

Tri- $\mu$ -iodo-hexachloro-triaquo-trirhenat(III)-3- bzw.  
2,5-hydrat  $[\text{Re}_3(\mu\text{-I})_3\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  
 $[\text{Re}_3(\mu\text{-I})_3\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}^*$

Bernd Jung und Gerd Meyer

Institut für Anorganische Chemie, Universität Hannover, Callinstr. 9,  
W-3000 Hannover (FRG)

(Eingegangen am 26. Juni 1991)

### Abstract

For the first time two mixed ligand (heteroleptic) rhenium(III) iodide–chloride hydrates,  $\text{ReCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1) and  $\text{ReCl}_2 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (2) have been synthesized from aqueous solutions under slightly different conditions: (1) at ambient temperature and (2) at temperatures around 100 °C. The crystal structures were determined from four-circle diffractometer data: (1): orthorhombic,  $Iba2$ ;  $a = 2502.4(2)$  pm;  $b = 1313.6(1)$  pm;  $c = 1188.6(1)$  pm;  $Z = 24$ ;  $R = 0.049$ ;  $R_w = 0.038$ ; (2): monoclinic,  $P2_1/c$ ;  $a = 857.02(6)$  pm;  $b = 1438.6(1)$  pm;  $c = 2990.6(2)$  pm;  $\beta = 93.08(1)^\circ$ ;  $Z = 24$ ;  $R = 0.046$ ;  $R_w = 0.034$ . Both hydrates contain trimeric molecules  $[\text{Re}_3(\mu\text{-I})_3^{1,3}\text{Cl}_6^{0,4}(\text{H}_2\text{O})_3^{1,4}]$  which are connected to each other via water molecules by hydrogen bonding. According to high temperature powder X-ray diffraction, data (1) transforms to (2) by dehydration at 110 °C. Infrared spectra were recorded and are discussed in connection with the crystallographic results.

### Zusammenfassung

Die ersten beiden heteroleptischen Rhenium(III)-halogenidhydrate,  $\text{ReCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1) und  $\text{ReCl}_2 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (2) wurden aus wäßrigen Lösungen unter geringfügig unterschiedlichen Bedingungen erhalten: (1) bei Raumtemperatur, (2) bei etwa 100 °C. Die Kristallstrukturen wurden aus Vierkreis-Diffraktometerdaten bestimmt: (1) orthorhombisch,  $Iba2$ ;  $a = 2502,4(2)$  pm;  $b = 1313,6(1)$  pm;  $c = 1188,6(1)$  pm;  $Z = 24$ ;  $R = 0,049$ ;  $R_w = 0,038$ ; (2) monoklin,  $P2_1/c$ ;  $a = 857,02(6)$  pm;  $b = 1438,6(1)$  pm;  $c = 2990,6(2)$  pm;  $\beta = 93,08(1)^\circ$ ;  $Z = 24$ ;  $R = 0,046$ ;  $R_w = 0,034$ . Beide Hydrate enthalten trimere Moleküle  $[\text{Re}_3(\mu\text{-I})_3^{1,3}\text{Cl}_6^{0,4}(\text{H}_2\text{O})_3^{1,4}]$ , die über Wassermoleküle durch Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft sind. Nach Ausweis von Hochtemperatur-Röntgenaufnahmen an Pulverproben wandelt sich (1) bei 110 °C unter Wasserabgabe in (2) um. Infrarotspektren wurden aufgenommen und werden im Zusammenhang mit den kristallographischen Ergebnissen diskutiert.

### 1. Einleitung

Schon Wrigge und Biltz [1] konnten zeigen, daß beim "Liegenlassen" von violetterm  $\text{ReCl}_3 \equiv (\text{Re}_3\text{Cl}_{6/1}\text{Cl}_{6/2})$  an der Luft ein rosenrotes Dihydrat

\*Herrn Professor W. Bronger und Herrn Professor Ch. J. Raub zu ihren 60. Geburtstagen gewidmet.

“ $\text{ReCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ” entsteht. Über die Kristallstruktur dieses Hydrates ist nichts bekannt, jedoch wird auch hier, ähnlich wie in dem  $4\frac{1}{3}$ -Hydrat  $\text{ReCl}_3 \cdot 4\frac{1}{3}\text{H}_2\text{O} \equiv [\text{Re}_3\text{Cl}_9(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  [2], die molekulare Baugruppe  $[\text{Re}_3\text{Cl}_9(\text{H}_2\text{O})_3]$  vorliegen. Ein wasserärmeres Chlorid-Hydrat, dem die Zusammensetzung  $[\text{Re}_3\text{Cl}_9(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zugesprochen worden war [3] (was mit  $\frac{5}{3}\text{H}_2\text{O}$  pro Formeleinheit  $\text{ReCl}_3$  etwa dem Dihydrat “ $\text{ReCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ” entsprochen hätte), erweist sich nach neueren Untersuchungen als  $\text{NMe}_4[\text{Re}_3\text{Cl}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [4].

Über die Existenz von Hydraten des Re(III)-bromids und -iodids ist bislang wenig bekannt. Lediglich das Bromid-Hydrat  $\text{ReBr}_3 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O} \equiv [\text{Re}_3\text{Br}_9(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [5] konnte anhand von Einkristalldaten charakterisiert werden (isotyp kristallisiert  $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Br}_6(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [6]). Allerdings sind hier keine isolierten Baugruppen  $[\text{Re}_3\text{Br}_9(\text{H}_2\text{O})_3]$  strukturbestimmend: vielmehr werden die Baugruppen  $[\text{Re}_3\text{Br}_9(\text{H}_2\text{O})]$  über zwei Kanten gemäß  ${}^{\infty}_1[\text{Re}_3(\mu\text{-Br})_{3/1}^{\text{i,b}}\text{Br}_{4/1}^{\text{o,t}}\text{Br}_{4/2}^{\text{(o,t-i,t)}}(\text{H}_2\text{O})^{\text{i,t}}]$  zu Zickzack-Ketten verknüpft.

Nun gelang die Synthese zweier gemischter Halogenid-Hydrate des dreiwertigen Rheniums,  $\text{ReICl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \equiv [\text{Re}_3(\mu\text{-I})_3\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (1) und  $\text{ReICl}_2 \cdot 1\frac{5}{8}\text{H}_2\text{O} \equiv [\text{Re}_3(\mu\text{-I})_3\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  (2), die in ihrem Verhältnis von Rhenium:Halogen: $\text{H}_2\text{O}$  dem Dihydrat “ $\text{ReCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ” sehr nahe kommen bzw. entsprechen.

TABELLE 1

$[\text{Re}_3(\mu\text{-I})_3\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (1): Kristallographische Daten und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten (pm)	<i>Guinier-Daten</i> [8, 9]	<i>Diffraktometer-Daten</i>
	$a = 2502,4(2)$	$a = 2503,3(4)$
	$b = 1313,6(1)$	$b = 1314,6(3)$
	$c = 1188,6(1)$	$c = 1189,9(1)$
Molares Volumen ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ )	$V_m = 294,2(6)$	$V_m = 294,8$
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Iba2</i> (Nr. 45); $Z = 8$	
Datensammlung	Vierkreisdiffraktometer Siemens-Stoe AED2; $\text{Mo K}\alpha$ Strahlung; Graphitmonochromator, $\lambda = 71,07$ pm; $\omega/2\theta$ -scan; “learnt-profile”-Methode [10]; $1,0^\circ < \theta < 25^\circ$ ; $F(000) = 4271$ ; $\mu = 230,2 \text{ cm}^{-1}$	
Datenkorrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorentz-Faktoren; Absorption: $\Psi$ -scan für 20 Reflexe; Extinktion: $g = 2 \cdot 10^{-5}$	
Datenstatistik	15662 Reflexe gemessen, davon 5153 Reflexe symmetrieunabhängig ( $R_{\text{int}} = 0,102$ ); 4676 Reflexe mit $ F_0  > 3\sigma(F_0)$	
Strukturbestimmung und -verfeinerung	Programme SHELX-76 und SHELXS-86 [11, 12], Streufaktoren nach Cromer und Mann [13]; direkte Methoden: Re; sukzessive aus Differenz-Fourier-Synthesen: I, Cl, O; “full-matrix-least-squares”-Verfeinerung; $R = 0,049$ ; $R_w = 0,038$ ; ( $w = k\sigma(F_0)^{-2}$ ; $k = 2,7$ )	

## 2. Experimentelles

$[\text{Re}_3(\mu\text{-I})_3\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (1) und  $[\text{Re}_3(\mu\text{-I})_3\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  (2) kristallisieren aus salzsauren Lösungen von  $\text{ReI}_3$  [7] unter verschiedenen Bedingungen aus. Tiefdunkelbraune Plättchen von (1) erhält man nicht nur beim Eindunsten über festem KOH im Exsikkator bei Raumtemperatur, sondern auch bei dem Versuch, aus einer mit KCl gesättigten Lösung des Triiodids in verd. Salzsäure ein Kaliumsalz zu gewinnen. Das zweite, etwas wasserärmere Halogenid-Hydrat (2) ist bisher nur beim Eindampfen der salzsauren Lösungen auf dem Sandband (ca. 110 °C) erhalten worden. Die ebenfalls tiefdunkelbraunen, aber eher rautenförmigen Einkristalle konnten in einer Grösse bis zu 7 mm Kantenlänge gezüchtet werden.

Einkristalle von (1) und (2) wurden unter trockenem Petroleum ausgewählt, in Markröhrchen eingeschmolzen und zunächst mit Filmmethoden untersucht. Einzelheiten zur Datensammlung und Strukturaufklärung sind den Tabellen 1–6 zu entnehmen.

Temperaturabhängige Guinier-Simon-Aufnahmen [8] ( $\text{Cu K}\alpha_1$ :  $\lambda = 154,026$  pm; Fa. Enraf-Nonius, FR553) zeigen, daß (1) bei 110 °C unter Verlust eines halben Mols Kristallwasser in das wasserärmere Hydrat (2) übergeht.

Die Aufnahme der Infrarot-Spektren (KBr-Pressling) erfolgte zwischen 4000 und 300  $\text{cm}^{-1}$  mit einem Spektrometer (IR12) der Fa. Beckman.

TABELLE 2

Lageparameter von (1)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Re1	0,31127(2)	0,22988(4)	0,59926*
Re2	0,37857(2)	0,36584(4)	0,59635(9)
Re3	0,39316(2)	0,21261(5)	0,71116(7)
I12	0,21122(5)	0,10568(10)	0,96885(12)
I13	0,32077(4)	0,05539(8)	0,72331(12)
I23	0,47206(4)	0,35722(9)	0,71660(14)
Cl11	0,3352(2)	0,1381(4)	0,4402(4)
Cl12	0,7460(2)	0,2940(3)	0,2336(4)
Cl21	0,9255(2)	0,1750(4)	0,4339(4)
Cl22	0,3436(2)	0,4712(3)	0,7315(4)
Cl31	0,4462(2)	0,1156(3)	0,5915(4)
Cl32	0,3626(2)	0,2726(4)	0,8809(3)
O1	0,2324(5)	0,1660(10)	0,5428(11)
O2	0,4075(5)	0,4763(9)	0,0351(11)
O3	0,4439(5)	0,1194(9)	0,8382(10)
OW1	0,5517(5)	0,0975(10)	0,8040(11)
OW2	0,1331(5)	0,1969(10)	0,6433(12)
OW3	0,4193(6)	0,1297(10)	0,0645(11)

\*Zur Definition des Ursprungs wurde die  $z$ -Koordinate von Re1 willkürlich fixiert.

TABELLE 3

Anisotrope Temperaturfaktoren von (1)<sup>a</sup>

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Re1	199(2)	238(3)	242(3)	6(3)	-1(3)	19(2)
Re2	256(3)	219(3)	257(3)	4(3)	26(3)	1(2)
Re3	216(3)	248(3)	231(3)	0(3)	-4(3)	29(3)
I12	439(7)	388(7)	350(6)	-87(5)	46(5)	78(6)
I13	316(5)	292(6)	501(7)	109(6)	39(6)	-4(5)
I23	315(6)	402(7)	600(8)	-30(7)	-121(6)	-70(5)
Cl11	389(23)	421(27)	342(22)	-131(20)	-21(18)	29(20)
Cl12	307(19)	422(25)	362(22)	-2(19)	-98(17)	-107(19)
Cl21	473(22)	392(27)	364(23)	-46(20)	183(20)	-39(22)
Cl22	498(24)	287(22)	391(24)	-95(20)	55(20)	40(19)
Cl31	320(19)	326(23)	362(19)	-3(25)	32(23)	83(16)
Cl32	471(26)	545(31)	259(20)	-43(20)	33(18)	186(23)
O1	471(77)	318(74)	672(86)	-141(64)	186(66)	128(62)
O2	321(68)	449(82)	621(82)	-78(65)	-54(59)	52(61)
O3	372(70)	439(83)	352(67)	100(66)	-50(60)	95(61)
OW1	445(81)	432(87)	526(83)	-64(66)	59(64)	131(65)
OW2	428(73)	465(83)	482(72)	-1(59)	20(58)	42(63)
OW3	976(122)	536(102)	569(97)	102(73)	-166(82)	242(84)

<sup>a</sup> $U_{ij}$  in pm<sup>2</sup>; anisotrope Temperaturfaktoren in der Form

$$T_{an} = \exp[-2\pi^2\{U_{11}h^2(a^*)^2 + \dots + 2U_{23}k lb^* c^* + \dots\}]$$

### 3. Ergebnisse und Diskussion

In den beiden "ligand-gemischten" (heteroleptischen) Halogenid-Hydraten (1) und (2) liegt die molekulare Baugruppe  $[\text{Re}_3(\mu\text{-I})_3\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_3]$  vor. Die zwölf Koordinationsstellen unterschiedlicher Qualität ( $L^{i,b}$ ,  $L^{o,t}$  und  $L^{i,t}$ ) und Quantität (3:6:3) sind demnach mit drei verschiedenen Liganden besetzt: die drei Iodid-Ionen sind verbrückend über den Kanten des  $\text{Re}_3$ -Dreieckes angeordnet ( $L^{i,b}$ ), wobei die Abstände  $\text{Re-I}$  in beiden Verbindungen annähernd gleich sind ((1), 272,4(1)–275,1(1) pm; (2), 272,4(1)–275,2(1) pm). Die sechs Chlorid-Ionen besetzen sämtliche out-of-plane terminal (o,t) Positionen ( $L^{o,t}$ : (1),  $d(\text{Re-Cl}) = 229,3(4)$ – $232,5(4)$  pm; (2),  $d(\text{Re-Cl}) = 227,2(4)$ – $232,1(4)$  pm). In den in-plane terminal (i,t) Positionen koordinieren schließlich Wassermoleküle ((1),  $d(\text{Re-O}) = 224(1)$ – $232(1)$  pm; (2),  $d(\text{Re-O}) = 226(1)$ – $239(1)$  pm). Auffällig ist der lange Abstand  $\text{Re-O4}$  (239(1) pm) in (2), wenn man ihn mit jenen in den übrigen i,t-Positionen vergleicht, vgl. Tabellen 7 und 8. Auch in den Halogenid-Hydraten  $\text{ReCl}_3 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (222–226 pm) [2] und  $\text{ReBr}_3 \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$  [5] (230 pm) werden kürzere Abstände beobachtet. Die Ursache hierfür ist jedoch nicht in einer statistischen Verteilung von Chlorid und Koordinationswasser auf dieser Position zu suchen, wie dies z.B. in  $\text{NMe}_4[\text{Re}_3\text{Cl}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [4] und  $\text{Cs}_{1,5}[\text{Re}_3(\mu\text{-I})_3\text{Cl}_{7,5}(\text{H}_2\text{O})_{1,5}]$  [6] der Fall ist, sondern vielmehr in der Wasserstoffbrückenbindung zwischen Koordinations- (O4) und Kristallwasser (OW5) ( $d(\text{O4-OW5}) = 274(1)$  pm),

TABELLE 4

[Re<sub>3</sub>(μ-I)<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]·2,5H<sub>2</sub>O (2): Kristallographische Daten und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten (pm, grad)	Guinier-Daten [8, 9]	Diffraktometer-Daten
	$a = 857,02(6)$	$a = 857,83(8)$
	$b = 1438,6(1)$	$b = 1441,5(1)$
	$c = 2990,6(2)$	$c = 2991,1(1)$
	$\beta = 93,08(1)$	$\beta = 93,10(1)$
Molares Volumen (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$V_m = 277,2(5)$	$V_m = 278,5$
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14); $Z = 8$	
Datensammlung	Vierkreisdiffraktometer Siemens-Stoe AED2; Mo K $\alpha$ Strahlung; Graphitmonochromator, $\lambda = 71,07$ pm; $\omega$ -scan; "learnt-profile"-Methode [10]; $1,0^\circ < \theta < 22,5^\circ$ ; $F(000) = 4223$ ; $\mu = 244,3$ cm <sup>-1</sup>	
Datenkorrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorentz-Faktoren; Absorption: $\Psi$ -scan für 20 Reflexe; Extinktion: $g = 10^{-5}$	
Datenstatistik	10129 Reflexe gemessen, davon 4726 Reflexe symmetrieunabhängig ( $R_{int} = 0,043$ ); 4471 Reflexe mit $ F_0  > 2\sigma(F_0)$	
Strukturbestimmung und -verfeinerung	Programme SHELX-76 und SHELXS-86 [11, 12]; Streufaktoren nach Cromer und Mann [13]; direkte Methoden: Re; sukzessive aus Differenz-Fourier-Synthesen: I, Cl, O; "block-full-matrix-least-squares"-Verfeinerung; $R = 0,046$ ; $R_w = 0,034$ ; ( $w = k\sigma(F_0)^{-2}$ ; $k = 2,6$ )	

so wie dies auch in der dimeren Einheit  $\{[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Br}_7(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\}^{2-}$  ( $d(\text{O}-\text{OW}) = 290$  pm) in  $[\text{Rb}_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Br}_7(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [14] gefunden wird.

Für die Verknüpfung der molekularen Baugruppen  $[\text{Re}_3(\mu\text{-I})_3\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_3]$  stehen in (1) drei und in (2) zweieinhalb Moleküle Kristallwasser pro Formeleinheit zur Verfügung. In beiden Hydraten sind die molekularen Baugruppen gegeneinander verkippt angeordnet, vgl. Abb. 1, und über Wasserstoffbrückenbindungen in recht unterschiedlicher Weise miteinander verknüpft.

In (1) werden sie durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sauerstoffatomen der Koordinations- und Kristallwassermoleküle ( $d(\text{O}-\text{OW}) = 274\text{--}296(2)$  pm) zu Schichten parallel (001) verknüpft, so wie dies Abb. 2 andeutet. Zwei derartige "Schichten" werden durch eine Translation um  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  so ineinander überführt, daß sich die Abfolge gleicher "Schichten" nach jeder zweiten wiederholt. Benachbarte "Schichten" sind durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Kristall- und Koordinationswasser längs [001] verknüpft. Solch eine "Verknüpfungseinheit" über zwei "Schichten", die jeweils auf den Kantenmitten der  $a$ - bzw.  $b$ -Achse angeordnet sind, zeigt Abb. 3. Die Abstände O3-OW1 und OW1-OW3 (274 und 288 pm bzw. 296 pm) zwischen den Sauerstoffatomen des Koordinations- und Kristallwassers einerseits und zwischen jenen der Kristallwassermoleküle andererseits sind mit den entsprechenden Abständen in  $[\text{Re}_3\text{Cl}_9(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  [2] (267-283

TABELLE 5

Lageparameter von (2)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Re1	0,03854(7)	0,67779(5)	0,35623(2)
Re2	0,87323(7)	0,72948(5)	0,41622(2)
Re3	0,14776(7)	0,68638(5)	0,43335(2)
Re4	0,38277(7)	0,17815(5)	0,36599(2)
Re5	0,64093(7)	0,13888(5)	0,33981(2)
Re6	0,56069(7)	0,30248(5)	0,34448(2)
I12	0,7383(1)	0,77450(9)	0,83078(4)
I13	0,6549(1)	0,37115(9)	0,63024(4)
I23	0,9796(1)	0,76021(9)	0,00412(4)
I45	0,8545(1)	0,26953(9)	0,31696(4)
I46	0,2785(1)	0,35589(9)	0,37411(4)
I56	0,5450(1)	0,00770(9)	0,63976(4)
Cl11	0,8804(5)	0,1816(3)	0,6723(2)
Cl12	0,9701(5)	0,5232(3)	0,3545(1)
Cl21	0,7506(5)	0,5919(3)	0,4315(1)
Cl22	0,9010(5)	0,8886(3)	0,4088(2)
Cl31	0,1198(5)	0,9633(3)	0,9558(1)
Cl32	0,7356(5)	0,1687(3)	0,5673(1)
Cl41	0,7702(5)	0,6654(3)	0,2001(1)
Cl42	0,4370(5)	0,1756(3)	0,4425(1)
Cl51	0,5823(5)	0,3901(3)	0,7644(1)
Cl52	0,2245(5)	0,6235(3)	0,0914(1)
Cl61	0,3227(5)	0,8432(3)	0,0871(1)
Cl62	0,5306(5)	0,6722(3)	0,7289(1)
O1	0,9310(14)	0,3597(9)	0,7175(4)
O2	0,6428(13)	0,7839(9)	0,4388(4)
O3	0,3772(13)	0,6730(9)	0,4820(4)
O4	0,1516(12)	0,1289(9)	0,3917(4)
O5	0,1696(13)	0,5302(8)	0,1735(4)
O6	0,3806(12)	0,5453(7)	0,6666(4)
OW1	0,6157(13)	0,9611(8)	0,4747(4)
OW2	0,1090(16)	0,0426(9)	0,7546(4)
OW3	0,7636(16)	0,4718(9)	0,2548(4)
OW4	0,8816(15)	0,5246(9)	0,0323(5)
OW5	0,5	0	0

pm) und  $[\text{Re}_3\text{Br}_9(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [5] (276 pm) durchaus vergleichbar, wenn auch geringfügig länger.

In (2) sind zwei symmetrieunabhängige Baugruppen  $[\text{Re}_3(\mu\text{-I})_3\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_3]$  vorhanden, wobei die Ebenen der planaren Teileinheiten  $[\text{Re}_3(\mu\text{-I})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  in unterschiedlichen kristallographischen Höhen senkrecht zueinander stehen, vgl. Abb. 1(b) und 4. Hieraus ergibt sich auch, daß die Moleküle durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Koordinations- und Kristallwasser nach Art einer Spirale längs [100] verknüpft sind, vgl. Abb. 5. Dabei sind diese Spiralen so in der Elementarzelle angeordnet, vgl. Abb. 4, daß symmetrieäquivalente Cluster innerhalb der Spiralen durch die Inversionszentren,

TABELLE 6

Anisotrope Temperaturfaktoren von (2)<sup>a</sup>

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Re1	221(4)	293(4)	198(4)	11(3)	33(3)	-11(3)
Re2	198(3)	253(4)	229(4)	-5(3)	27(3)	6(3)
Re3	205(3)	261(4)	208(4)	1(3)	17(3)	13(3)
Re4	204(3)	300(4)	231(4)	1(3)	33(3)	-11(3)
Re5	207(3)	262(4)	229(4)	8(3)	24(3)	16(3)
Re6	219(3)	248(4)	224(4)	0(3)	17(3)	3(3)
I12	283(6)	476(8)	286(6)	-17(6)	-51(5)	-18(6)
I13	254(6)	445(7)	365(7)	-46(6)	78(5)	21(5)
I23	359(7)	459(8)	227(6)	55(6)	34(5)	-54(6)
I45	269(6)	388(7)	376(7)	34(6)	77(5)	-16(5)
I46	300(6)	344(7)	447(7)	-48(6)	81(5)	58(5)
I56	350(7)	293(6)	371(7)	22(5)	26(5)	-40(5)
Cl11	383(26)	346(26)	414(28)	102(22)	113(21)	-27(21)
Cl12	301(24)	331(26)	345(26)	-52(20)	9(20)	-37(19)
Cl21	300(23)	270(23)	377(26)	20(20)	142(20)	-57(19)
Cl22	375(26)	302(26)	431(29)	51(21)	-11(21)	-1(20)
Cl31	454(27)	312(25)	308(25)	-85(20)	99(21)	-11(21)
Cl32	275(23)	281(24)	415(27)	-7(20)	25(20)	2(19)
Cl41	336(24)	419(28)	343(25)	36(21)	-69(20)	-8(20)
Cl42	389(25)	449(27)	255(23)	31(20)	66(19)	-61(21)
Cl51	344(24)	427(27)	266(23)	41(20)	43(19)	-38(20)
Cl52	293(23)	407(26)	305(24)	-36(20)	-49(19)	-14(19)
Cl61	419(25)	394(27)	252(23)	10(20)	0(19)	48(20)
Cl62	380(24)	403(26)	264(23)	72(20)	-42(19)	-20(20)
O1	471(78)	526(84)	218(66)	-16(61)	107(56)	87(64)
O2	217(64)	468(82)	588(88)	-14(68)	98(59)	63(57)
O3	432(74)	507(84)	208(66)	-76(58)	-131(55)	27(62)
O4	177(60)	575(86)	523(83)	61(67)	98(56)	32(57)
O5	434(73)	353(72)	368(74)	35(57)	-15(58)	-130(58)
O6	267(62)	92(56)	655(86)	100(55)	107(57)	-45(47)
OW1	422(73)	476(79)	347(72)	63(61)	-15(58)	107(61)
OW2	785(100)	608(94)	323(77)	25(68)	127(69)	74(78)
OW3	794(98)	431(83)	353(77)	191(64)	-64(68)	2(71)
OW4	548(87)	420(82)	724(102)	67(74)	61(74)	13(68)
OW5	901(216)	1687(330)	3753(577)	-1973(375)	1454(297)	-880(220)

<sup>a</sup> $U_{ij}$  in pm<sup>2</sup>; anisotrope Temperaturfaktoren in der Form

$$T_{an} = \exp[-2\pi^2\{U_{11}h^2(a^*)^2 + \dots + 2U_{23}h^2b^*c^* + \dots\}]$$

z.B. in  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ , ineinander überführt werden. Die Translationsperiode der Spirale erstreckt sich über die doppelte Gitterkonstante längs [100]. Dies ist in Abb. 5 dargestellt; stellvertretend für die gesamte Baueinheit sind hier nur die Sauerstoffatome der Koordinationswassermoleküle gezeichnet. Die Spiralen werden von weiterem Kristallwasser (OW2 und OW3 bzw. OW5) durch Wasserstoffbrückenbindungen zum Koordinationswasser zu einer

TABELLE 7

Abstände (pm) und Winkel (grad) in (1)

Re-Re					
Re1-Re2	245,5(1)	Re1-Re3	243,3(1)	Re2-Re3	245,9(1)
Re-Cl <sup>o,t</sup>					
Re1-Cl11	232,7(4)	Re2-Cl27	232,3(5)	Re3-Cl31	232,5(4)
Re1-Cl12	230,5(4)	Re2-Cl22	229,3(4)	Re3-Cl32	229,7(4)
Re-I <sup>i,b</sup>					
Re1-I12	271,8(1)	Re2-I12	273,6(2)	Re3-I13	275,1(1)
Re1-I13	273,6(1)	Re2-I23	274,4(1)	Re3-I23	274,1(1)
Re-O <sup>i,t</sup>					
Re1-O1	224(1)	Re2-O2	231(1)	Re3-O3	232(1)
O-Cl <sup>o,t</sup>					
O1-Cl11	288(1)	O2-Cl21	291(1)	O3-Cl31	293(1)
O1-Cl12	286(1)	O2-Cl22	291(1)	O3-Cl32	291(1)
O-O					
O1-OW2	278(2)	OW1-OW3	296(2)		
O2-OW2	280(2)	OW2-OW3	279(2)		
O3-OW1	274(2)				
O3-OW1	288(2)				
O3-OW3	277(2)				
Cl <sup>o,t</sup> -Re-Cl <sup>o,t</sup>		I <sup>i,b</sup> -Re-I <sup>i,b</sup>			
Cl11-Re1-Cl12	156,2(2)	I12-Re1-I13		172,5(1)	
Cl21-Re2-Cl22	156,1(2)	I12-Re2-I23		173,9(1)	
Cl31-Re3-Cl32	156,3(2)	I13-Re3-I23		173,5(1)	
Cl <sup>o,t</sup> -O-Cl <sup>o,t</sup>		OW-O-OW			
Cl11-O1-Cl12	104,1(4)	OW1-O3-OW1		80,7(5)	
Cl21-O2-Cl22	101,8(4)	OW1-O3-OW3		111,5(6)	
Cl31-O3-Cl32	101,5(4)	OW1-O3-OW3		101,2(5)	
O-OW-O					
O3-OW1-O3	96,9(5)	O1-OW2-O2		90,6(5)	
O3-OW1-OW3	111,5(6)	O1-OW2-OW3		113,6(6)	
O3-OW1-OW3	105,6(5)	O2-OW2-OW3		109,8(6)	
O3-OW3-OW2	118,0(6)				
O3-OW3-OW1	151,0(7)				
OW2-OW3-OW1	84,9(5)				

Raumnetzstruktur verknüpft, vgl. hierzu auch Abb. 4 und bez. der Abstände Tabelle 8.

Trotz mancher struktureller Unterschiede lassen sich die beiden gemischten Halogenid-Hydrate (1) und (2) mit Hilfe der IR-Spektroskopie nicht unterscheiden. Allerdings können den zwei Sorten von Wassermolekülen (Kristall- und Koordinationswasser) deutlich verschiedene Banden für die Valenzschwingungen zugeordnet werden: aufgrund der Ergebnisse für Cs<sub>1,5</sub>[Re<sub>3</sub>(μ-I)<sub>3</sub>Cl<sub>7,5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>1,5</sub>] [6], einer Verbindung, die nur Koordinations-



TABELLE 8

Abstände (pm) und Winkel (grad) in (2)

Re-Re					
Re1-Re2	246,0(1)	Re1-Re3	244,5(1)	Re2-Re3	246,0(1)
Re4-Re5	245,2(1)	Re4-Re6	245,8(1)	Re5-Re6	245,8(1)
Re-Cl <sup>o,t</sup>		Re-I <sup>h,b</sup>		Re-O <sup>h,t</sup>	
Re1-Cl11	231,6(5)	Re1-I12	273,1(1)	Re1-O1	230(1)
Re1-Cl12	230,0(4)	Re1-I13	272,9(1)	Re2-O2	226(1)
Re2-Cl21	229,9(4)	Re2-I12	274,8(1)	Re3-O3	239(1)
Re2-Cl22	231,3(4)	Re2-I23	273,9(1)	Re4-O4	228(1)
Re3-Cl31	227,2(4)	Re3-I13	274,0(1)	Re5-O5	231(1)
Re3-Cl32	231,3(4)	Re3-I23	273,4(1)	Re6-O6	228(1)
Re4-Cl41	232,0(4)	Re4-I45	275,2(1)		
Re4-Cl42	230,9(4)	Re4-I46	272,4(1)		
Re5-Cl51	232,1(4)	Re5-I45	273,6(1)		
Re5-Cl52	231,5(4)	Re5-I56	273,2(1)		
Re6-Cl61	230,4(4)	Re6-I46	273,0(1)		
Re6-Cl62	231,9(4)	Re6-I56	273,3(2)		
O-Cl <sup>o,t</sup>		O-OW		OW-OW	
O1-Cl11	292(1)	O1-OW2	279(2)	OW1-OW1	279(2)
O1-Cl12	290(1)	O2-OW1	278(2)	OW1-OW4	279(2)
O2-Cl21	292(2)	O2-OW3	312(2)	OW2-OW3	297(2)
O2-Cl22	286(1)	O3-OW5	274(1) 2×		
O3-Cl31	302(1)	O4-OW4	275(2)		
O3-Cl32	285(1)	O5-OW2	272(2)		
O4-Cl41	291(1)	O6-OW3	273(2)		
O4-Cl42	289(1)				
O5-Cl51	298(1)				
O5-Cl52	286(1)				
O6-Cl61	289(1)				
O6-Cl62	286(1)				
Cl <sup>o,t</sup> -Re-Cl <sup>o,t</sup>		I <sup>h,b</sup> -Re-I <sup>h,b</sup>			
Cl11-Re1-Cl12	156,5(2)	I12-Re1-I13		172,4(1)	
Cl21-Re2-Cl22	157,1(1)	I12-Re2-I23		174,3(1)	
Cl31-Re3-Cl32	155,4(2)	I13-Re3-I23		173,2(1)	
Cl41-Re4-Cl42	156,5(2)	I45-Re4-I46		173,5(1)	
Cl51-Re5-Cl52	156,6(2)	I45-Re5-I56		172,9(1)	
Cl61-Re6-Cl62	155,4(1)	I46-Re6-I56		173,4(1)	
Cl <sup>o,t</sup> -O-Cl <sup>o,t</sup>		O-O-O			
Cl11-O1-Cl12	102,1(4)	O3-OW5-O3		180,0(6)	
Cl21-O2-Cl22	102,8(3)	OW5-O3-O2		105,3(4)	
Cl31-O3-Cl32	99,3(3)				
Cl41-O4-Cl42	102,8(3)				
Cl51-O5-Cl52	102,1(4)				
Cl61-O6-Cl62	103,5(3)				

wasser enthält, wird die breite, intensitätsschwache Bande bei 3140 (1) und 3160 (2)  $\text{cm}^{-1}$  den Valenzschwingungen des Koordinationswassers zugeordnet. Die entsprechende Bande in  $\text{Cs}_{1,5}[\text{Re}_3(\mu\text{-I})_3\text{Cl}_{7,5}(\text{H}_2\text{O})_{1,5}]$  ist um  $60 \text{ cm}^{-1}$  zu

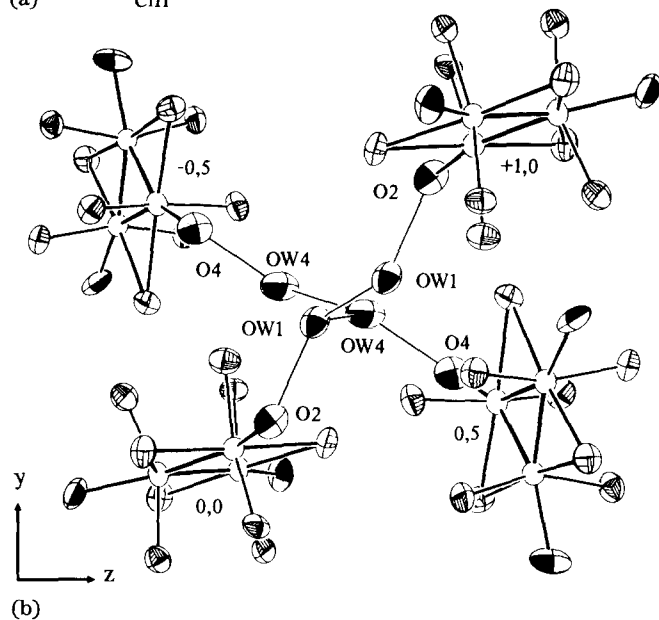
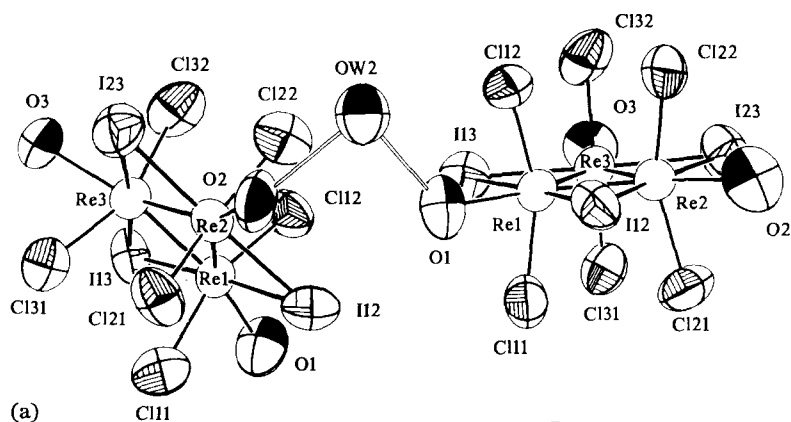


Abb. 1. Die Anordnung der Baugruppen  $[\text{Re}_3(\mu\text{-I})_3\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_3]$  relativ zueinander und ihre Verknüpfung über Kristallwasser: oben (a) in (1); unten (b) in (2).

höheren Wellenzahlen verschoben. Dies hängt wohl damit zusammen, daß in den beiden Halogenid-Hydraten zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Koordinations- und Kristallwassermolekülen vorhanden sind. Ähnliches findet man auch für  $[\text{Re}_3\text{Br}_9(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , wo Zickzack-Ketten doppelt kantenverknüpfter Baugruppen  $[\text{Re}_3\text{Br}_9(\text{H}_2\text{O})]$  von Kristallwasser über Wasserstoffbrücken zu Schichten verknüpft vorliegen [5]. Die Valenzschwingungsbande ist hier noch stärker zu tieferen Wellenzahlen verschoben, sie liegt bei  $3100 \text{ cm}^{-1}$  [5].

Für die asymmetrische und die symmetrische Valenzschwingung der verschiedenen Kristallwassermoleküle beobachtet man jeweils nur eine breite Bande mittlerer Intensität bei (1) 3530 und 3480 bzw. (2) 3540 und 3480

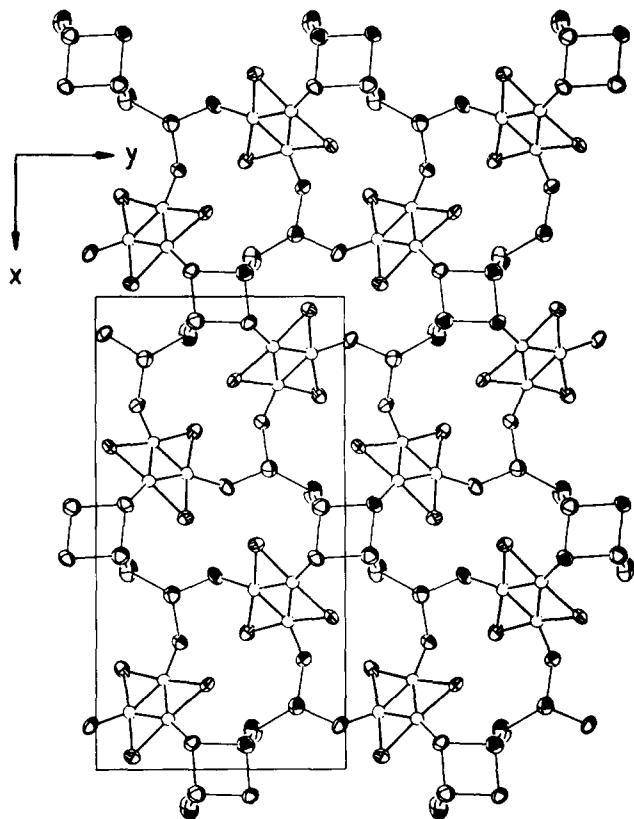


Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von (1) auf (001); die  $\text{Cl}^{\ominus}$ -Liganden sind aus Gründen der besseren Übersicht weggelassen.

$\text{cm}^{-1}$ ; die Aufspaltung ist allerdings nur schwach ausgeprägt. Die entsprechenden Banden für  $\text{ReBr}_3 \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$  [5] werden bei  $3580$  und  $3500 \text{ cm}^{-1}$  gefunden. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den röntgenographisch ermittelten Abständen  $\text{O}-\text{O}$  und  $\text{O}-\text{W}$ , die als mittelstarke Wasserstoffbrückenbindungen aufgefaßt werden können. Für die Deformationsschwingung  $\nu_2$ , die wenig empfindlich für Wasserstoffbrücken ist, findet man für beide Wassersorten in (1) und (2) nur eine Bande bei  $1630$  bzw.  $1610 \text{ cm}^{-1}$ .

Das wasserärmere Hydrat (2) wird nur aus warmer Lösung (ca.  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) erhalten. Dies erscheint vernünftig, da Hochtemperatur-Röntgenaufnahmen zeigen, daß (1) bei  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  in (2) übergeht. Sowohl die thermische Analyse als auch die Heizaufnahmen zeigen, daß (2) unter Verlust weiterer Wassermoleküle (die Masseänderung entspricht ca. drei  $\text{H}_2\text{O}$  pro Mol) in ein wasserärmeres Hydrat übergeht. Die Röntgeninterferenzmuster können jedoch keinem der bislang bekannten Halogenid-Hydrate zugeordnet werden. Der weitere thermische Abbau ist kompliziert und noch nicht im Detail geklärt. Offenbar treten hier, im Gegensatz zu " $\text{ReCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ " [1] und  $\text{ReBr}_3 \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$

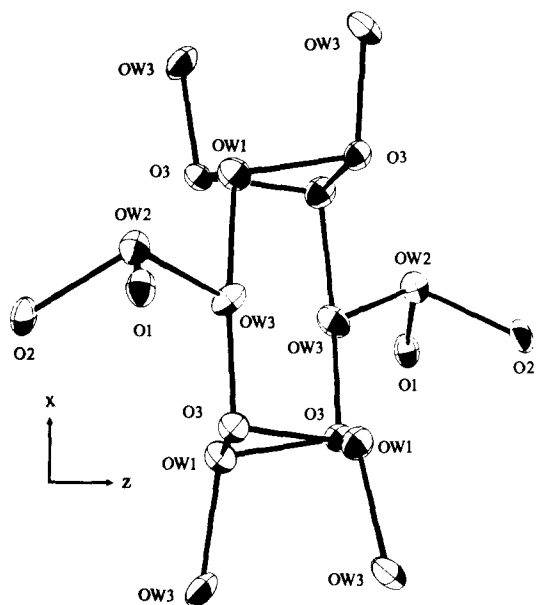


Abb. 3. Ausschnitt aus einer Verknüpfungseinheit von Koordinations- (O1–O3) und Kristallwassermolekülen (OW1–OW3) längs [001] in (1).

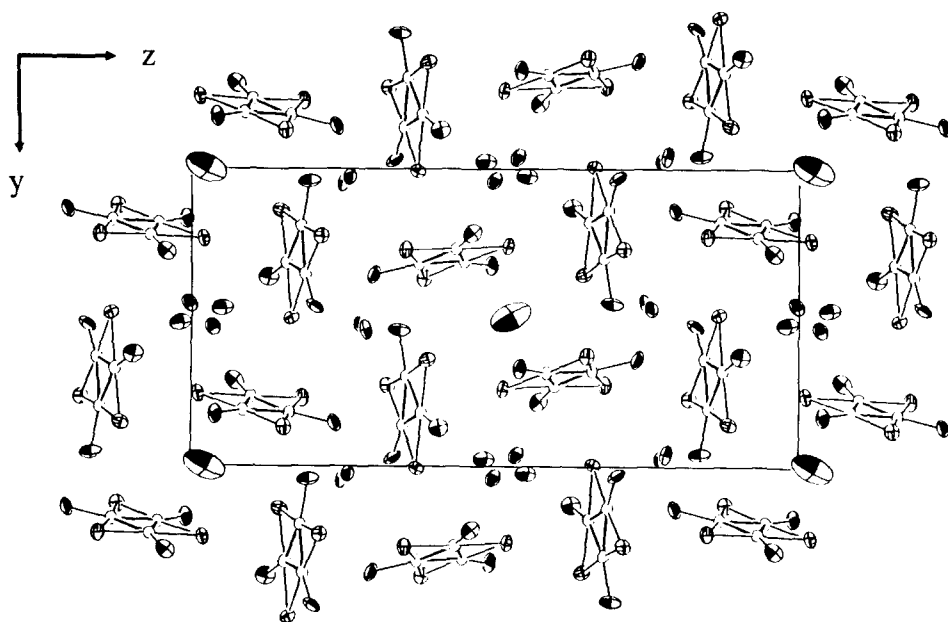


Abb. 4. Projektion der Kristallstruktur von (2) auf (100): zur besseren Übersicht fehlen die  $\text{ClO}_4^-$ -Liganden.

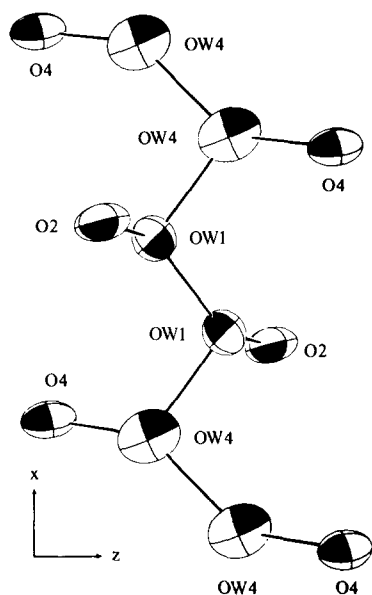


Abb. 5. Ausschnitt aus der spiralförmigen Verknüpfungseinheit von Koordinations- und Kristallwassermolekülen in (2) längs [100]. Stellvertretend für die molekularen Baugruppen stehen hier die Sauerstoffatome der Koordinationswassermoleküle. Die Translationsperiode der Spirale entspricht der doppelten Gitterkonstanten in  $a$ -Richtung.

[5], die sich, ohne zu hydrolisieren oder oxidiert zu werden, zu den binären Halogeniden dehydratisieren lassen, neben dem quasi-binären Re(III)-Halogenid  $\text{ReCl}_2$  auch Zersetzungsprodukte auf.

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß es sich beim sog. Biltzchen Dihydrat, " $\text{ReCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ " [1], nach Ausweis der Pulveraufnahmen wohl um ein Gemenge zweier Hydrate,  $\text{ReCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{ReCl}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (isotyp zu (1) bzw. (2)), handelt. Die genaue Auswertung der Pulveraufnahme des Biltzchen Dihydrates ist allerdings schwierig, da sowohl (1) als auch (2) sehr linienreiche Guinieraufnahmen erzeugen.

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn, und dem Verband der Chemischen Industrie, Frankfurt/Main, sowie der Fa. H. C. Starck Berlin, Goslar, für ihre vielfältige und wertvolle Unterstützung.

## Literatur

- 1 F. W. Wrigge und W. Biltz, *Z. anorg. allg. Chem.*, 228 (1936) 372.
- 2 M. Irmeler und G. Meyer, *Z. anorg. allg. Chem.*, 581 (1990) 104.
- 3 M. Irmeler und G. Meyer, *Z. anorg. allg. Chem.*, 552 (1987) 81.

- 4 B. Jung, G. Meyer und E. Herdtweck, *Z. anorg. allg. Chem.*, 604 (1991) 27.
- 5 B. Jung und G. Meyer, *Z. anorg. allg. Chem.*, 603 (1991) 49.
- 6 B. Jung, *Dissertation*, Universität Giessen, 1991.
- 7 J. M. Bennett, F. A. Cotton und B. M. Foxman, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1563.
- 8 A. Simon, *J. Appl. Crystallogr.*, 3 (1970) 11.
- 9 J. Soose und G. Meyer, *SOS, Programm zur Auswertung von Guinier-Aufnahmen*, Giessen, 1980.
- 10 W. Clegg, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 37 (1981) 22.
- 11 G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge (U.K.), 1976.
- 12 G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for Crystal Structure Determination*, Göttingen, 1986.
- 13 D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr. Sect., A*, 24 (1968) 321;  
D. T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891.
- 14 B. Jung und G. Meyer, *Z. anorg. allg. Chem.*, 595 (1991) 143.