

Zur Kenntnis und Struktur  
des Tetrathioerrhenat-Ions in  
(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)<sub>4</sub>P[ReS<sub>4</sub>]

On the Knowledge and Structure  
of the Tetrathioerrhenate Ion  
in (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P[ReS<sub>4</sub>]

EKKEHARD DIEMANN und ACHIM MÜLLER  
Institut für Chemie der Universität Dortmund

(Z. Naturforsch. 31 b 1287-1288 [1976]; eingegangen am 10. Juni 1976)

Thiorhenate(VII), Radial Distribution Analysis,  
Interatomic Distances

Tetraphenylphosphonium tetrathiorhenate(VII) is shown to be isostructural with tetraphenylarsonium tetrachloroferrate(III) and by means of radial distribution analysis the average metal ligand distance was estimated as  $d(\text{ReS}) = 2.155(30) \text{ \AA}$ .

Bei seinen umfangreichen Untersuchungen am System Rhenium-Schwefel erhielt FERT<sup>1</sup> tiefbraune bis schwarze Festkörper der stöchiometrischen Zusammensetzung  $\text{TiReS}_4$ . Diese für Thalliumtetrathioerrhenat gehaltene Substanz (vgl. auch <sup>2</sup>) enthält jedoch aufgrund IR-spektroskopischer Untersuchungen<sup>3</sup> kein isoliertes  $\text{ReS}_4^-$ -Ion und dürfte eher als ein Gemisch der entsprechenden Sulfide anzusprechen sein. Von uns ist später über die Darstellung und Eigenschaften von Tetrathioerrhenaten mit großen organischen Kationen berichtet worden, die durch Schwingungs- und Elektronenabsorptionsspektren charakterisiert wurden<sup>4</sup>. Es zeigte sich, daß diese Festkörper das den lange bekannten Ionen  $\text{VS}_4^{3-}$ ,  $\text{MoS}_4^{2-}$  und  $\text{WS}_4^{2-}$  entsprechende tiefviolette  $\text{ReS}_4^-$ -Ion enthalten. Über dieses Ion ist bisher wenig bekannt und wir haben daher zur weiteren Charakterisierung den mittleren  $\text{ReS}$ -Abstand ermittelt. Von den bislang dargestellten Salzen sind lediglich die Gitterkonstanten bestimmt worden, andere  $\text{Re}^{\text{VII}}\text{S}$ -Abstände liegen in der Literatur nur für das  $\text{ReO}_3\text{S}^-$ -Ion mit  $d(\text{ReS}) = 2.14 \text{ \AA}$  vor<sup>5</sup>.

Da das Tetraphenylphosphoniumtetrathioerrhenat im Verlauf seiner Darstellung<sup>4</sup> bei schneller Fällung als sehr feinkristallines Pulver ohne bevorzugte Orientierung anfällt, dessen Reflexe im Röntgendiffraktogramm verhältnismäßig breit sind, bot sich als schnelle und unaufwendige Methode zur Bestimmung des  $\text{ReS}$ -Abstandes die Berechnung der radialen Verteilungsfunktion an. Hierzu wurden die experimentellen Intensitäten der Pulveraufnahme (Abb. 1a) auf Polarisierung, Absorption und

Sonderdruckanforderungen an Dr. E. DIEMANN, Lehrstühle für Anorg. Chemie der Universität, Postfach 500500, D-4600 Dortmund 50.

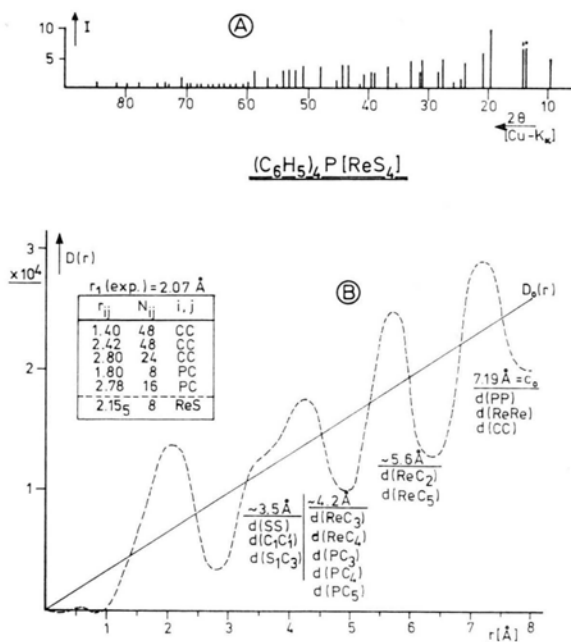


Abb. 1. (a) Strichdiagramm der Pulveraufnahme von Tetraphenylphosphoniumtetrathioerrhenat, (b) aus den experimentellen Intensitäten berechnete radiale Verteilungsfunktion.

Mehrfachstreuung korrigiert und durch die Integrationsmethode<sup>6</sup> in absolute Einheiten überführt. In enger Anlehnung an das von B. E. WARREN<sup>7</sup> beschriebene Verfahren haben wir dann durch Fourier-Transformation der reduzierten Intensitätsfunktion die in Abb. 1b wiedergegebene experimentelle Verteilungsfunktion  $D(r)$  berechnet.  $\bar{D}_0(r)$  ist in dieser Darstellung die Funktion, die erhalten würde, wenn es keine interatomaren Phasendifferenzen gäbe. Die Rechnungen wurden mit selbstgeschriebenen FORTRAN-Programmen auf der IBM 370/158-Anlage des hiesigen Hochschulrechenzentrums durchgeführt.

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P[ReS<sub>4</sub>] kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe  $S_4^2-I\bar{4}$  (Nr. 82) und zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und den Gitterdimensionen  $a_0 = 12.94 \text{ \AA}$  und  $c_0 = 7.20 \text{ \AA}$ . Mit fast gleichen Gitterkonstanten kristallisiert das Tetraphenylarsonium-tetrachloroferrat(III), dessen Struktur von ZASLOW und RUNDLE<sup>8</sup> bestimmt wurde und für das sich der Eisen-Chlor-Abstand zu  $d(\text{FeCl}) = 2.19 \pm 0.03 \text{ \AA}$  ergab. Der oben für das Monothioerrhenat angegebene  $\text{ReS}$ -Abstand ist vergleichbar groß und wenn er auf die Tetrathio-Verbindung übertragbar ist, sollten beide Salze isostrukturell sein. Eine Überprüfung dieser Vermutung gestaltet sich im vorliegenden Fall besonders einfach, da das Rhenium der bei weitem schwerste Bestandteil der Verbindung ist und die starken Peaks in der radialen Verteilungsfunktion überwiegend auf Paarfunktionen zurückzuführen sein sollten, an denen Re als Partner beteiligt ist. Mit Rhenium auf der speziellen

zweizähligen Punktlage  $[0; 0,5; 0,25]$  (Punktsymmetrie  $\bar{4}$ ) und den für die Phenyl-Kohlenstoffe  $C_1$ – $C_6$  angegebenen Atomparametern der Eisen-Verbindung, die näherungsweise übertragbar sein sollten, lassen sich die starken Peaks bei 4,2, 5,6 und 7,19 Å wie in Abb. 1b angegeben zwanglos zuordnen. Die daraus resultierende Struktur ist anschaulich in Abb. 2 wiedergegeben.

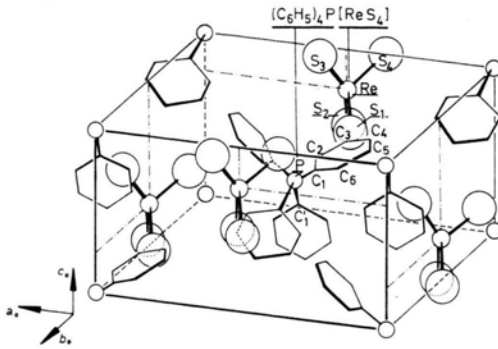


Abb. 2. Qualitative Darstellung der Struktur von  $(C_6H_5)_4P[ReS_4]$  mit der in Abb. 1b und im Text benutzten Numerierung (vgl. l. c. 8).

Unser Interesse allerdings konzentriert sich auf das Maximum bei 2,07 Å, das die Summe der Funktionen aller direkt gebundenen Paare darstellt, also neben  $P(ReS)$  auch alle interatomaren Abstände des Kations enthält. Normalerweise ergäbe sich daraus bei der geringen Auflösung der experimentellen Funktion ein praktisch unlösbares Problem. Die Dimensionen des Tetraphenylphosphonium-Ions sind jedoch für einige Verbindungen ermittelt worden<sup>9–11</sup> und erweisen sich mit  $d(PC) = 1,80 \pm 0,01$  Å und  $d(CC) = 1,40 \pm 0,04$  Å als relativ konstant. Wir haben unter Einschluß dieser Schwankungsbreiten die Summe der Paarverteilungsfunktionen für das Kation berechnet,  $N_{ij}$  (vgl. Abb. 1b) bedeutet hierbei die Zahl der nächsten Nachbarn  $i$  im Abstand  $r_{ij}$  zum Bezugsatom  $j$  summiert über die Formeleinheit, und das Ergebnis von der experimentellen Funktion subtrahiert. Hieraus resultierte ein fast symmetrischer Peak mit einem Maximum

bei 2,155 Å und einer Halbwertsbreite, die nur um 0,02 Å größer war als die, die man für ein einzelnes  $ReS$ -Paar berechnet. Die Fläche unter diesem Peak entsprach der Summe von Paarfunktionen, die für ein Rhenium umgeben mit 4,2 Schwefel erhalten werden, gibt also innerhalb einer gewissen Fehlerbreite die richtige Koordinationszahl für ein isoliertes  $ReS_4$ -Ion wieder. Weiterhin ergibt sich noch die Frage, inwieweit das Ion im Kristall von  $T_d$  nach  $D_{2d}$  verzerrt ist. Der S–S-Abstand ist bei einem unverzerrten Tetraeder  $\sqrt{8/3} * d(ReS)$  und wird bei einem abgeflachten Polyeder im Mittel größer. Die experimentelle Verteilungsfunktion zeigt bei  $\approx 3,5$  Å eine deutliche Schulter, die entsprechend zugeordnet werden kann. Da jedoch z. B. die hierzu ebenfalls beitragenden Abstände  $d(C_1C_1')$  und  $d(S_1C_3)$  nicht genau bekannt sind, läßt sich nur qualitativ sagen, daß die Abweichung der Struktur des  $ReS_4$ -Ions von der Tetraeder-Symmetrie nicht sehr groß sein sollte.

Um eine Vorstellung von der Genauigkeit des  $ReS$ -Abstandes zu bekommen, haben wir die Berechnungen mit und ohne Modifikationsfunktionen<sup>7</sup> durchgeführt und experimentelle Intensitäten aus verschiedenen Messungen benutzt. Wir haben weiterhin die Abstände des Kations über die oben angegebenen Bereiche variieren lassen, um den Einfluß gegebenenfalls hieraus resultierender Fehler auf  $d(ReS)$  zu ermitteln. Die dadurch entstehende Variation von  $\pm 0,02$  Å war geringer als erwartet, möglicherweise weil das Rhenium als schwerster Bestandteil hier beteiligt ist. Unter Einschluß der etwas zu großen Halbwertsbreite des Differenz-Peaks, die wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß nicht alle Abstände gleich lang sind, dürfte  $\pm 0,03$  Å eine vernünftige Fehlerbreite für den  $ReS$ -Abstand sein.

Der gefundene Wert  $d(ReS) = 2,155(30)$  Å ist erwartungsgemäß etwas kürzer als im  $WS_4^{2-}$  ( $d(WS) = 2,17$  Å<sup>12</sup>) und innerhalb der Fehlerbreite vergleichbar mit dem  $ReS$ -Abstand im Monothio-perrhenat-Ion.

Aus dem Vergleich zu  $d(ReS) \approx 2,4$  Å im  $ReS_2$ <sup>13</sup> und  $Re_2S_7$ <sup>14</sup> hingegen folgt, daß die Rhenium-Schwefel-Abstände im  $ReS_4$ - ebenso wie beim  $ReO_3S^-$  infolge starker  $\pi$ -Bindungen sehr kurz sind.

<sup>1</sup> W. FEIT, Z. Angew. Chem. **44**, 65 [1931]; Z. Anorg. Allg. Chem. **199**, 262 [1931].

<sup>2</sup> N. A. RUDNEV u. G. I. MALOFEEVA, Russ. J. Inorg. Chem. **6**, 1215 [1961]; vgl. auch H. REMY, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Band II, 12./13. Aufl., Akad. Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1973.

<sup>3</sup> A. MÜLLER u. B. KREBS, Naturwissenschaften **53**, 178 [1966].

<sup>4</sup> A. MÜLLER, E. DIEMANN u. V. V. K. RAO, Chem. Ber. **103**, 2961 [1970].

<sup>5</sup> B. KREBS u. E. KINDLER, Z. Anorg. Allg. Chem. **368**, 293 [1969].

<sup>6</sup> N. NORMAN, Acta Crystallogr. **10**, 370 [1957].

<sup>7</sup> B. E. WARREN, X-ray diffraction, Addison-Wesley, Reading/Mass. 1968.

<sup>8</sup> B. ZASLOW u. R. E. RUNDLE, J. Phys. Chem. **61**, 490 [1957].

<sup>9</sup> T. L. KHOCHANOVA u. YU. T. STRUČKOV, Kristallografiya **1**, 669 [1956].

<sup>10</sup> P. GOLDSTEIN, K. SEFF u. K. N. TRUEBLOOD, Acta Crystallogr. **B 24**, 778 [1968].

<sup>11</sup> M. R. CHURCHILL u. J. COOKE, J. Chem. Soc. (A) **1970**, 2046.

<sup>12</sup> K. SASVÁRI, Acta Crystallogr. **16**, 719 [1963].

<sup>13</sup> J. C. WILDERVANCK u. F. JELLINEK, J. Less Common Metals **24**, 73 [1971].

<sup>14</sup> E. DIEMANN, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.