

# Die Kristallstruktur von $\text{Cs}_2[\text{S}_2\text{C}-\text{CO}_2] \cdot \text{CsCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Rainer Mattes\* und Wolfgang Meschede

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster,  
D-4400 Münster, Gievenbecker Weg 9–11

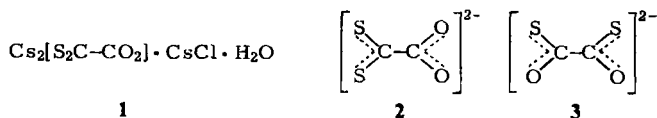
Eingegangen am 29. September 1975

Caesium-1,1-dithiooxalat kristallisiert als Doppelsalz zusammen mit CsCl in der Raumgruppe *Pnma*. Das  $[\text{S}_2\text{C}-\text{CO}_2]^{2-}$ -Ion besitzt in sehr guter Näherung  $C_{2v}$ -Symmetrie mit zueinander senkrecht stehenden Carboxylgruppen. Der C–C-Abstand beträgt 1.50(2), für die C–O- bzw. C–S-Abstände werden 1.26(1) bzw. 1.68(1) Å ermittelt.

## The Crystal Structure of $\text{Cs}_2[\text{S}_2\text{C}-\text{CO}_2] \cdot \text{CsCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Caesium 1,1-dithiooxalate crystallizes as a double salt together with CsCl in the orthorhombic space group *Pnma*. The  $[\text{S}_2\text{C}-\text{CO}_2]^{2-}$  ion possesses in a very good approximation  $C_{2v}$ -symmetry with mutual perpendicular carboxylic groups. The C–C distance is 1.50(2), the C–O and C–S distances are 1.26(1) and 1.68(1) Å, respectively.

Vor kurzem haben wir über die Darstellung der Alkalimetallsalze der Monothio-, 1,1-Dithio- und 1,1,2-Trithiooxalsäure berichtet<sup>1)</sup>. Im Zusammenhang mit dem schwingungsspektroskopischen und komplexchemischen Verhalten<sup>2)</sup> dieser Verbindungen haben wir jetzt die Kristallstruktur des Doppelsalzes  $\text{Cs}_2[\text{S}_2\text{C}-\text{CO}_2] \cdot \text{CsCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**1**) aufgeklärt. Hierbei interessierte uns insbesondere die Konformation des 1,1-Dithiooxalat-Anions (**2**), wofür als Grenzformen mit  $C_{2v}$ -Symmetrie eine planare Konformation oder eine Anordnung mit zueinander senkrecht stehenden Carboxylgruppen möglich sind. Vom unsubstituierten Oxalat-Ion sind beide Konformationen bekannt: im kristallinen Zustand, etwa im  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>3)</sup>, ist es planar ( $C_{2h}$ -Symmetrie), in Lösung stehen die beiden Carboxylgruppen dagegen senkrecht aufeinander<sup>4)</sup> ( $D_{2d}$ -Symmetrie). Das isomere 1,2-substituierte Dithiooxalat-Ion **3** liegt nach unseren strukturellen und spektroskopischen Messungen im festen<sup>5)</sup> und gelösten<sup>2)</sup> Zustand in der *gauche*-Form ( $C_2$ -Symmetrie) vor.



<sup>1)</sup> W. Stork und R. Mattes, *Angew. Chem.* **87**, 452 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 436 (1975).

<sup>2)</sup> R. Mattes und W. Stork, in Vorbereitung.

<sup>3)</sup> D. L. Hodgson und J. A. Ibers, *Acta Crystallogr., Sect. B* **25**, 469 (1969).

<sup>4)</sup> G. M. Begun und W. H. Fletcher, *Spectrochim. Acta* **19**, 1343 (1963).

<sup>5)</sup> R. Mattes, W. Meschede und W. Stork, *Chem. Ber.* **108**, 1 (1975).

## Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

1 kristallisiert orthorhombisch mit den Zellabmessungen  $a = 12.989(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.934(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.258(7) \text{ \AA}$ . Die Zelle enthält 4 Formeleinheiten,  $d_4^{20} = 3.18 \text{ g/cm}^3$ . Nach den allgemeinen Auslöschungen kommen die Raumgruppen  $Pnma = D_{2h}^{12}$  und  $P2na = C_{2v}^8$  (Standardaufstellung:  $Pnc2$ ) infrage. Die Struktur wurde mit Hilfe der Schweratommethode bestimmt, wobei die Lagen der Cs-Atome einer dreidimensionalen Patterson-Synthese entnommen werden konnten. Die Verfeinerung der Skalenfaktoren, der Ortsparameter und der anisotropen Temperaturfaktoren erfolgte in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $Pnma$ . Mit 1021 Reflexen  $F_o \geq 3.92 \sigma(F_o)$  und der Gewichtsfunktion  $\sqrt{w} = \sigma(F_o)^{-1}$  betrug der abschließende  $R$ -Wert 0.039 ( $R' = \Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w|F_o|^2 = 0.045$ ;  $R_{\text{isotrop}} = 0.071$ ).

## Ergebnisse und Diskussion

Die Orts- und Temperaturparameter aller Atome sowie die wichtigsten Abstände und Winkel sind in den Tabellen 1–3 aufgeführt. Abb. 1 gibt die Struktur von 2, Abb. 2 die Packung innerhalb der Elementarzelle wieder.

Tab. 1. Ortsparameter von 1. Alle Werte sind mit  $10^{-4}$  zu multiplizieren; in Klammern Standardabweichung der letzten Ziffer(n)

Atom	Lage	x	y	z	Atom	Lage	x	y	z
Cs(1)	4h	0000(0)	2132(1)	1402(1)	S(2)	4h	0000(0)	4114(4)	7995(4)
Cs(2)	4f	2977(1)	5000(0)	0000(0)	O(1)	8i	0858(4)	0898(6)	8157(6)
Cs(3)	4e	2908(1)	0000(0)	0000(0)	O(2)	4g	2500(0)	2763(10)	7500(0)
Cl	4g	2500(0)	2510(3)	2500(0)	C(1)	4h	0000(0)	1400(11)	7817(11)
S(1)	4h	0000(0)	2545(3)	5200(3)	C(2)	4h	0000(0)	2702(13)	7004(12)

Tab. 2. Temperaturfaktoren von 1; in Klammern Standardabweichung der letzten Ziffer(n)

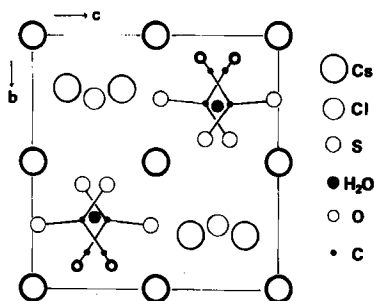
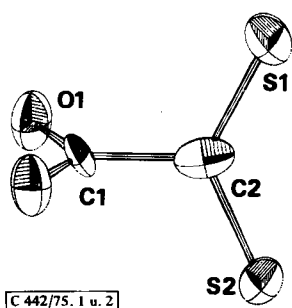
Atom	$B^{*1}$	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
Cs(1)	2.52(3)	2.63(3)	2.43(4)	2.45(3)	0	0	-0.02(3)
Cs(2)	3.56(4)	4.36(4)	2.20(5)	3.50(4)	0	0	0.76(3)
Cs(3)	2.81(3)	3.06(3)	2.09(5)	2.78(3)	0	0	-0.43(2)
Cl	2.5(1)	2.5(1)	2.0(2)	2.7(1)	0	0.1(1)	0
S(1)	2.8(1)	3.7(1)	2.7(2)	2.0(1)	0	0	0.3(1)
S(2)	3.9(1)	5.7(2)	2.1(2)	3.4(1)	0	0	-0.4(1)
O(1)	3.1(2)	2.8(2)	2.6(3)	3.8(3)	0.4(2)	-0.5(2)	1.0(2)
O(2)	5.3(4)	3.4(4)	4.9(6)	7.0(7)	0	-0.9(4)	0
C(1)	2.0(3)	2.7(4)	0.6(5)	2.6(4)	0	0	-0.1(4)
C(2)	2.9(4)	1.9(4)	4.2(7)	2.1(4)	0	0	-0.8(4)

\*1 Nach dem letzten isotropen Verfeinerungszyklus.

In großer Näherung besitzt 2  $C_{2v}$ -Symmetrie mit zueinander senkrecht stehenden Carboxylgruppen. Bei dieser Anordnung ist die Entfernung zwischen den negativ geladenen Atomen des Anions am größten. Die kristallographische Symmetrie ist  $C_s$ : Kohlenstoff- und Schwefelatome liegen auf, die beiden Sauerstoffatome ober- bzw.

Tab. 3. Abstände und Winkel

innerhalb des Anions 2			
C(1)–O(1)	1.26(1) Å (2 ×)	C(1)–S(1)	2.68(1) Å
C(1)–C(2)	1.50(2) Å	C(1)–S(2)	2.70(1) Å
C(2)–S(1)	1.68(1) Å	O(1)–O(1')	2.22(1) Å
C(2)–S(2)	1.68(1) Å	S(1)–S(2)	3.02 Å
O(1)–C(1)–O(1')	124.2(10)°	S(1)–C(2)–C(1)	114.8(9)°
O(1)–C(1)–C(2)	117.9(11)°	S(2)–C(2)–C(1)	116.6(8)°
S(1)–C(2)–S(2)	128.6(8)°		
Koordination von Cs <sup>+</sup> und Cl <sup>−</sup>			
Cs(1)–Cl	3.423(2) Å (2 ×)	Cs(2)–Cl	3.444(1) Å (2 ×)
Cs(1)–S(1)	3.539(3) Å	Cs(2)–S(1)	3.590(3) Å (2 ×)
Cs(1)–S(2)	3.718(4); 3.771(4)	Cs(2)–S(2)	3.920(3) Å (2 ×)
Cs(1)–O(1)	3.236(6) Å (2 ×); 3.431(6) Å (2 ×)	Cs(2)–O(2)	3.268(7) Å (2 ×)
Cs(3)–Cl	3.443(1) Å (2 ×)	Cs(3)–O(1)	3.286(6) Å (2 ×); 3.451(6) Å (2 ×)
Cs(3)–S(1)	3.716(3) Å (2 ×)		
Cs(3)–O(2)	3.630(8) Å (2 ×)		
Koordination von H <sub>2</sub> O			
O(2)–O(1)	2.890(1) Å (2 ×)	O(2)–S(1)	3.543(6) Å (2 ×)
O(1)–O(2)–O(1')	100.2(4)°		

Abb. 1 (links). Das  $[\text{S}_2\text{C}-\text{CO}_2]^{2-}$ -Ion (2) mit seinen SchwingungsellipsoidenAbb. 2 (rechts). Packung innerhalb der Elementarzelle, projiziert entlang der  $a$ -Achse.  
(Übereinanderliegende Atome des gleichen Elements sind durch dick ausgezogene Kreise markiert)

unterhalb der Spiegelebene. Die Länge der C–C-Bindung beträgt 1.50(2) Å und stimmt damit im Rahmen des Meßfehlers fast mit dem in **3** gefundenen Wert (1.516(4) Å) überein. In Oxalsäure, sauren und neutralen Oxalaten ist die C–C-Bindung signifikant länger<sup>6)</sup>. Brown und Harcourt<sup>7)</sup> geben als Grund eine partielle Delokalisation von freien Elek-

<sup>6)</sup> H. Küppers. Acta Crystallogr., Sect. B **29**, 318 (1973), und dort zitierte Literatur.

<sup>7)</sup> R. D. Brown und R. D. Harcourt, Aust. J. Chem. **16**, 737 (1963).

tronenpaaren der Sauerstoffatome der Oxalsäure und ihrer Salze in ein antibindendes  $\sigma$ -Orbital zwischen den C-Atomen an. In **2** ist dies wegen der Veränderung der Symmetrie und der Substitution der Sauerstoffatome einer Carboxylgruppe durch Schwefel nicht mehr möglich. Man findet daher die für eine Einfachbindung zwischen zwei  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen erwartete Bindungslänge. Abstände und Winkel innerhalb der Carboxylgruppe von **2** weichen nur gering von den in Oxalaten, z. B. in  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , gefundenen Daten<sup>3)</sup> ab:  $d(\text{CO})$  beträgt  $1.26(1) \text{ \AA}$  [Mittelwert in  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$   $1.253(2) \text{ \AA}$ ], der OCO-Winkel  $124(1)^\circ$  ( $126.3(1)^\circ$ ).

Folgende Strukturparameter wurden für die C—CS<sub>2</sub>-Gruppe ermittelt:  $d(\text{CS})$   $1.68(1) \text{ \AA}$ , Winkel SCS  $128.6(8)^\circ$ , Winkel CCS  $114.8(9)$  und  $116.6(8)^\circ$ . Der C—S-Abstand ist somit größer, der SCS-Winkel kleiner als in  $\text{K}[\text{HCS}_2]$ , wo die entsprechenden Werte  $1.643(5) \text{ \AA}$  bzw.  $131.2^\circ$  betragen<sup>8)</sup>. Für den Unterschied in den Dimensionen der CS<sub>2</sub>-Gruppe von **2** sind eventuell nichtbindende Wechselwirkungen zwischen den beiden Schwefelatomen einerseits und dem Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe andererseits verantwortlich. Die Abstände zwischen diesen Atomen sind mit  $2.68(1)$  bzw.  $2.70(1) \text{ \AA}$  relativ kurz. In **3** ist ein analoger Effekt zu beobachten [ $d(\text{C} \cdots \text{S})$   $2.707(3)$  bzw.  $2.721(3) \text{ \AA}$ ]; er führt hier zu einem Verlust der Planarität der Thiocarboxylgruppen<sup>5)</sup>. Auch beim  $\text{CH}_3\text{CS}_2^-$ -Ion, dessen K-Salz kürzlich strukturell untersucht wurde<sup>9)</sup> [ $d(\text{CS})$   $1.67(1) \text{ \AA}$ , SCS  $123.5(6)^\circ$ ], können ähnliche Wechselwirkungen diskutiert werden.

Die Anordnung der einzelnen Ionen und der Wassermoleküle in der Struktur des Doppelsalzes **1** läßt sich wie folgt beschreiben: In Richtung der *a*-Achse verlaufen Ketten von nur wenig verzerrten  $\text{ClCs}_6$ -Oktaedern. Sie sind in *a*-Richtung über das Atom Cs(1) und senkrecht dazu über die Atome Cs(2) und Cs(3) spitzenverknüpft. Die Cs—Cl-Abstände schwanken zwischen  $3.423(2)$  und  $3.444(1) \text{ \AA}$  und sind damit um ca.  $0.13 \text{ \AA}$ , entsprechend der kleineren Koordinationszahl, kürzer als in CsCl. In den Lücken des CsCl-Oktaedergerüsts, das offensichtlich eine entscheidende Bedeutung für die Stabilität des Gitters besitzt, befinden sich die  $[\text{S}_2\text{C}-\text{CO}_2]^{2-}$ -Ionen und die Wassermoleküle. Sie besetzen alternierend die röhrenförmigen Hohlräume von ca.  $4.9 \text{ \AA}$  Durchmesser in *a*-Richtung, wobei das Wassermolekül je eine Wasserstoffbrückenbindung zu dem darüber- bzw. dem darunterliegenden Thiooxalat-Anion ausbildet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen danken wir für die finanzielle Förderung dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. H. G. von Schnering für die Bereitstellung des Diffraktometers und Herrn Dr. K. Peters für die Hilfe bei der Messung der Intensitäten.

<sup>8)</sup> R. Engler, G. Kiel und G. Gattow, Z. Anorg. Allg. Chem. **404**, 71 (1974).

<sup>9)</sup> M. M. Borel und M. Lederset, Z. Anorg. Allg. Chem. **415**, 285 (1975).

## Experimenteller Teil

1 wurde nach der von uns angegebenen Vorschrift hergestellt<sup>1)</sup>. Zur Strukturbestimmung wurde ein Kristall mit den ungefähren Abmessungen  $0.2 \times 0.2 \times 0.05$  mm verwendet. Die Intensitäten von 2063 Reflexen der Schichtlinien  $hk0$  bis  $hk8$  wurden mit Hilfe eines Pailred-Diffraktometers (Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator) gemessen. Dabei wurde der Kristall um  $\pm 1.0$  bis  $1.8^\circ$  mit der Geschwindigkeit  $1^\circ/\text{min}$  geschwenkt und der Untergrund auf beiden Seiten je 60 s gemessen. Nach Mittelung über  $I_{hkl}$  und  $I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$  blieben 1059 unabhängige Reflexe übrig.  $\sigma(F_o)$  wurde, wie früher angegeben<sup>10)</sup>, nach der Zählstatistik berechnet. Die Gitterkonstanten wurden durch eine Ausgleichsrechnung über 18 indizierte Reflexe einer Pulveraufnahme ermittelt. Die Atomformfaktoren für  $K^+$ , S, C und O sind einer Arbeit von Cromer und Waber<sup>11)</sup> entnommen.

Alle Rechnungen wurden mit dem Programmsystem Syntax XTL auf einem Nova 1200-Rechner durchgeführt. Auf die Wiedergabe der Strukturfaktortabellen verzichten wir. Sie werden auf Wunsch zugesandt (R. M.).

<sup>10)</sup> R. Mattes, D. Fenske und K. F. Tebbe, Chem. Ber. **105**, 2089 (1972).

<sup>11)</sup> D. T. Cromer und J. T. Waber, Acta Crystallogr. **18**, 104 (1965).