

Achim Müller, Ekkehard Diemann und V. V. Krishna Rao

Übergangsmetallchalkogenverbindungen

Darstellung, Eigenschaften und röntgenographische Untersuchung von Tetrathioperrhenaten

Schwingungs- und Elektronenspektrum sowie Normalkoordinatenanalyse des ReS_4^- -Ions

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 5. Mai 1970)



Darstellung und Eigenschaften von Tetrathioperrhenaten $\text{M}^{\text{I}}\text{ReS}_4$ ($\text{M}^{\text{I}} = (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}$, $(\text{CH}_3)_4\text{N}$) werden beschrieben. Die gemessenen Schwingungs- und Elektronenspektren werden gedeutet und im Zusammenhang mit den Bindungsverhältnissen diskutiert. Für das ReS_4^- -Ion wird eine Normalkoordinatenanalyse durchgeführt. Die röntgenographische Untersuchung ergab, daß das Tetraphenylarsoniumsalz ($a = 13.14 \text{ \AA}$, $c = 7.11 \text{ \AA}$) und das Tetraphenylphosphoniumsalz ($a = 12.94 \text{ \AA}$, $c = 7.20 \text{ \AA}$) tetragonal mit $Z = 2$ wahrscheinlich in der Raumgruppe $S_4^2-I\bar{4}$ kristallisieren.

Transition Metall Chalkogen Compounds

Preparation, Properties and X-Ray Study of Tetrathioperrhenates

Vibrational and Electronic Spectra, Normal Coordinate Analysis of the ReS_4^- -Ion

The preparation and properties of tetrathioperrhenates $\text{M}^{\text{I}}\text{ReS}_4$ ($\text{M}^{\text{I}} = (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}$, $(\text{CH}_3)_4\text{N}$) are described. The measured vibrational- and electronic spectra are discussed in terms of the bond properties. For the ReS_4^- ion a normal coordinate treatment is reported. From X-ray studies it could be derived that the tetraphenylarsonium salt ($a = 13.14 \text{ \AA}$, $c = 7.11 \text{ \AA}$) and the tetraphenylphosphonium salt ($a = 12.94 \text{ \AA}$, $c = 7.20 \text{ \AA}$) are crystallising tetragonal with $Z = 2$ probably in the space group $S_4^2-I\bar{4}$.



I. Zur Darstellung

Über Versuche zur Darstellung von Tetrathioperrhenaten ist schon verschiedentlich berichtet worden. Die ersten Untersuchungen über die Reaktionen des ReO_4^- -Ions mit Schwefelwasserstoff in wäßriger Lösung stammen von *Feit*¹⁾. Das von ihm und später von *Rudnev* und *Malofeeva*²⁾ beschriebene TlReS_4 erwies sich jedoch aufgrund von spektroskopischen Untersuchungen von *Müller* und *Krebs*³⁾ als ein stöchiometrisches

¹⁾ W. Feit, Z. anorg. allg. Chem. **199**, 262 (1931); Z. angew. Chem. **44**, 65 (1931).

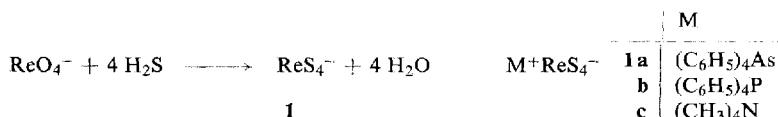
²⁾ N. A. Rudnev und G. I. Malofeeva, Russ. J. Inorg. Chem. **6**, 1215 (1961).

³⁾ A. Müller und B. Krebs, Naturwissenschaften **53**, 178 (1966).

Gemisch von Rheniumheptasulfid und Thalliumsulfid. *Briscoe et al.*⁴⁾ diskutierten die Bildung von $KReS_4$ in Lösung beim Einleiten von H_2S in eine $KReO_4$ -Lösung.

Später konnte von uns der Nachweis geführt werden, daß sich unter definierten Bedingungen bei der Reaktion des Perrhenat-Ions mit Schwefelwasserstoff das instabile Tetrathioperrhenat-Ion bildet⁵⁾. Uns ist es jetzt gelungen, nach einfachen Vorschriften kristalline Tetrathioperrhenate darzustellen.

Leitet man in eine stark verdünnte Lösung von Rheniumheptoxid in 25proz. NH_3 -Lösung Schwefelwasserstoff ein, so färbt sie sich über Gelb und Rot nach Tiefviolett unter gleichzeitiger Abscheidung eines schwarzen Festkörpers. Dieser kann jedoch durch Zusatz von festem Kaliumhydroxid und Kochen der Lösung unmittelbar nach dem Ausfallen wieder gelöst werden. Die so erhaltene tiefviolette Lösung enthält gemäß



entstandenes Tetrathioperrhenat, das aus dem siedenden Gemisch als Tetraphenylarsonium- (**1a**), Tetraphenylphosphonium- (**1b**) oder Tetramethylammoniumsalz (**1c**) durch Zusatz der entsprechenden Kation-Lösungen isoliert werden kann.

1a, **1b** und **1c** sind tiefviolette bis schwarze feinkristalline Festkörper, die an der Luft stabil sind. Alle Salze sind in Wasser und Äther praktisch unlöslich. **1a** und **1b** lösen sich mäßig mit violetter Farbe in Chloroform, Nitromethan und Aceton, **1c** in Alkohol. Die Lösungen zersetzen sich innerhalb einiger Stunden unter Abscheidung eines schwarzen Niederschlages.

II. Elektronenabsorptionsspektrum

Das an einer alkoholischen Lösung von **1c** vermessene Elektronenspektrum zeigt im Bereich von 12000–50000/cm drei starke Absorptionsbanden. Die aus Tab. I hervorgehenden Absorptionsfrequenzen stimmen im wesentlichen mit denen überein, die früher von uns an einem Reaktionsgemisch gemessen wurden⁵⁾.

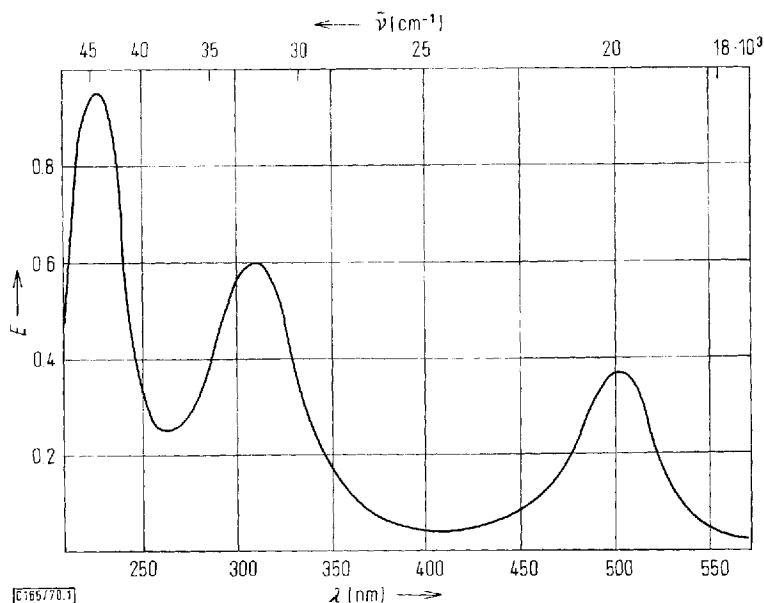
Tab. I. Bandenlagen im Elektronenspektrum von ReO_4^- (vgl. I. c.⁶⁾) und ReS_4^- (**1**) in cm^{-1} ; Extinktionskoeffizienten ϵ in $l \cdot Mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ und Oszillatorenstärke f . Die Spektren wurden mit einem Beckman-DK-2-Gerät aufgenommen

	ν_1	ν_2	ν_3
ReO_4^-	44050 $\epsilon = 3.66 \cdot 10^3$	49500 $\epsilon = 6.09 \cdot 10^3$	
ReS_4^-	19800 $\epsilon = 9.6 \cdot 10^3$ $f = 0.07$	32050 $\epsilon = 1.8 \cdot 10^4$ $f = 0.17$	44000 $\epsilon \approx 3 \cdot 10^4$

⁴⁾ H. V. A. Briscoe, P. L. Robinson und E. M. Stoddart, J. chem. Soc. [London] **1931**, 1439.

⁵⁾ A. Müller, B. Krebs und E. Diemann, Z. anorg. allg. Chem. **353**, 259 (1967).

⁶⁾ P. Mullen, K. Schwochau und C. K. Jørgensen, Chem. Phys. Letters **3**, 50 (1969).



Abbild. 1. Elektronenspektrum von ReS_4^- (**1**) im Bereich von 15000–45000/cm, aufgenommen an einer alkoholischen Lösung von **1c**.

Abbild. 1 zeigt das Elektronenspektrum von **1**, das für ein Ion mit T_d -Symmetrie charakteristisch ist. Der längstwellige Übergang ν_1 läßt sich in einem vereinfachten MO-Schema (vgl. I. c.^{5,7)} einem Übergang $t_1 \rightarrow 2e$ ($1A_1 \rightarrow 1T_2$) zuordnen, also einem charge transfer-Übergang von der am Schwefel zentrierten MO t_1 zu der im wesentlichen am Rhenium lokalisierten MO $2e$. Man sollte erwarten, daß die Differenz der längstwelligen Übergänge ν_1 im ReO_4^- und im ReS_4^- (**1**) etwa gleich der Differenz der Ionisierungsenergien von Sauerstoff und Schwefel (26300/cm) ist. Dies ist, wie aus Tab. 1 ersichtlich, tatsächlich annähernd der Fall. — Über die Zuordnung von ν_2 ($t_1 \rightarrow 3t_2$ oder $2t_2 \rightarrow 2e$ ($1A_1 \rightarrow 1T_2$)) bestehen noch Kontroversen in der Literatur (vgl. I. c.⁷⁾). Wahrscheinlich handelt es sich aber bei ν_2 um einen $2t_2 \rightarrow 2e$ -Übergang.

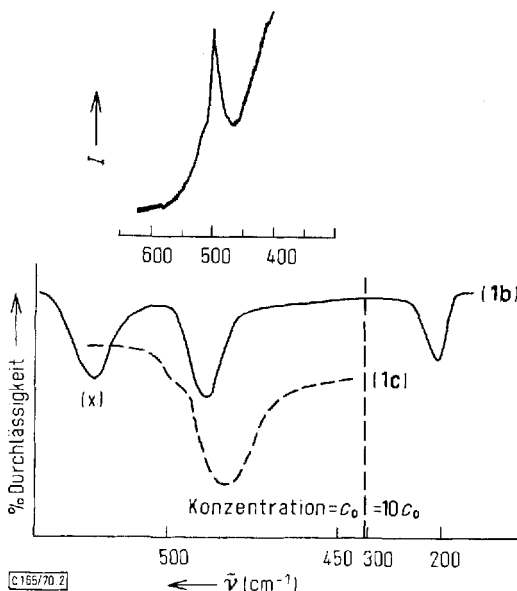
Aus den hohen Extinktionskoeffizienten kann gemäß einer Regel von *Ballhausen* und *Liehr*⁸⁾ geschlossen werden, daß in **1** eine Stabilisierung von $1e$ entsprechend relativ starken π -Bindungen vorliegt.

III. Schwingungsspektren, Kraftkonstanten und mittlere Schwingungsamplituden des ReS_4^- -Ions

Die IR- und Raman-spektroskopisch ermittelten Schwingungsfrequenzen des Anions **1** in **1a**, **1b** und **1c** gehen aus Tab. 2 hervor. Die IR-Spektren von **1b** und **1c** sowie das Raman-Spektrum von **1b** sind aus Abbild. 2 zu ersehen.

⁷⁾ A. Müller, W. Rittner und G. Nagarajan, Z. physik. Chem. NF **54**, 229 (1967).

⁸⁾ C. J. Ballhausen und A. D. Liehr, J. molecular Spectroscopy **2**, 342 (1958), **4**, 190 (1960).



Abbild. 2. IR-Spektren von $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PReS}_4$ (**1b**) und $(\text{CH}_3)_4\text{NReS}_4$ (**1c**) sowie das Raman-Spektrum von **1b** im Bereich von 550–190/cm. Mit (x) sind Schwingungsfrequenzen des Kations bezeichnet

Tab. 2. Innere Schwingungen von ReS_4^- (**I**) in cm^{-1} ⁹⁾

		$\nu_1(\text{A}_1)$	$\nu_2(\text{E})$	$\nu_3(\text{F}_2)$	$\nu_4(\text{F}_2)$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsReS}_4$ (1a)	IR, Nujol	--	a)	487 (st)	a)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PReS}_4$ (1b)	IR, Nujol	--	200 (s)	488 (st)	200 (s)
	Ra, fest	501 (st)	b)	a)	b)
$(\text{CH}_3)_4\text{NReS}_4$ (1c)	IR, Nujol	500 (s)	a)	483 (st)	a)

s = schwach, st = stark.

a) Wegen zu geringer Intensität nicht beobachtet.

b) Wegen zu starker Absorption nicht beobachtet.

Interessant ist, daß $\nu_1(\text{A}_1)$ in **1a** und **1b** nicht beobachtbar ist, während es in **1c** auftritt. Dies läßt sich eindeutig mit einer Site-Gruppenanalyse deuten. Die Korrelation zwischen den Rassen des freien Ions mit T_d -Symmetrie und den Rassen der Untergruppe S_4 (**1** besitzt in **1a** und **1b** die Site-Symmetrie S_4) ergibt sich wie folgt:

$\nu_1 : \text{A}_1(\text{R})$	\rightarrow	$\text{A}(\text{R})$
$\nu_2 : \text{E}(\text{R})$	\rightarrow	$\text{E}(\text{IR}, \text{R})$
$\nu_3, \nu_4 : \text{F}_2(\text{IR}, \text{R})$	\rightarrow	$\text{B}(\text{IR})$
	\rightarrow	$\text{E}(\text{IR}, \text{R})$

T_d \rightarrow Site-Symmetrie S_4

⁹⁾ Die IR-Spektren wurden mit einem Gerät der Fa. Leitz (4000–400/cm) und einem Beckman-IR-11-Gerät sowie einem Spektrographen Perkin-Elmer 225 vermessen. Für die Möglichkeit an letzterem Gerät zu messen, danken wir Herrn Professor Dr. W. Lüttke, Göttingen. Das Raman-Spektrum wurde mit einem Coderg-Spektrographen aufgenommen.

Hieraus folgt eindeutig, daß ν_1 auch durch Kristallfeldeffekte in **1a** und **1b** nicht IR-aktiv wird. Im Salz **1c** wird ν_1 dagegen im IR beobachtet. Daraus kann man schließen, daß in **1c** das Rhenium auf einer Punktlage der Symmetrie C_{2v} , C_3 , C_2 oder C_3 liegen muß (Untergruppen von T_d , bei denen die A_1 entsprechende Rasse eine IR-aktive Schwingung besitzt). Hinsichtlich der Aufspaltung der F_2 -Schwingungen bei **1a** und **1b** versagt allerdings die Site-Symmetriebetrachtung.

Bevor uns die Aufnahme des Raman-Spektrums von **1b** gelang, was wegen der tiefen Farbe Schwierigkeiten verursacht, haben wir ν_1 mit den Näherungsgleichungen von Cotton und Wing¹⁰⁾ aus ν_3 und $f_{\text{ReS}}/f_{\text{ReS}} = f_{\text{r}}/f_{\text{r}}$ abgeschätzt. Wir fanden die Gesetzmäßigkeit, daß das Verhältnis $f_{\text{r}}/f_{\text{r}}$ von Chalkogenometallat-Anionen für homologe Reihen annähernd konstant ist (Tab. 3).

Tab. 3. Kraftkonstanten $f_{\text{r}}, f_{\text{r}}$ in $\text{mdyn}/\text{\AA}$ und das Verhältnis $f_{\text{r}}/f_{\text{r}}$ verschiedener Chalkogeno-Anionen

	f_{r}	f_{r}	$f_{\text{r}}/f_{\text{r}}$	Lit.
VO_4^{3-}	4.59	0.60	0.13	11)
VS_4^{3-}	2.30	0.26	0.11	11)
CrO_4^{2-}	5.58	0.41	0.074	11)
MoO_4^{2-}	5.87	0.55	0.093	11)
MoS_4^{2-}	3.24	0.25	0.077	11)
MoSe_4^{2-}	2.51	0.17	0.068	12)
WO_4^{2-}	6.42	0.58	0.090	11)
WS_4^{2-}	3.57	0.28	0.078	11)
WSe_4^{2-}	2.94	0.22	0.075	12)
MnO_4^-	5.84	0.29	0.050	11)
TcO_4^-	6.77	0.36	0.053	11)
ReO_4^-	7.55	0.44	0.058	11)
ReS_4^- (I)	(3.84)	(0.21)	(0.054)	vgl. Text

Es ergab sich für **I** ein geschätzter Wert von $f_{\text{r}}/f_{\text{r}} = 0.054$. Mit diesem Wert erhielten wir $\nu_1(A_1) \approx 490/\text{cm}$ in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund. Der Zusammenhang zwischen dem Verhältnis $f_{\text{r}}/f_{\text{r}}$ und der Ionenladung der Anionen ist physikalisch interessant. Es zeigt sich, daß das Verhältnis mit abnehmender Ionenladung ebenfalls abnimmt. Die Interpretation läßt sich ähnlich geben wie früher bereits durch Müller et al. für die U.B.F.F.-Kraftkonstante $F^{13,14)}$.

Interessant ist weiterhin, daß in **I** $\nu_1 > \nu_3$ ist und daß in der Reihe MnO_4^- , TcO_4^- , ReS_4^- , ReO_4^- ein eindeutiger Zusammenhang zwischen ν_1/ν_3 und dem Massenverhältnis m_X/m_Y besteht, wobei mit zunehmendem m_X/m_Y ν_1/ν_3 ebenfalls zunimmt (Abbild. 3). Entsprechendes wurde für die Chalkogeno-Anionen des Chroms, Molybdäns und Wolframs gefunden. Die physikalische Interpretation hierzu ist von uns gegeben worden^{13,14)}.

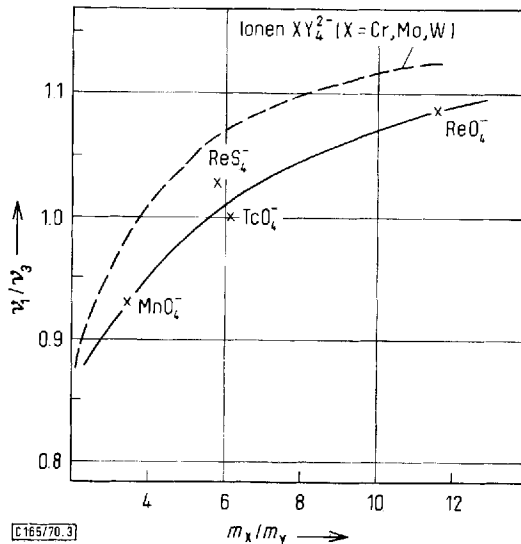
¹⁰⁾ F. A. Cotton und R. M. Wing, Inorg. Chem. **4**, 867 (1965).

¹¹⁾ A. Müller und B. Krebs, J. molecular Spectroscopy **24**, 180 (1967).

¹²⁾ A. Müller, B. Krebs, R. Kebabcioglu, M. Stockburger und O. Glemser, Spectrochim. Acta [London] **24A**, 1831 (1968).

¹³⁾ A. Müller, E. J. Baran und P. J. Aymonino, Anales Asoc. Quim. Arg. **56**, 85 (1968).

¹⁴⁾ B. Krebs und A. Müller, Z. Chem. **7**, 243 (1967).



Abbild. 3. Verhältnis ν_1/ν_3 von Chalkogeno-Anionen der VII. Übergangsgruppe als Funktion des Massenverhältnisses m_X/m_Y (gestrichelt: VI. Übergangsgruppe, vgl. I. c. 13^b)

Zur Normalkoordinatenanalyse wurden die in Tab. 4 aufgeführten Frequenzen zugrunde gelegt.

Tab. 4. Schwingungsfrequenzen des ReS_4^- -Ions (I) in cm^{-1}

$\nu_1(A_1)$	$\nu_8(ReS)$	501
$\nu_2(E)$	$\delta_s(ReS_2)$	(200) ^{a)}
$\nu_3(F_2)$	$\nu_{as}(ReS)$	486
$\nu_4(F_2)$	$\delta_{as}(ReS_2)$	200

a) Wie üblich angenommen (vgl. I. c. 15^b).

Wir haben im vorliegenden Fall folgende Modelle zur Kraftkonstantenberechnung benutzt: das U.B.F.F., das M.V.F.F. mit einer diagonalen F -Matrix, die L -Matrix-Näherung¹⁶⁾ und das P.E.D.-Verfahren¹⁷⁾. Die F - und G -Matrizen sind z. B. bei¹⁸⁾ aufgeführt. Die Kraftkonstanten sind der Tab. 5 zu entnehmen.

Es ergibt sich, daß die Kraftkonstanten nach der L -Matrixmethode gut mit denen, die nach dem M.V.F.F. und der P.E.D.-Methode berechnet wurden, übereinstimmen. K ist erwartungsgemäß kleiner als f_{ReS} . Ein Vergleich der Kraftkonstanten von I mit denen des isoelektronischen WS_4^{2-} -Ions (vgl. I. c. 11^b) ergibt:

$$f_{ReS} > f_{WS} \quad (1)$$

$$K_{(ReS_4^-)} > K_{(WS_4^{2-})} \quad (2)$$

$$\text{und } F_{(ReS_4^-)} \approx F_{(WS_4^{2-})} \quad (3)$$

15) A. Müller, B. Krebs, W. Rittner und M. Stockburger, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **71**, 182 (1967).

16) A. Müller, Z. physik. Chem. [Leipzig] **238**, 116 (1968); C. J. Peacock und A. Müller, J. molecular Spectroscopy **30**, 338 (1969).

17) H. J. Becher und K. Ballein, Z. physik. Chem. NF **54**, 302 (1967).

18) Vgl. I. c. 11^b und B. Krebs, A. Müller und A. Fadini, J. molecular Spectroscopy **24**, 198 (1967).

Tab. 5. Kraftkonstanten des ReS_4^- -Ions in $\text{mdyn}/\text{Å}$

	M.V.F.F.	$L_{12}=\text{O}$	P.E.D.	U.B.F.F.	
f_{ReS}	3.85	3.94	3.91	3.26	K
$f_{\text{ReS}/\text{ReS}}$	0.29	0.27	0.28	0.37	F
f_{SReS}	0.28	a)	a)	0.12	H
$f_{\text{SReS}/\text{SReS}}$	0.01	a)	a)	-0.02	F'

a) Diese Werte lassen sich aus den fünf Symmetriekraftkonstanten nicht ausrechnen.

Zur Deutung von (1) und (2) vgl. l. c.¹⁹⁾. Es handelt sich hier um eine allgemeine Gesetzmäßigkeit, daß in isoelektronischen Ionen die Valenzkraftkonstante mit abnehmender negativer Ladung zunimmt.

Die Valenzkraftkonstante in **1** ist etwa so groß wie f_{ReS} im ReO_3S^- -Ion (vgl. l. c.²⁰⁾), so daß hinsichtlich der π -Bindungsverhältnisse der ReS-Bindung das gleiche gilt wie für das ReO_3S^- -Ion²¹⁾. Der Bindungsgrad nach Siebert²²⁾ ergibt sich für **1** zu $N = 1.95$.

Die L -Matrixelemente und die Potentialenergieverteilung gehen aus den Tab. 6 und 7 hervor (vgl. l. c.^{18, 23)}).

Tab. 6. L -Matrixelemente für F_2 in $\text{a.m.u.}^{-1/2}$

	M.V.F.F.	$L_{12}=\text{O}$	P.E.D.	U.B.F.F.
L_{33}	0.196	0.196	0.196	0.196
L_{34}	0.010	0.000	0.005	-0.013
L_{43}	-0.088	-0.073	-0.080	-0.054
L_{44}	0.289	0.291	0.297	0.291

Tab. 7. Potentialenergieverteilung für M.V.F.F. und U.B.F.F. (vgl. l. c.¹⁹⁾)

	f_{ReS}	$f_{\text{ReS}/\text{ReS}}$	f_{SReS}	$f_{\text{SReS}/\text{SReS}}$	K	F	H	F'
ν_1	0.81	0.19	0.00	0.00	0.69	0.31	0.00	0.00
ν_2	0.00	0.00	1.11	-0.11	0.00	0.49	0.48	0.03
ν_3	1.07	0.08	0.01	0.00	0.90	0.10	0.00	0.00
ν_4	0.02	0.00	0.98	0.00	0.02	0.39	0.45	0.14

Aus den L -Matrixelementen und den verschiedenen Darstellungen der Potentialenergieverteilung folgt die hohe Charakteristik von ν_3 und ν_4 . Bei allen Modellen hat L_{34} erwartungsgemäß nach Müller (l. c.¹⁶⁾) einen sehr kleinen Wert. Für $L_{12}=\text{O}$ liegt eine völlig charakteristische ν_4 -Schwingung vor (vgl. Tab. 8).

¹⁹⁾ A. Müller und B. Krebs, Spectrochim. Acta [London] **23A**, 1591 (1967).

²⁰⁾ A. Müller, B. Krebs und W. Höltje, Spectrochim. Acta [London] **23A**, 2753 (1967).

²¹⁾ A. Müller und B. Krebs, Z. anorg. allg. Chem. **342**, 182 (1966).

²²⁾ H. Siebert, Z. anorg. allg. Chem. **275**, 225 (1954).

²³⁾ C. J. Peacock und A. Müller, Z. Naturforsch. **23a**, 1029 (1968).

Tab. 8. Potentialenergieverteilung (vgl. I. c. 23))

	V_{11}	v_3 V_{22}	V_{33}	V_{11}	v_4 V_{22}	V_{33}
M.V.F.F.	98.5	0.0	1.5	1.5	-0.1	98.6
P.E.D.	100.0	-1.3	1.3	0.3	0.6	99.1
$L_{12}=\text{O}$	101.1	-2.2	1.0	0.0	0.0	100.0

Weiterhin haben wir mittlere Schwingungsamplituden für **1** nach verschiedenen Modellen berechnet. Die mittleren Amplituden wurden entweder aus den L -Matrixelementen, und zwar nach folgenden Gleichungen

$$u_{\text{Re-S}}^2 = 1/4 G_{11} \Delta_1 + 3/4 L_{33}^2 \Delta_3 + 3/4 L_{34}^2 \Delta_4$$

$$u_{\text{S...S}}^2 = 2/3 G_{11} \Delta_1 + 1/9 G_{22} \Delta_2 + 1/6 (2L_{33} + L_{43})^2 \Delta_3 + 1/6 (2L_{34} + L_{44})^2 \Delta_4$$

mit

$$\Delta_i = \frac{h}{8\pi^2 v_i} \coth \frac{h v_i}{2kT}$$

bzw. aus den Σ -Matrixelementen, die von Müller et al.¹⁶⁾ für $L_{12}=\text{O}$ abgeleitet worden sind, berechnet. Hierbei ergeben sich folgende Formeln

$$u_{\text{Re-S}}^2 = 1/4 \Sigma_{11}(A_1) + 3 \Sigma_{11}(F_2)$$

$$u_{\text{S...S}}^2 = 1/3 [2 \Sigma_{11}(A_1) + 1/3 \Sigma_{11}(E) + 2 \Sigma_{11}(F_2) + 1/2 \Sigma_{22}(F_2) + 2 \Sigma_{12}(F_2)]$$

mit

$$\Sigma_{ii}(A_1, E) = \Delta_i G_{ii}$$

$$\Sigma_{11}(F_2) = \Delta_3 G_{33}$$

$$\Sigma_{12}(F_2) = \Delta_3 G_{34}$$

$$\Sigma_{22}(F_2) = \frac{\Delta_4 \det G \cdot \Delta_3 G_{34}^2}{G_{33}}$$

Nähere Einzelheiten über die Berechnung von mittleren Schwingungsamplituden mögen der Monographie von Cyvin²⁴⁾ entnommen werden.

Die Rechnungen ergeben, daß man praktisch mit allen Modellen (U.B.F.F., M.V.F.F., $L_{12}=\text{O}$ und P.E.D.) gleiche mittlere Schwingungsamplituden erhält, und zwar (für 298°K) mit $L_{12}=\text{O}$:

$$u_{\text{ReS}} = 0.0391 \text{ \AA}$$

$$u_{\text{S...S}} = 0.079 \text{ \AA}$$

Die Werte sind ähnlich wie in den Ionen MoS_4^{2-} und WS_4^{2-} ¹⁵⁾, der Re-S-Wert ist so groß wie im $\text{ReO}_3\text{S}^{-15, 25)}$.

²⁴⁾ S. J. Cyvin, Mean Square Amplitudes and Molecular Vibrations Universitetsforlaget, Oslo 1968.

²⁵⁾ A. Müller, B. Krebs, A. Fadini, O. Glemser, S. J. Cyvin, J. Brunvoll, B. N. Cyvin, I. Elvebredd, G. Hagen und B. Vizi, Z. Naturforsch. **23a**, 1656 (1968).

IV. Röntgenographische Untersuchung

Die Salze **1a**, **1b** und **1c** wurden weiterhin röntgenographisch charakterisiert. Die Pulverdiagramme dieser Salze gehen aus den Tab. 9, 10 und 11 hervor. Gemessen wurde in einer Debye-Scherrer-Kamera ($r = 114.6$ mm) unter Verwendung von $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung. Zur Filmeichung diente NaCl als innerer Standard.

Die Pulveraufnahmen von **1a** und **1b** ließen sich tetragonal indizieren, die entsprechenden röntgenographischen Daten sind in Tab. 12 zusammengestellt. Von **1b**, das in tetragonalen Säulen mit (110) als Begrenzungsflächen kristallisiert, haben wir außerdem Einkristallaufnahmen (Drehkristall-, Weißenberg- und Precessionaufnahmen) gemessen. Aus den systematischen Auslöschungen von **1a** und **1b** (hkl nur mit $h + k + l = 2n$ vorhanden) folgt eine innenzentrierte Struktur. Die röntgenographische Dichte stimmt mit dem experimentellen Wert für $Z = 2$ gut überein, ebenso das aus den röntgenographischen Daten bestimmte Molvolumen mit dem aus der experimentellen Dichte berechneten Molvolumen sowie dem nach *Biltz*²⁶⁾ aus Volumeninkrementen abgeschätzten Wert²⁷⁾.

Tab. 9. Pulverdiagramm von $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsReS}_4$ (**1a**)

$\sin^2\theta_{\text{gem.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	Intensität	d [Å]	hkl
0.0135	0.0138	st	6.64	200
0.0150	0.0152	st	6.30	101
0.0286	0.0290	st	4.56	211
0.0428	0.0427	m	3.72	301
0.0701	0.0702	m	2.91	411
0.0814	0.0815	m	2.70	312
0.0978	0.0979	s	2.47	431
	0.0979			501
0.1099	0.1093	s	2.32	103
	0.1100			440
0.1232	0.1232	s	2.20	213
	0.1239			600
0.1397	0.1391	m	2.06	611
0.1492	0.1507	m	1.996	323
0.1641	0.1644	m	1.903	413
	0.1641			532
0.1925	0.1921	s	1.757	433
	0.1921			503
0.2050	0.2056	s	1.703	523

st = stark, m = mittel, s = schwach.

²⁶⁾ W. Biltz, Raumchemie fester Stoffe, Leipzig 1932.

²⁷⁾ Die Volumeninkremente für $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+$ ($= 290$ cm³/Mol) und $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+$ ($= 264$ cm³/Mol) wurden aus den bei *Donnay*²⁸⁾ aufgeführten experimentellen Dichten verschiedener Salze nach der Methode von *Biltz*²⁶⁾ als Mittelwerte bestimmt. Zur Abschätzung der Molvolumina in Tab. 12 wurden für $\text{Re}^{+7} = 0$ cm³/Mol und $\text{S}^{-2} = 22$ cm³/Mol zugrunde gelegt.

²⁸⁾ J. D. H. Donnay (Hrsg.), Crystal Data ACA Monograph No. 5, Washington 1963.

Tab. 10. Pulverdiagramm von $(C_6H_5)_4PReS_4$ (1b)

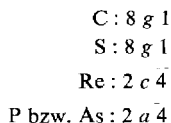
$\sin^2\vartheta_{\text{gem.}}$	$\sin^2\vartheta_{\text{ber.}}$	Intensität	d [Å]	hkl
0.0070	0.0071	st	9.21	110
0.0142	0.0142	st	6.46	200
0.0150	0.0150	st	6.28	101
0.0290	0.0284	st	4.53	220
0.0351	0.0355	m	4.10	310
0.0432	0.0434	m	3.71	301
0.0457	0.0458	s	3.61	002
0.0533	0.0529	s	3.36	112
0.0569	0.0567	st	3.23	400
0.0603	0.0600	m	3.14	202
0.0713	0.0709	st	2.88	420
0.0816	0.0813	s	2.70	312
0.0921	0.0922	s	2.54	510
0.1001	0.1001	s	2.44	501/431
0.1139	0.1135	s	2.28	440
0.1205	0.1206	s	2.22	530
0.1373	0.1379	s	2.08	512
0.1425	0.1418	s	2.04	620
0.1656	0.1664	s	1.895	532
0.1922	0.1918	s	1.759	503/433
0.1991	0.1994	s	1.728	721
0.2061	0.2057	s	1.698	730
0.2248	0.2269	s	1.626	800
0.2410	0.2411	s	1.571	820

Tab. 11. Pulveraufnahme von $(CH_3)_4NReS_4$ (1c)

$2\vartheta_{\text{gem.}}$	$\sin^2\vartheta$	Intensität	d [Å]
12.85	0.0125	st	6.90
13.85	0.0145	st	6.40
15.30	0.0177	m	5.79
16.85	0.0214	st	5.26
18.85	0.0268	st	4.71
23.65	0.0419	s	3.76
24.65	0.0455	st	3.61
25.80	0.0499	m	3.45
29.75	0.0659	m	3.00
30.80	0.0705	s	2.90
34.00	0.0855	s	2.64
34.95	0.0901	s	2.57
36.00	0.0952	m	2.49
40.60	0.1205	s	2.22
41.10	0.1233	s	2.20
42.80	0.1330	s	2.11
43.75	0.1388	s	2.07
48.20	0.1669	s	1.888
50.30	0.1806	s	1.814
52.30	0.1941	s	1.750
53.90	0.2054	m	1.701
58.25	0.2369	s	1.584
62.00	0.2651	s	1.497

st = stark, m = mittel, s = schwach.

Eine sinnvolle Besetzung der Punktlagen ergibt sich für die wahrscheinlich zugrunde liegende Raumgruppe $S_6^2-\bar{I}4$ (Nr. 82) mit



Beim Tetramethylammoniumsalz **1c** gelang eine eindeutige Indizierung der Pulveraufnahme nicht.

Tab. 12. Röntgenographische Daten von **1a** und **1b**

	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsReS}_4$ (1a)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PReS}_4$ (1b)	
<i>a</i>	13.14	12.94	Å
<i>c</i>	7.11	7.20	Å
<i>V</i>	1225.9	1206.6	Å ³
<i>Z</i>	2	2	
<i>d</i> _{röntgenogr.}	1.89	1.80	g/cm ³
<i>d</i> _{exp.} ²⁹⁾	1.86	1.81	g/cm ³
<i>MV</i> _{röntgenogr.}	369.2	363.4	cm ³ /Mol
<i>MV</i> _{exp.}	375.2	361.2	cm ³ /Mol
<i>MV</i> (n. <i>Biltz</i>)	~378	~352	cm ³ /Mol

Wir danken Herrn Professor Dr. O. Glemser für die Bereitstellung von Institutsmitteln, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen. Der Fa. Degussa (Hanau) gilt unser Dank für die Überlassung von Rheniumheptoxid.

Beschreibung der Versuche

a) *Tetrathiorhenat(VII)-Ion (I)*: In eine heiße Lösung von 200 mg Re_2O_7 in 200 ccm 25proz. Ammoniaklösung wird in kräftigem Strom Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Gemisch färbt sich langsam über Gelb und Rot nach Violett unter gleichzeitiger Abscheidung eines schwarzen Niederschlages. Das Einleiten von H_2S wird abgebrochen, 2 g Kaliumhydroxid zugesetzt, das Gemisch etwa 10 Min. aufgekocht und heiß filtriert. Das heiße Filtrat enthält tiefviolett **1**, das sich beim Abkühlen zersetzt.

b) *Tetraphenylarsonium-tetrathiorhenat(VII) (1a)*: Eine siedende Lösung von **1** wird tropfenweise mit 10 ccm einer 5proz. wäbr. Lösung von Tetraphenylarsoniumchlorid versetzt. Es fällt ein rotvioletter Niederschlag, der heiß filtriert und sorgfältig mit heißem Wasser gewaschen wird. Nach Trocknen i. Vak. über P_4O_{10} wird aus heißem Nitromethan umkristallisiert. Man erhält feinkristallines tiefviolett **1a**. Ausb. ca. 75%.

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{AsReS}_4$ (697.8) Ber. C 41.31 H 2.89 S 18.38 Gef. C 41.2 H 2.9 S 18.5

c) *Tetraphenylphosphonium-tetrathiorhenat(VII) (1b)*: Die Fällung erfolgt mit 30 ccm 5proz. Tetraphenylphosphoniumchlorid-Lösung wie unter b). Ausb. ca. 80%.

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{PReS}_4$ (653.9) Ber. C 44.08 H 3.08 S 19.62 Gef. C 43.7 H 2.6 S 19.8

d) *Tetramethylammonium-tetrathiorhenat(VII) (1c)*: Die Fällung erfolgt wie unter b) mit 20 ccm 10proz. Tetramethylammoniumchlorid-Lösung. Das rohe **1c** wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. ca. 45%.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NReS}_4$ (388.6) Ber. C 12.36 H 3.11 N 3.61 S 33.00
Gef. C 12.2 H 3.0 N 3.6 S 33.2

²⁹⁾ Die Dichten wurden mit der „Schwebemethode“ in $[\text{HgJ}_4]^{2-}$ -Lösung bestimmt. [165/70]