

Beiträge zur Koordinationschemie von Rhenium(III)chlorid in nichtwässrigen Lösungen

Von

V. Gutmann und G. Paulsen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 9. November 1968)

Koordinationschemische Umsetzungen von Lösungen des Re_3Cl_9 in Acetonitril, Propandiol-1,2-carbonat, Aceton und Dimethylsulfoxid führen zu Verbindungen, in denen die Re_3Cl_3 -Inselstruktur erhalten bleibt. Folgende Verbindungen wurden erhalten und charakterisiert:

$[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{Re}_3\text{Cl}_9(\text{N}_3)_3]$, $[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{Re}_3\text{Cl}_6(\text{N}_3)_6]$,
 $[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{Re}_3\text{Cl}_3(\text{N}_3)_9]$, $[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{Re}_3\text{Cl}_9(\text{CN})_3]$,
 $[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{Re}_3\text{Cl}_3(\text{CN})_9]$, $[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{Re}_3\text{Cl}_9(\text{NCS})_3]$,
 $[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{Re}_3\text{Cl}_6(\text{NCS})_6]$, $[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{Re}_3\text{Cl}_3(\text{NCS})_9]$,
 $\text{Re}_3\text{Cl}_9 \cdot (\text{DMSO})_3$, $\text{Re}_3\text{Cl}_9 \cdot (\text{HMPT})_3$.

Coordination Chemistry of Rhenium(III) Chloride in Non-Aqueous Solvents

Coordination reactions of solutions of Re_3Cl_9 in acetonitrile, propanediol-1,2-carbonate, acetone and dimethylsulfoxide yield compounds with unchanged metal-cluster structures. The following compounds were isolated and characterised:

$[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{Re}_3\text{Cl}_9(\text{N}_3)_3]$, $[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{Re}_3\text{Cl}_6(\text{N}_3)_6]$,
 $[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{Re}_3\text{Cl}_3(\text{N}_3)_9]$, $[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{Re}_3\text{Cl}_9(\text{CN})_3]$,
 $[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{Re}_3\text{Cl}_3(\text{CN})_9]$, $[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{Re}_3\text{Cl}_9(\text{NCS})_3]$,
 $[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{Re}_3\text{Cl}_6(\text{NCS})_6]$, $[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{Re}_3\text{Cl}_3(\text{NCS})_9]$,
 $\text{Re}_3\text{Cl}_9 \cdot (\text{DMSO})_3$, $\text{Re}_3\text{Cl}_9 \cdot (\text{HMPT})_3$.

Einleitung

Das Grundgerüst des Re_3Cl_9 stellt auf Grund röntgenographischer Untersuchungen die über Rhenium—Rhenium-Bindungen und intra-

molekulare Chlorbrücken gebildete $[\text{Re}_3\text{Cl}_3]^{6+}$ -Einheit („Inselstruktur“) dar^{1, 2}. In Donorlösungsmitteln *D* entstehen Addukte des Typs $\text{Re}_3\text{Cl}_9\text{D}_3^{3-6}$, in denen *D*, zum Teil aber auch Cl durch Anionen substituiert werden können^{3, 4, 7-10}. Im folgenden werden das Verhalten in Donorlösungsmitteln verschiedener Donorzahl¹¹⁻¹⁴, nämlich Acetonitril (*AN*), Propandiol-1,2-carbonat (*PDC*), Aceton und Dimethylsulfoxid (*DMSO*) und Substitutionsreaktionen mit verschiedenen Konkurrenzliganden, nämlich NCS^- , N_3^- und CN^- , in ihnen beschrieben.

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden in trockener N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Rhenium(III)chlorid wurde gesättigter Wasserdampf-atmosphäre ausgesetzt und sodann bei 80° im Hochvak. entwässert. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach erprobten Verfahren gereinigt und weitgehend wasserfrei gemacht¹⁵⁻¹⁸. Die Wasserbestimmung nach *Karl Fischer* ergab folgende Werte: Nitromethan: $3 \cdot 10^{-3}$ Mol $\text{H}_2\text{O}/\text{l}$, *AN*: unterhalb der Erfassungsgrenze, *PDC*: $< 10^{-3}$ Mol $\text{H}_2\text{O}/\text{l}$, *DMSO*: $< 10^{-3}$ Mol $\text{H}_2\text{O}/\text{l}$. Als Donatoren für Chlorid-, Rhodanid-, Azid- und Cyanidionen wurden die wasserfreien Tetraäthylammoniumverbindungen verwendet^{19, 20}.

Die spektrophotometrischen Untersuchungen erfolgten mit einem Zeiss PMQ II-Spektrophotometer. Die Konzentration der Re_3Cl_9 -Lösungen lag zwischen $0,3 \cdot 10^{-4}$ und $0,3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l. Alle Spektren wurden jeweils 5 Min. nach Bereitung der Lösung aufgenommen. Bei Reflexionsmessungen diente als Standard und Verdünnungsmittel MgO . Für die potentiometrischen Titrationsen wurden $\text{Ag}/\text{AgCl}^{20}$ -, Tl/TlN_3 -Elektroden²¹ verwendet sowie ver-

¹ *F. A. Cotton* und *J. T. Mague*, Proc. Chem. Soc. **1964**, 1233.

² *F. A. Cotton* und *J. T. Mague*, Inorg. Chem. **3**, 1402 (1964).

³ *F. A. Cotton* und *R. A. Walton*, Inorg. Chem. **5**, 1802 (1966).

⁴ *F. A. Cotton*, *S. J. Lippard* und *J. T. Mague*, Inorg. Chem. **4**, 508 (1965).

⁵ *R. Colton*, *R. Levitus* und *G. Wilkinson*, J. Chem. Soc. [London] **1960**, 4121.

⁶ *J. Chatt* und *G. A. Rowe*, J. Chem. Soc. [London] **1962**, 4019.

⁷ *W. T. Robinson*, *J. E. Fergusson* und *B. R. Penfold*, Proc. Chem. Soc. **1963**, 116.

⁸ *B. H. Robinson* und *J. E. Fergusson*, J. Chem. Soc. [London] **1964**, 5683.

⁹ *J. E. Fergusson*, Coord. Chem. Revs. **1**, 459 (1966)

¹⁰ *F. A. Cotton* und *S. J. Lippard*, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 1882 (1966).

¹¹ *V. Gutmann* und *E. Wychera*, Inorg. Nucl. Chem. Letters **2**, 257 (1966).

¹² *V. Gutmann*, Coord. Chem. Revs. **2**, 239 (1967).

¹³ *V. Gutmann*, „Coordination Chemistry in Non Aqueous Solutions“, Springer-Verlag Wien-New York, 1968.

¹⁴ *V. Gutmann* und *A. Scherhauser*, Mh. Chem. **99**, 335 (1968).

¹⁵ *P. Walden* und *E. Birr*, Z. physik. Chem. **144**, 269 (1929).

¹⁶ Techn. Bull. on Propylene Carbonate, Jefferson Chem. Comp. Inc., USA.

¹⁷ *H. L. Schläfer* und *W. Schaffernicht*, Angew. Chem. **72**, 618 (1960).

¹⁸ *S. Buffagni* und *T. M. Dunn*, J. Chem. Soc. [London] **1961**, 5105.

¹⁹ *V. Gutmann*, *G. Hampel* und *O. Leitmann*, Mh. Chem. **95**, 1034 (1964).

²⁰ *A. J. Popov* und *D. M. Geske*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2074 (1957).

²¹ *V. Gutmann* und *O. Leitmann*, Mh. Chem. **97**, 926 (1966).

silberte Platinelektroden, die längere Zeit in thiocyanathaltigen Lösungen aufbewahrt wurden²². IR-Spektren wurden nach der Kapillartechnik (Nujol, CsJ-Fenster) aufgenommen.

Ergebnisse

Spektrophotometrische Untersuchungen

Die Absorptionsspektren von Re_3Cl_9 zeigen in *DMSO* und *PDC* Maxima bei 455 (460), 515 und 760 nm, in *AN* bei 415, 520 und 770 nm (Tab. 1).

Tabelle 1. Absorptionsmaxima [nm] trinuklearer $\text{Re}(\text{III})$ -Komplexe in einigen Lösungsmitteln (Eingeklammerte Wellenlängewerte zeigen „Schultern“ an)

Verbindung	Lösungsspektren in			
	Acetonitril	Propandiol-1,2-carbonat	Dimethylsulfoxid	Reflexionspektren
Re_3Cl_9	415, 520, 770	460, 520, 765	455, 515, 760	510, 755
$[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$	525, 785	525, 780	515, 760	530, 790
$[\text{Re}_3\text{Cl}_9(\text{NCS})_3]^{3-}$	415, 585, 910	415, 585, 915	420, (560), 880	415, 595, 900
$[\text{Re}_3\text{Cl}_6(\text{NCS})_6]^{3-}$	420, 600, 930	430, 615, 980	420, 580, 910	430, 590, 930
$[\text{Re}_3\text{Cl}_3(\text{NCS})_9]^{3-}$	430, 640, 1000	435, 640, 1020	435, 630, 1010	445, 650, 1030
$[\text{Re}_3\text{Cl}_9(\text{N}_3)_3]^{3-}$	370, (530), 880	(535), 880	(535), 870	(530), 890
$[\text{Re}_3\text{Cl}_6(\text{N}_3)_6]^{3-}$	365, 407, 600, 950	367, 408, 607, 950	595, 920	420, 610, 980
$[\text{Re}_3\text{Cl}_3(\text{N}_3)_9]^{3-}$	400, 595, 940	400, 595, 945	590, 940	415, 600, 950
$[\text{Re}_3\text{Cl}_9(\text{CN})_3]^{3-}$	525, 815	525, 820	515, 780	530, 830
$[\text{Re}_3\text{Cl}_3(\text{CN})_9]^{3-}$	525, 850	523, 885	510, 890	(500—530), 895

Solvate

$\text{Re}_3\text{Cl}_9 \cdot 3(\text{DMSO})$	520, 770	455, 515, 760	455, 515, 760	520, 770
$\text{Re}_3\text{Cl}_9 \cdot 3(\text{CH}_3\text{CN})$	415, 520, 770	515, 760	515, 760	510, 760
$\text{Re}_3\text{Cl}_9 \cdot 3(\text{HMPT})$	520, 760	520, 765	515, 760	520, 760

Zusatz von Tetraäthylammoniumazid zu einer Rhenium(III)chloridlösung in *AN* bewirkt eine bathochrome Verschiebung der Maxima bei 520 und 765 nm unter gleichzeitigem Extinktionsanstieg (Abb. 1). Bei einem Molverhältnis x ($\text{N}_3^- : \text{Re}_3\text{Cl}_9$) von $x = 6$ bis $x = 9$ erfolgt eine schwache hypsochrome Verschiebung des kurzwelligen Maximums und eine Abnahme der Intensität der langwelligen Bande. Bei 750 nm erkennt man einen isosbestischen Punkt bis zu einem Molverhältnis $x = 3$.

Ähnlich sind die Verhältnisse in Propandiol-1,2-carbonat, wo ein isosbestischer Punkt bei 720 nm bis $x = 3$ auftritt (Abb. 2). Die Molverhältniskurven weisen Knicke bei $x = 3, 6, 9$ auf (Abb. 3 und 4).

Der isosbestische Punkt in *DMSO* liegt bei 700 nm, für alle Extinktionskurven bis zu $x < 9$ (Abb. 5). Die Verhältnisse in den Thiocyanato- bzw. Cyanosystemen sind ähnlich jenen des Azidosystems in den einzelnen Lösungsmitteln.

²² B. O. Heston und N. F. Hall, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 1462 (1934).

Potentiometrische Messungen

Im Thiocyanatosystem erfolgen Potentialsprünge bei $x = 3$ in *AN*, *PDC* und Nitromethan, nicht aber in *DMSO*. Gut ausgeprägte Wendepunkte wur-

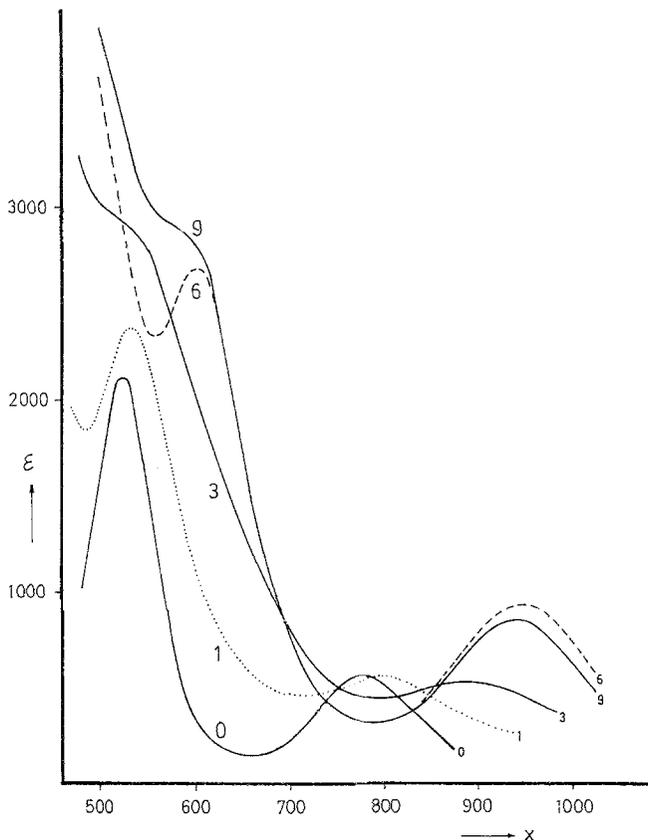


Abb. 1. Absorptionsspektren des Rhenium(III)azidosystems bei verschiedenen Molverhältnissen x ($x = \text{N}_3^-/\text{Re}_3\text{Cl}_9$) in Acetonitril

den in den Azidosystemen beobachtet. Im Cyanosystem wurden mit Hilfe der Ag-Elektroden keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten.

Präparative Versuche

Tris(tetraäthylammonium)triazido-nonachlorotrirhenat(III)

$(\text{Et}_4\text{N})_3[(\text{Re}_3\text{Cl}_9)(\text{N}_3)_3]$, Tetraäthylammoniumazid und Re_3Cl_9 wurden in stöchiometrischen Verhältnissen in Aceton in der Kälte (etwa -10°) umgesetzt. Der feine rotbraune Niederschlag wurde abgenutscht, mit *EtOH* gewaschen und im Hochvak. bei 30° getrocknet. Bei $> 40^\circ$ erfolgte explosionsartige Zersetzung.

$(\text{Et}_4\text{N})_3[(\text{Re}_3\text{Cl}_9)(\text{N}_3)_3]$. Ber. N 12,1, Cl 22,9, C 20,7, H 4,3, Re 40,2.
Gef. N 11,3, Cl 22,7, C 20,0, H 4,5, Re 41,0.

Tris(tetraäthylammonium)hexaazidohexachlorotrirhenat(III)

$(Et_4N)_3[(Re_3Cl_6)(N_3)_6]$ wurde aus Re_3Cl_9 und einem Überschuß Et_4NN_3 sowohl aus *DMSO* als auch aus Aceton durch Einengen des Reaktions-

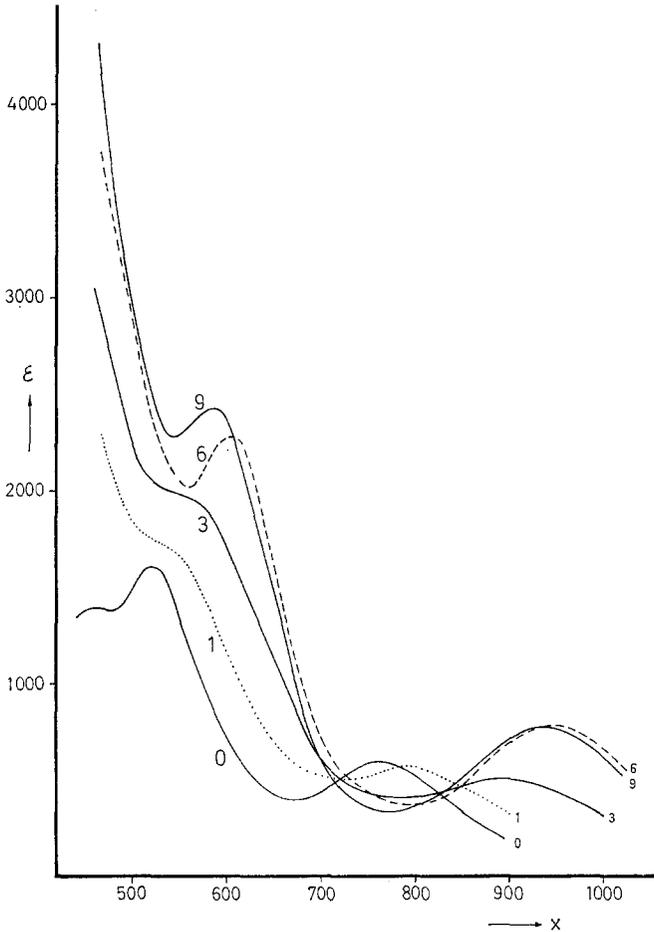


Abb. 2. Absorptionsspektren des Rhenium(III)azidosystems bei verschiedenen Molverhältnissen x ($x = N_3^-/Re_3Cl_9$) in Propandiol-1,2-carbonat

gemisches und Fällung des Komplexes durch ein Isopropylalkohol-Äthergemisch erhalten. Die Reinigung erfolgte durch Extraktion mit *EtOH*. Das trockene Produkt ist schlagempfindlich.

$(Et_4N)_3[(Re_3Cl_6)(N_3)_6]$. Ber. N 20,7, Cl 15,0, C 20,3, H 4,2, Re 39,5.
Gef. N 19,5, Cl 14,7, C 19,1, H 4,4, Re 40,4.

Tris(tetraäthylammonium)nonaazidotrichlorotrirhenat(III)

$(Et_4N)_3[(Re_3Cl_3)(N_3)_9]$: Nach Ausfällen von $(Et_4N)_3[Re_3Cl_9(N_3)_3]$ aus Aceton wurde die für die Austauschreaktion von 6 Chloratomen berechnete

Menge Et_4NN_3 zugesetzt, wobei eine dunkelgrün gefärbte Lösung entstand. Das Reaktionsgemisch wurde etwa 2 Stdn. unter N_2 -Spülung im Rotavapor bei 30° belassen. Nach Einengen der Lösung und Zusatz von $EtOH$ fällt ein

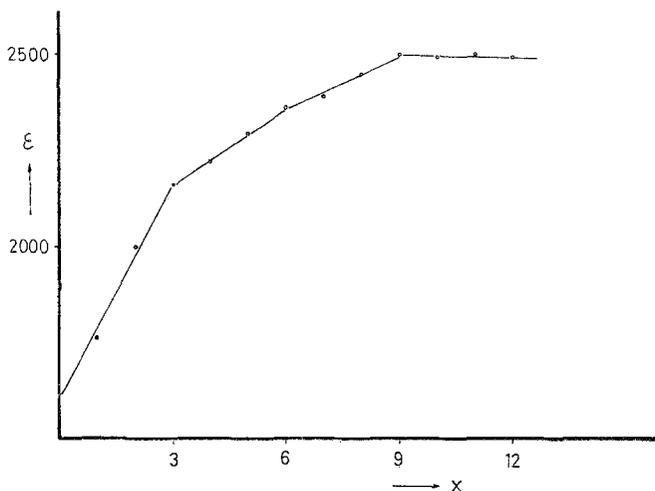


Abb. 3. Abhängigkeit des molaren Extinktionskoeffizienten von x ($x = N_3^-/Re_3Cl_9$) in Propandiol-1,2-carbonat bei $\lambda = 520$ nm

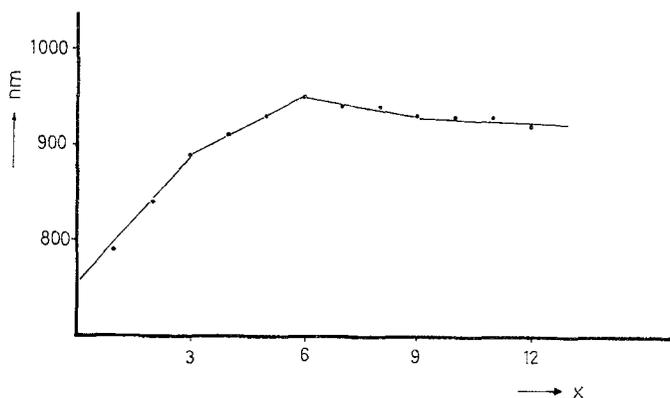


Abb. 4. Abhängigkeit der Lage des Maximums von Re_3Cl_9 in PDC bei Zusatz von Azidionen ($x = N_3^-/Re_3Cl_9$)

grünschwärzes Reaktionsprodukt aus, das im Soxhlet mit $EtOH$ gereinigt wird. Der im Vak. getrocknete Komplex ist explosiv.

$(Et_4N)_3[Re_3Cl_3](N_3)_9$. Ber. N 29,3, Cl 7,42, C 20,0, H 4,2, Re 39,0.
Gef. N 27,6, Cl 7,3, C 21,0, H 4,7, Re 39,9.

Tris(tetraäthylammonium)trithiocyanatononachlorotrihenat(III)

$(Et_4N)_3[(Re_3Cl_9)(NCS)_3]$: Aus einer Lösung von Re_3Cl_9 und der stöchiometrischen Menge $[Et_4N][NCS]$ in *AN* wird durch Äthanol ein rotbrauner

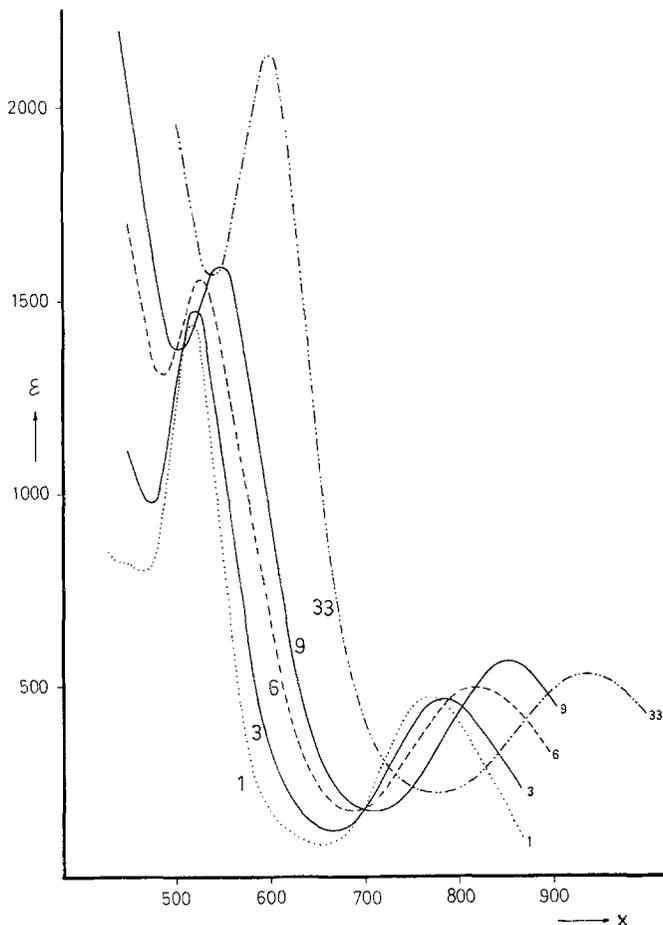


Abb. 5. Absorptionsspektren des Rhenium(III)azidosystems bei verschiedenen Molverhältnissen x ($x = N_3^-/Re_3Cl_9$) in *DMSO*

Niederschlag ausgefällt, der mit *EtOH* gewaschen wird. Das bei 40° im Hochvak. getrocknete Produkt ist hygroskopisch.

$(Et_4N)_3[(Re_3Cl_9)(NCS)_3]$. Ber. N 5,83, S 6,66, Cl 22,1, C 22,5, H 4,6, Re 38,8.
Gef. N 5,7, S 6,7, Cl 21,7, C 21,8, H 4,8, Re 39,2.

Tris(tetraäthylammonium)hexathiocyanatohexachlorotrihenat(III)

$(Et_4N)_3[Re_3Cl_6(NCS)_6]$: $[Et_4N][NCS]$ wurde zu einer Lösung von Re_3Cl_9 in *DMSO* hinzugefügt, vorsichtig eingengt und mit Isopropylalkohol ein

dunkel grünbrauner Niederschlag gefällt. Die Reinigung erfolgte im Soxhlet mit *EtOH*.

$(Et_4N)_3[(Re_3Cl_6)(NCS)_6]$. Ber. N 8,34, S 12,7, Cl 14,13, C 23,88, H 3,97, Re 37,0.
Gef. N 8,30, S 12,3, Cl 14,40, C 23,80, H 4,50, Re 37,6.

Tris(tetraäthylammonium)nonathiocyanatotrichlorotrirhenat(III)

$(Et_4N)_3[(Re_3Cl_3)(NCS)_9]$: Die Lösung des Hexathiocyanatokomplexes in Nitromethan wurde nach Zusatz von $[Et_4N][NCS]$ unter Rückfluß im Vak. unter N_2 erhitzt. Auch bei Verwendung von Rhodanwasserstoffsäure⁸ wurde der dunkle, braungüne Komplex erhalten.

$(Et_4N)_3[(Re_3Cl_3)(NCS)_9]$. Ber. N 10,65, S 18,3, Cl 6,75, C 25,7, H 3,81, Re 35,5.
Gef. N 10,80, S 17,6, Cl 7,10, C 24,9, H 4,10, Re 36,1.

Tris(tetraäthylammonium)tricyanononachlorotrirhenat(III)

$(Et_4N)_3[(Re_3Cl_9)(CN)_3]$: Die Darstellung erfolgt wie bei entsprechenden Azidokomplexen aus Aceton, jedoch bei Raumtemp. Die fliederfarbenen Kristalle sind sehr hygroskopisch.

$(Et_4N)_3[(Re_3Cl_9)(CN)_3]$. Ber. N 6,25, Cl 23,7, C 24,1, H 4,47, Re 41,6.
Gef. N 5,80, Cl 23,1, C 23,4, H 5,10, Re 42,1.

Tris(tetraäthylammonium)nonacyanotrighlorotrirhenat(III)

$(Et_4N)_3[(Re_3Cl_3)(CN)_9]$: Die Umsetzung des Re_3Cl_9 mit Et_4NCO erfolgte in *DMSO* bei 35—40° im N_2 -Strom. Nach weitgehender Entfernung des Lösungsmittels wurde mit Isopropylalkohol gefällt. Die violetten Kristalle wurden durch Extraktion mit Isopropylalkohol gereinigt.

$(Et_4N)_3[(Re_3Cl_3)(CN)_9]$. Ber. N 13,04, Cl 8,25, C 30,7, H 4,66, Re 43,4.
Gef. N 12,80, Cl 8,00, C 29,3, H 5,80, Re 44,0.

Tris-hexamethylphosphorsäuretriamid-nonachlorotrirhenat(III)

$[Re_3Cl_9(HMPT)_3]$: Die Lösung von Re_3Cl_9 in Hexamethylphosphorsäuretriamid (*HMPT*) wurde (am Rotavapor) eingengt. Nach Zusatz von Isopropylalkohol fällt ein weinroter, kristalliner, hygroskopischer Niederschlag aus.

$[Re_3Cl_9(HMPT)_3]$. Ber. N 8,9, Cl 22,0, Re 39,5.
Gef. N 8,7, Cl 22,0, Re 40,3.

Tris-dimethylsulfoxid-nonachlorotrirhenat(III)

$[Re_3Cl_9(DMSO)_3]$: Darstellung wie oben; sehr hygroskopisch.

$[Re_3Cl_9(DMSO)_3]$. Ber. S 8,64, Cl 28,8, Re 50,3.
Gef. S 9,30, Cl 28,1, Re 51,1.

Rhenium wurde kolorimetrisch als Rhenium- α -furyl-dioximkomplex bestimmt, bzw. als Tetraphenylarsoniumperrhenat. Chlor, Schwefel, Stickstoff und C,H-Analysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium am Physikalisch-chemischen Institut der Universität Wien durchgeführt.

Diskussion

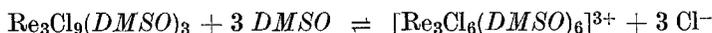
Während die Polymerstruktur des festen Re_3Cl_9 im IR durch drei zusammenhängende Banden bei 368, 380 und 393 cm^{-1} sowie durch eine einzelne Absorptionsbande gleicher Intensität bei 325 cm^{-1} charakterisiert ist, besitzt das in Wasserdampfatmosfera vorbehandelte Re_3Cl_9 lediglich eine einzige intensive Bande bei 359 cm^{-1} . Da alle Solvate $\text{Re}_3\text{Cl}_9D_3$ ($D = \text{HMPT}, \text{DMSO}, \text{AN}$) und Verbindungen des Typs $(\text{Et}_3\text{N})_3[(\text{Re}_3\text{Cl}_9)L_3]$ ($L = \text{Cl}^-, \text{NCS}^-, \text{N}_3^-, \text{CN}^-$) ebenfalls eine einzige Bande bei 340 cm^{-1} zeigen, könnte es sich bei den drei aufgespaltenen Banden um Re—Cl-Schwingungen der intermolekularen Brückenchloratome handeln, die für die Polymerstruktur des Re_3Cl_9 verantwortlich sind. Die wesentlich höhere Löslichkeit des in Wasserdampf gehaltenen Produktes wäre somit auf das Vorliegen trinuklearer, nicht polymerer Einheiten zurückzuführen, welche auch im gelösten Zustand vorhanden sind.

Die Absorptionsspektren der Lösungen des Re_3Cl_9 in *AN*, *PDC*, *DMSO* oder *HMPT* im sichtbaren Bereich und nahen IR zeigen in allen verwendeten Lösungsmitteln dieselben, für die Inselstruktur charakteristischen Banden. Die Lage der beiden intensiven Absorptionsmaxima bei 520 und 760 nm wird durch die Natur des Lösungsmittels nur unwesentlich beeinflusst.

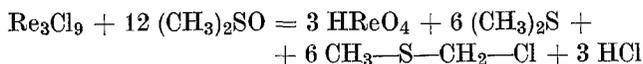
In den in Donorlösungsmitteln (*D*) vorliegenden Solvaten $\text{Re}_3\text{Cl}_9D_3$ haben die Re-Atome die $KZ = 7^3, 4, 7, 8$. Die Solvate können z. B. mit Isopropylalkohol aus den eingeeengten Lösungen ausgefällt werden.

Die Lösungsspektren von Re_3Cl_9 in *DMSO* und *PDC* sind einander sehr ähnlich, da die beiden Lösungsmittel etwa dieselben Dq -Werte besitzen²³. In Acetonitril zeigen sich Abweichungen in der Lage der Banden im nahen UV- und nahen IR-Bereich (Tab. 1).

In *DMSO* werden pro Re_3Cl_9 -Einheit drei Chloridionen durch AgClO_4 ausgefällt, so daß im Einklang mit der hohen molaren Leitfähigkeit Ionisation entsprechend



angenommen werden kann. In der Hitze erfolgt jedoch Oxydation zu Perrhenat:

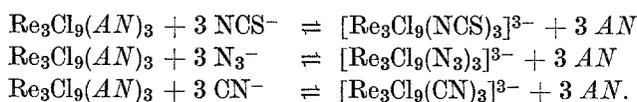


In *AN* gibt $\text{Re}_3\text{Cl}_9(\text{DMSO})_3$ hingegen das für Re_3Cl_9 in *AN* charakteristische Spektrum, was auf Umsolvatation unter Bildung von $\text{Re}_3\text{Cl}_9(\text{AN})_3$ hinweist.

²³ V. Gutmann und O. Bohunovsky, Mh. Chem. **99**, 747 (1968).

In *AN* und *PDC* erfolgt unter analogen Konzentrationsbedingungen wie in *DMSO* keine Fällung von AgCl durch AgClO_4 , auch die Leitfähigkeiten sind wesentlich geringer als in *DMSO*. Selbst Zusatz starker Akzeptoren, wie BCl_3 , SbCl_5 oder GaCl_3 , führt nicht zur Bildung der entsprechenden Chlorokomplexe; es liegen also in den Lösungen keine Chloridionen vor.

In Lösungsmitteln geringer Donorzahl, wie Nitromethan, und solchen mittlerer Donorzahl, wie Aceton, *AN* und *PDC*, erfolgt der Austausch von Lösungsmittelmolekülen gegen Konkurrenzliganden hoher DZ_{SbCl_5} ²⁴, wie NCS^- , N_3^- und CN^- , leicht und schon bei Zusatz stöchiometrischer Mengen quantitativ:



Diese Ligandenauschreaktionen in Aceton, *AN* und *PDC* sind im sichtbaren Spektralbereich durch eine starke bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima bei 520 und 770 nm, verbunden mit starker Extinktionserhöhung, erkennbar; die Bande im langwelligen Gebiet ist bedeutend stärker verschoben als jene im nahen UV-Bereich. Die Ausbildung der Komplexstufe $[\text{Re}_3\text{Cl}_9\text{X}_3]^{3-}$ ist bei einem Molverhältnis $x = 3$ abgeschlossen, wie aus den isosbestischen Punkten (Abb. 1 und Abb. 2) zu entnehmen ist.

In *DMSO* erfolgen analoge Ligandenauschreaktionen nur langsam, wie sich aus der Veränderung der Spektren bis einige Stunden nach Zusatz der Konkurrenzliganden ergibt. Wie Abb. 3 zeigt, werden Komplexe des Typs $[\text{Re}_3\text{Cl}_9(\text{N}_3)_3]^{3-}$ auch bei Molverhältnissen $x > 9$ nicht quantitativ ausgebildet; man erkennt einen isosbestischen Punkt bis $x = 9$ sowie eine ausgeprägte bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima bei Zusatz weiterer Ligandenüberschüsse.

In *DMSO* können die durch *DMSO* substituierten Ligandenpositionen gegen Konkurrenzliganden bei erhöhter Temperatur (40°) ausgetauscht werden. Präparativ sind die Komplexe $[\text{Re}_3\text{Cl}_6(\text{N}_3)_6]^{3-}$ bzw. $[\text{Re}_3\text{Cl}_6(\text{NCS})_6]^{3-}$ zugänglich. Im Cyanosystem ergeben sich Schwierigkeiten bei der Interpretation der Absorptionsspektren hinsichtlich der auftretenden Zwischenformen bei Molverhältnissen zwischen drei und neun. Isosbestische Punkte bis zu einem Molverhältnis von $x = 3$ deuten auf ein Gleichgewicht zwischen $\text{Re}_3\text{Cl}_9\text{L}_3$ und $(\text{Et}_4\text{N})_3[\text{Re}_3\text{Cl}_9(\text{CN})_3]$ hin. $[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{Re}_3\text{Cl}_9(\text{CN})_3]$ und $[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{Re}_3\text{Cl}_3(\text{CN})_9]$ wurden hergestellt.

In Aceton, *AN* und *PDC* werden bei weiterer Zugabe von Pseudohalogenidionen maximal sechs Chlorliganden des Rhenium(III)chlorids

²⁴ V. Gutmann und U. Mayer, Mh. Chem. **99**, 1383 (1968).

gegen NCS^- , N_3^- und CN^- -Gruppen ersetzt. Der Austausch von drei Chloratomen ist im Spektrum an einem nur sehr geringen Fortschreiten der bathochromen Verschiebung bis $x = 6$ erkennbar. Von $x = 6$ bis $x = 9$ erfolgt hypsochrome Verschiebung der charakteristischen Absorptionsmaxima, wobei insgesamt sechs Chloratome des Re_3Cl_9 ausgetauscht werden. Die $[\text{Re}_3\text{Cl}_3]^{6+}$ -Inselstruktur bleibt demnach in allen untersuchten Fällen erhalten.

In allen in Tab. 1 angegebenen Komplexformen ergibt sich die Inselstruktur sowohl in Lösung, als auch im festen Zustand aus den Spektren im sichtbaren IR-Bereich (500 bis 200 cm^{-1}).

Die Ausbildung der überaus intensiven Absorptionsbanden im nahen UV in den Azido- und vor allem Thiocyanatokomplexen ist offensichtlich auf Elektronenübergänge innerhalb der Liganden zurückzuführen^{25, 26}. Bei den Absorptionsbanden im sichtbaren und nahen IR handelt es sich um $d \rightarrow d$ -Übergänge.

Für die Überlassung von Dimethylsulfoxid danken wir der Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG. und von Propandiol-1,2-carbonat den Chemischen Werken Hüls.

²⁵ C. K. Jørgensen, „Inorganic Complexes“, Acad. Press, London-New York, 1963.

²⁶ C. K. Jørgensen, „Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes“, Pergamon Press, Oxford.