0.2)	$H^1N^4H^3$	85 (7)
$N^1S^1N^3$	111.2 (0.1)	$S^1N^3S^3$	114.1 (0.3)	$H^2N^4H^2$	82 (5)
$N^1S^1N^1$	105.0 (0.2)	$N^3S^3N^2$	107.5 (0.2)	$H^2N^4H^3$	128 (5)
$S^1N^1S^2$	111.2 (0.2)	$N^2S^3N^2$	98.8 (0.2)		

Die SN-Kernabstände sind in $S_4N_5O^-$ etwas stärker differenziert als in S_4N_4 , wo sie nur zwischen 1.596 und 1.634 Å variieren. Dennoch muß man auch innerhalb des S_4N_5 -Gerüsts weitgehend delokalisierte π -Bindungen annehmen. Die obige Strukturformel kann daher nur eine Grenzstruktur beschreiben.

Wie in S_4N_4 sind die Kontakte zwischen den S-Atomen eines Käfigs mit 2.7 Å wesentlich kleiner als der van-der-Waalsche SS-Abstand, der 3.7 Å beträgt. Zwischen verschiedenen Anionen entsprechen die kleinsten Abstände praktisch den van-der-Waals-Abständen.

Die Bildung von (1) aus $SOCl_2$ und NH_3 kann durch eine Reihe aufeinanderfolgender Kondensationsreaktionen unter HCl -, H_2O - und NH_3 -Abspaltung verstanden werden:



Eingegangen am 21. November 1972 [Z 773]

[1] 19. Mitteilung über Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen. — 18. Mitteilung: R. Steudel u. M. Rebsch, *Angew. Chem.* 84, 344 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 302 (1972).

[2] R. Steudel, *Z. Naturforsch.* 24b, 934 (1969).

[3] B. D. Sharma u. J. Donohue, *Acta Crystallogr.* 16, 891 (1963).

Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse von Ammoniumcarbamat

Von Alfred Gieren, Walter Hoppe und Klaus Fleischmann^[*]

Wir haben eine Röntgen-Strukturanalyse von Ammoniumcarbamat ($NH_4^+CO_2NH_2^-$) durchgeführt. Diese Substanz ist nicht nur feuchtigkeitsempfindlich, sondern als Folge ihrer relativ hohen Flüchtigkeit sind Einkristalle auch an trockener Luft bei Raumtemperatur instabil^[1]. Deshalb wurde die Analyse in einem Tiefkühlraum bei $-50^\circ C$ unter Verwendung von N_2 als Schutzgas durchgeführt. Die Einkristalle wurden durch Einleiten von CO_2 in flüssiges Ammoniak und anschließendes langsames Abdampfen des Ammoniaks erhalten.

Raumgruppe: $Pbca$ mit $a=6.46$, $b=6.66$, $c=17.00$ Å; Zellvolumen: 731.4 Å³; $\rho_{9em}^{20^\circ C}=1.38$ g·cm⁻³; $Z=8$; $\rho_{ber}^{-50^\circ C}=1.42$ g·cm⁻³. Die Intensitäten wurden photogra-

phisch zum größeren Teil mit einer Weissenbergkamera (Schwenkaufnahmen), zum geringeren Teil mit einer

[*] Dr. A. Gieren, Prof. Dr. W. Hoppe und Dr. K. Fleischmann^[**] Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung Strukturforschung I, 8033 Martinsried bei München, Am Klopferspitz

[**] Neue Anschrift: Firma Enraf-Nonius, Delft (Holland)