

## Stabilisierung hochreaktiver „nackter Anionen“: Darstellung, Kristallstruktur und Schwingungsspektrum von $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2]_2 [\text{P}_2\text{S}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

### Einleitung

Die Alkalimetall-*meta*-thiodiphosphate  $(\text{Me})_2\text{P}_2\text{S}_6$  haben im Vergleich zu den entsprechenden Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen unterschiedliche, strukturbedingte physikalische und chemische Eigenschaften. Durch Komplexierung von  $(\text{Me})_2\text{P}_2\text{S}_6$  mit Kronenethern gelingt nun die Darstellung weiterer neuer *Meta*-thiodiphosphate.

### Experimentelles

Das neue Thiodiphosphat,  $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2]_2 [\text{P}_2\text{S}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ , wurde aus  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{S}_6$  mit 12-Krone-4 in absolutiertem Acetonitril dargestellt. Die Titelverbindung kristallisiert im tetragonalen Kristallsystem, in der Raumgruppe  $P4_2/mbc$  (Nr. 135) mit  $a = 1518,4(1)$  pm,  $c = 2140,9(2)$  pm,  $Z = 4$ ,  $V_{\text{EZ}} = 4935,6(6) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$  mit finale R1 = 0,0671 und wR2 = 0,0809 (Tab. 1-3).

### Strukturbeschreibung

Die Struktur der Titelverbindung wird aufgebaut aus alternierenden Schichten von Natrium-Kronenether-Sandwich-Kationen,  $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2]^+$  und Schichten mit  $[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anionen und statistisch fehlgeordneten  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Molekülen (Schichtabstand: 380,1(1) pm) (Abb. 1). Zwischen den Natrium-Kronenether-Sandwich-Kationen, den  $[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anionen und den Acetonitril-Molekülen existieren keine Wasserstoff-Brücken. Die kürzesten S-C- und S-N-Abstände betragen 380,1(1) pm und 390,2(5) pm.

Natrium wird durch acht Sauerstoff-Atome von zwei Kronenethermolekülen in Form eines quadratischen Antiprismas koordiniert mit Na-O-Abständen von 244,3(2) pm bis 258,3(2) pm (Fig. 2).

Zwei  $\text{PS}_2$ -Tetraeder sind über eine gemeinsame Kante zum Hexathiometadiphosphat-Anion  $[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$  verknüpft, mit P-S-Bindungslängen von 196,1(1) pm bis 214,4(1) pm, wobei sich der längste P-S-Abstand im Vierring befindet. Damit ähneln die Abstände und Winkel der  $[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Einheit vergleichbar mit denjenigen in  $\text{K}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , in  $\text{Cs}_2\text{P}_2\text{S}_6$  [1] und  $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$  [2].

Die Schwingungsfrequenzen der  $[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Gruppe in der Titelverbindung sind vergleichbar mit jenen in den bisher bekannten Metallhexa-thiodiphosphaten(V) (Tab. 4).

Tab. 4: Schwingungsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) des kristallinen  $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2]_2 [\text{P}_2\text{S}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

Raman	IR	Assignment / mode
	661 vs	$\nu_8 / B_{1u}, \nu_{as} \text{PS}_2$
	645 vvw	$\nu_{11} / B_{2g}, \nu_{as} \text{PS}_2$
600 w-m		$\nu_1 / A_{3g}, \nu_s \text{PS}_2$
555 vvw		$\nu_{16} / B_{3u}, \nu_{as} \text{PS}_2$
	543 vs	$\nu_{13} / B_{2u}, \nu_{\text{ring}}$ (12-crown-4)
492 vw	514 vvw	$\nu_2 / A_{3g}, \nu_{\text{ring}}$
411 vs	414 vvw	$\nu_{17} / B_{3u}, \nu_{\text{ring}}$
391 vvw	398 vs	$\nu_{17} / B_{3u}, \nu_{\text{ring}}$
374 vw	375 w	$[\text{CH}_3\text{CN}: 379 \text{ vvw}]$
364 vvw		$\nu_6 / B_{1g}, \nu_{\text{ring}}$
348 m	320 vw	$[\text{12-crown-4}: 349 \text{ m}]$
303 m-s		$\nu_3 / A_{3g}, \delta_{\text{ring}}$
281 vw	243 w	Na-O(crown)?
268 vvw		$\nu_{18} / B_{3u}, \text{ring torsion}$
253 w-m	252 vw, sh	$\nu_7 / B_{1g}, \delta \text{PS}_2$
	243 w	Na-O(crown)?
219 vvw	229 w	$\nu_9 / B_{1u}, \delta \text{PS}_2$
193 w-m		$\nu_{12} / B_{2g}, \delta \text{PS}_2$
	192 w	$\nu_{14} / B_{2u}$
172 vvw		$\nu_{15} / B_{3g}, \delta \text{PS}_2$
157 vs		$\nu_4 / A_{3g}, \delta_{\text{ring}}$
131 vvw	153, 131 vw	Lattice vibrations
117 vvw		$[\text{12-crown-4}: 119 \text{ m}]$
87 vvw		Lattice vibrations

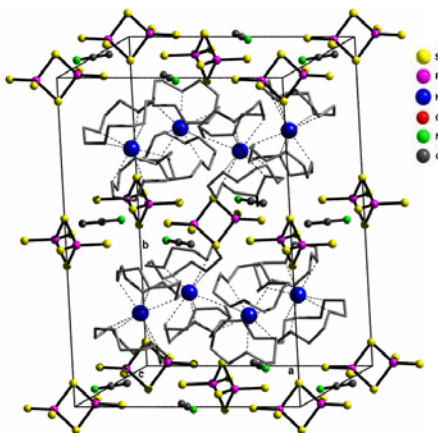


Abb. 1: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2]_2 [\text{P}_2\text{S}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  entlang  $[010]$ .

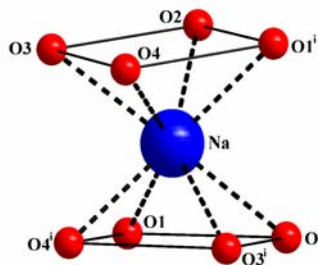


Abb. 2: Na-Koordination in  $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2]_2 [\text{P}_2\text{S}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

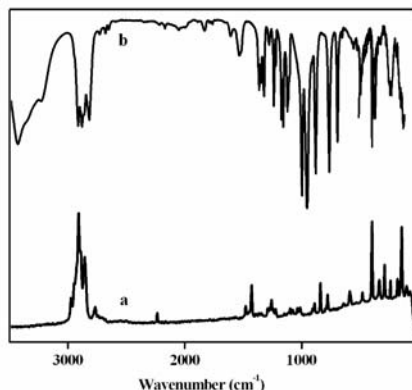


Abb. 3: IR-Raman-Spektren von  $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2]_2 [\text{P}_2\text{S}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

### Literatur

- W. Brockner, R. Becker, B. Eisenmann, H. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem. **21** (1985), 520.
- M. Gjikaj, A. Adam, M. Düwel, W. Brockner, Z. Kristallogr. NCS, **67** (2005), 220.

Tab. 1: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von  $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2]_2 [\text{P}_2\text{S}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$P4_2/mbc$ (Nr. 135)
Z	4
a [pm]	1518,4(1)
c [pm]	2140,9(2)
$V_{\text{EZ}}$ [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	4935,6(6)
Daten / Parameter	2469 / 211
Goodness-of-fit	1,198
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0,0474 wR2 = 0,0760
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0671 wR2 = 0,0809

Tab. 2: Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ] in  $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2]_2 [\text{P}_2\text{S}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

$\text{P}_2\text{S}_6^{2-}$ -Anion			
P - S1	196,1(1)	< S1 - P - S2	110,7(4)
P - S2	214,4(1)	< S1 - P - S2'	111,7(4)
P - S3	196,5(1)	< S1 - P - S3	117,6(6)
P - P'	300,2(1)	< S2 - P - S2'	91,1(4)
S1 - S2	339,9(1)	< S2 - P - S3	110,8(4)
S1 - S3	335,9(2)	< S3 - P - S2'	110,8(4)
S3 - S2'	338,5(2)	< P' - S2 - P	88,9(3)
S2 - S2'	306,1(2)		
Na <sup>+</sup> -Koordination			
Na-O1	244,3(2)	Na-O3	255,3(2)
Na-O4	247,1(2)	Na-O2	258,3(2)

Symmetrieeoperationen für äquivalente Atome:  
i) -x, -y+1, -z.

Tab. 3: Lageparameter und isotrope Auslenkungsparameter in  $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2]_2 [\text{P}_2\text{S}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Na	0,2785(1)	0,2215(1)	-0,25	0,0335(3)
S1	0,1959(1)	0,9605(1)	0	0,0376(2)
S2	0	1	-0,0715(1)	0,0341(2)
S3	0,0386(1)	0,8050(1)	0	0,0485(3)
P	0,0703(1)	0,9305(1)	0	0,0283(2)
O1	0,1416(1)	0,1512(1)	-0,2834(1)	0,0333(4)
O2	0,1897(1)	0,2978(1)	-0,1625(1)	0,0362(4)
O3	0,2672(1)	0,1316(1)	-0,1496(1)	0,0437(5)
O4	0,4250(1)	0,1902(1)	-0,2042(1)	0,0430(5)
C1	0,1068(2)	0,1829(2)	-0,3411(1)	0,0327(6)
C2	0,1124(2)	0,2812(2)	-0,3400(2)	0,0366(6)
C3	0,1900(2)	0,2558(2)	-0,1026(1)	0,0418(7)
C4	0,1927(2)	0,1587(2)	-0,1131(2)	0,0454(8)
C5	0,3478(2)	0,1281(2)	-0,1153(2)	0,0486(8)
C6	0,4205(2)	0,1179(2)	-0,1618(2)	0,0540(9)
C7	0,2342(2)	0,0302(2)	-0,3197(2)	0,0430(7)
C8	0,1559(2)	0,0583(2)	-0,2823(1)	0,0403(7)
C9	0	0,5	0	0,079(2)
N	0,0490(5)	0,4293(5)	0	0,103(2)