

Kristallstruktur von [As(C₆H₅)₄]₂[Re₃Cl₁₁(H₂O)] · H₂O

Crystal Structure of

[As(C₆H₅)₄]₂[Re₃Cl₁₁(H₂O)] · H₂O

Bernd Jung und Gerd Meyer*

Institut für Anorganische Chemie,
Universität Hannover, Callinstraße 9,
D-3000 Hannover

Z. Naturforsch. **45b**, 1097–1099 (1990);
eingegangen am 22. Januar 1990

Rhenium, Crystal Structure

The crystal structure of (AsPh₄)₂[Re₃Cl₁₁(H₂O)] · H₂O, previously thought to be (AsPh₄)₂[Re₃Cl₁₁], was redetermined from single-crystal four-circle diffractometer data. The crystal system is triclinic, P $\bar{1}$, $a = 983.1(6)$, $b = 1200.5(6)$, $c = 2566.2(10)$ pm, $\alpha = 92.67(4)^\circ$, $\beta = 99.95(4)^\circ$, $\gamma = 113.38(2)^\circ$, $V_m = 817.95(1)$ cm³/mol, $R = 0.043$, $R_w = 0.033$.

Einleitung

Der dreikernige Cluster Re₃⁹⁺ besitzt insgesamt 12 Koordinationsstellen unterschiedlicher Qualität: L^{i,b}, L^{o,t}, L^{it} ($i = \text{„in plane“}$ mit dem Cluster, $o = \text{out of plane}$, $b = \text{bridging}$, $t = \text{terminal}$) und Mächtigkeit (3:6:3). Gelegentlich finden sich in der Literatur Hinweise darauf, daß nicht alle Koordinationsstellen abgesättigt sind, z. B. für Cs₂Re₃Br₁₁ [1] und (AsPh₄)₂[Re₃Cl₁₁] [2]. Da es sich hierbei um ältere Strukturbestimmungen handelt, blieb der Zweifel, ob nicht eine L^{it}-Position durch L = H₂O abgesättigt ist, wie dies z. B. bei (PyH)₂[Re₃Cl₁₁(H₂O)] · 4 H₂O [3] der Fall ist.

Experimentelles

Dunkelrote Einkristalle von (AsPh₄)₂[Re₃Cl₁₁(H₂O)] · H₂O erhält man beim langsamen Eindunsten einer Lösung von (AsPh₄)Cl und ReCl₃ (z. B. 360 mg und 100 mg) in einem Gemisch aus konz. Salzsäure und Isopropanol (1:1). Sie wurden mit Filmmethoden auf ihre Qualität überprüft. Von einem Einkristall wurde ein vollständiger Datensatz erstellt, über Einzelheiten informiert Tab. I. Man beachte, daß hier im Gegensatz zu [2] eine Elementarzelle mit stumpfen Winkeln gewählt wurde.

* Sonderdruckeranforderungen an Prof. Dr. G. Meyer.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932-0776/90/0700-1097/\$01.00/0

Tab. I. (AsPh₄)₂[Re₃Cl₁₁(H₂O)] · H₂O: Kristallographische Daten und ihre Bestimmung.

Gitterkonstanten (pm, °), molares Volumen (cm³ · mol⁻¹):
 $a = 983,1(6)$, $b = 1200,5(6)$, $c = 2566,2(10)$; $\alpha = 92,67(4)^\circ$,
 $\beta = 99,95(4)^\circ$, $\gamma = 113,38(2)^\circ$; $V_m = 818,0(5)$.

Kristallsystem: triklin; Raumgruppe: P $\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 2$.

Datensammlung: Vierkreisdiffraktometer Siemens-Stoe AED2; MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\lambda = 71,07$ pm, ω -scan, Scangeschwindigkeit: variabel; Profilfit-Methode [4]: $1,6^\circ \leq \theta \leq 22,6^\circ$, $F(000) = 1598$, $\mu = 80,1$ cm⁻¹.

Datenkorrektur: Untergrund, Polarisations- und Lorentz-Faktoren; Absorption: ψ -scan (20 Reflexe).

Datenstatistik: 14609 gemessene Reflexe, davon 7118 Reflexe symmetrieunabhängig ($R_{int} = 0,042$), 5885 Reflexe mit $|F_o| \geq 2\sigma|F_o|$.

Strukturbestimmung und -verfeinerung: Programmsystem SHELX 76 [5], Streufaktoren nach Cromer *et al.* [6], Re-Lagen durch „Direkte Methoden“, Lagen für Cl, C, O und As aus Differenz-Fourier-Synthesen; „blockmatrix-least-squares“-Verfeinerung; $R = 0,043$; $R_w = 0,033$ ($w = 0,9085 \cdot \sigma^{-2}|F_o|$).

Lageparameter.

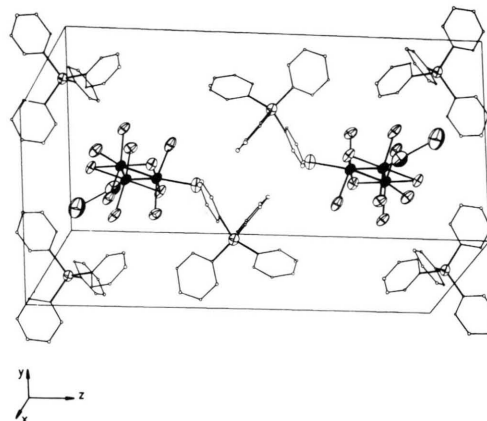
Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Re 1	0,30043(5)	0,39835(4)	0,79622(2)	359(2)
Re 2	0,24316(5)	0,43453(4)	0,70209(2)	376(2)
Re 3	0,04272(5)	0,36650(4)	0,75323(2)	383(2)
Cl 1	0,6188(3)	0,4046(2)	0,1630(1)	523(14)
Cl 2	0,7213(3)	0,8004(2)	0,2172(1)	507(13)
Cl 3	0,6902(3)	0,3568(2)	0,2836(1)	571(15)
Cl 4	0,7908(3)	0,7539(3)	0,3382(1)	532(13)
Cl 5	0,9600(3)	0,4502(3)	0,2168(1)	585(15)
Cl 6	0,9338(3)	0,1587(2)	0,7256(1)	558(15)
Cl 7	0,5062(3)	0,5374(2)	0,2554(1)	465(14)
Cl 8	0,9872(3)	0,4016(3)	0,6623(1)	504(13)
Cl 9	0,9037(3)	0,6704(3)	0,1556(1)	491(15)
Cl 10	0,5067(3)	0,5991(3)	0,1219(1)	498(15)
Cl 11	0,6791(3)	0,5039(3)	0,3844(1)	671(16)
O 1	0,2097(8)	0,6875(7)	0,2447(3)	727(43)
OW	0,7755(10)	0,4124(9)	0,8434(4)	1202(69)
As 1	0,78720(12)	0,07194(10)	0,07971(5)	418(6)
C 1	0,4239(12)	0,0223(10)	0,3837(4)	436(56)
C 2	0,5918(12)	0,0972(10)	0,6091(5)	519(56)
C 3	0,5307(13)	0,1533(10)	0,6417(5)	544(63)
C 4	0,4509(14)	0,0893(12)	0,6801(5)	617(61)
C 5	0,4344(13)	0,9623(14)	0,6840(5)	717(77)
C 6	0,4991(13)	0,9091(11)	0,6523(5)	511(65)
C 7	0,5094(12)	0,7639(9)	0,5249(4)	430(53)
C 8	0,3534(12)	0,7385(10)	0,5233(5)	501(53)
C 9	0,2462(13)	0,6399(11)	0,4863(5)	646(69)
C 10	0,2860(16)	0,5695(11)	0,4552(6)	722(77)
C 11	0,4414(15)	0,5934(11)	0,4572(5)	619(66)
C 12	0,5567(13)	0,6910(10)	0,4933(5)	587(63)
C 13	0,7822(12)	0,8343(6)	0,6220(4)	388(52)
C 14	0,7165(13)	0,7112(10)	0,6310(5)	496(62)
C 15	0,7973(15)	0,6666(11)	0,6642(5)	608(74)
C 16	0,9495(18)	0,7417(13)	0,6891(5)	751(96)
C 17	0,0138(14)	0,8649(13)	0,6812(5)	659(72)
C 18	0,9293(13)	0,9132(11)	0,6464(5)	521(62)

Tab. I. (Fortsetzung).

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U_{eq}</i>
C 19	0,7883(11)	0,0142(9)	0,5342(4)	361(53)
C 20	0,9001(12)	0,1244(10)	0,5607(5)	469(56)
C 21	0,9930(12)	0,2059(10)	0,5303(6)	558(64)
C 22	0,9700(13)	0,1774(12)	0,4760(5)	560(68)
C 23	0,8561(13)	0,0685(12)	0,4500(5)	574(68)
C 24	0,7643(12)	0,9834(10)	0,4782(5)	455(62)
As 2	0,66542(12)	0,89850(10)	0,57389(4)	390(5)
C 25	0,2092(12)	0,7983(9)	0,9628(5)	436(52)
C 26	0,1095(13)	0,7666(11)	0,9981(5)	624(65)
C 27	0,1018(14)	0,6714(11)	0,0268(5)	620(65)
C 28	0,2014(16)	0,6107(11)	0,0226(6)	778(78)
C 29	0,3004(15)	0,6444(11)	0,9876(6)	746(71)
C 30	0,3065(12)	0,7431(10)	0,9558(5)	582(64)
C 31	0,2417(11)	0,0721(9)	0,9673(5)	433(50)
C 32	0,2405(12)	0,1714(10)	0,9424(5)	492(63)
C 33	0,2761(13)	0,2831(11)	0,9774(5)	579(63)
C 34	0,3076(12)	0,2841(11)	0,0320(5)	575(70)
C 35	0,3039(12)	0,1812(11)	0,0541(4)	538(56)
C 36	0,7212(11)	0,9280(10)	0,9776(5)	471(53)
C 37	0,0276(12)	0,8658(10)	0,8681(4)	436(50)
C 38	0,9203(12)	0,7449(9)	0,8703(5)	517(52)
C 39	0,7814(13)	0,7015(10)	0,8317(5)	544(58)
C 40	0,7533(13)	0,7712(10)	0,7942(5)	527(58)
C 41	0,8612(13)	0,8888(11)	0,7930(5)	577(68)
C 42	0,9981(13)	0,9358(10)	0,8297(5)	515(55)
C 43	0,3755(11)	0,9702(9)	0,8823(4)	376(53)
C 44	0,4937(12)	0,0859(10)	0,8970(4)	460(51)
C 45	0,6149(13)	0,1144(10)	0,8688(5)	588(63)
C 46	0,6136(14)	0,0277(11)	0,8299(5)	556(56)
C 47	0,4907(14)	0,9121(11)	0,8181(5)	568(67)
C 48	0,3714(12)	0,8824(10)	0,8437(4)	464(57)

Ergebnisse und Diskussion

Nach Ausweis der Strukturanalyse haben die untersuchten Einkristalle die Zusammensetzung $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Re}_3\text{Cl}_{11}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Abb. 1 gibt einen Überblick über die Kristallstruktur.

Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Re}_3\text{Cl}_{11}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54486, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Re–Re					
Re 1–Re 2	248,3(4)	Re 1–Re 3	245,1(7)	Re 2–Re 3	244,7(5)
Re–Cl ^{o,t}					
Re 1–Cl 11	230,5(2)	Re 1–Cl 2	231,1(2)	Re 2–Cl 3	231,5(2)
Re 2–Cl 14	231,7(2)	Re 3–Cl 5	230,9(2)	Re 3–Cl 6	230,8(2)
Re–Cl ^{i,b}					
Re 1–Cl 7	240,2(2)	Re 1–Cl 8	242,3(2)	Re 2–Cl 9	239,9(2)
Re 2–Cl 18	241,2(2)	Re 3–Cl 8	239,8(3)	Re 3–Cl 9	240,8(3)
Re–Cl ^{i,t} und Re–O					
Re 1–Cl 10	256,5(3)	Re 2–Cl 11	251,8(3)	Re 3–O 1	231,4(4)
O–O					
O 1–O W	256(1)				
Cl ^{o,t} –O 1					
Cl 15–O 1	288,3(7)	Cl–O W			
Cl 16–O 1	287,8(5)	Cl 15–O W 301,2(6)			
Cl 10–O W 317,7(8)					
As–C (Mittelwert)					
As–C	193,0(8)	C–C (Mittelwert)			
C–C 140(2)					
Cl ^{o,t} –Re–Cl ^{o,t}					
Cl 11–Re 1–Cl 2	159,2(1)	Cl ^{i,b} –Re–Cl ^{i,b}			
Cl 13–Re 2–Cl 4	160,2(1)	Cl 7–Re 1–Cl 9 177,2(1)			
Cl 15–Re 3–Cl 6	154,2(1)	Cl 7–Re 2–Cl 8 177,6(1)			
Cl 18–Re 3–Cl 9 180,0(1)					
Cl ^{o,t} –Re–O					
Cl 15–Re 3–O 1	77,2(2)	Cl ^{o,t} –O–Cl ^{o,t}			
Cl 15–O 1–Cl 6 102,7(1)					

Tab. II. Abstände [pm] und Winkel [Grad] in $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Re}_3\text{Cl}_{11}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Interatomare Abstände und Winkel sind in Tab. II zusammengestellt. Ein Vergleich mit den früher für $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Re}_3\text{Cl}_{11}]$ [2] angegebenen Werten zeigt recht gute Übereinstimmung, wenn man die geringere Genauigkeit der früheren Bestimmung berücksichtigt. Seinerzeit waren durch die mangelnde Güte der Intensitätsmessung sowohl das vermutete Koordinations- als auch das Kristallwasser nicht lokalisierbar. Der Abstand von Re3 zum Sauerstoffatom des Koordinationswassers (231,4 pm) ist deutlich größer als entsprechende Abstände z. B. in $(\text{PyH})_2[\text{Re}_3\text{Cl}_{11}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [3] ($\bar{d} = 226,7$ pm), $\text{NEt}_4[\text{Re}_3\text{Cl}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [7] ($\bar{d} = 227,4$ pm) und $[\text{Re}_3\text{Cl}_9(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [8] ($\bar{d} = 224,4$ pm). Der Abstand O1–OW (Koordinationswasser–Kristallwasser) ist hingegen mit 256 pm erheblich kürzer als erwartet: So beträgt z. B. der kürzeste entsprechende Abstand in

$[\text{Re}_3\text{Cl}_9(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 267 pm. Diese Unterschiede deuten auf vergleichsweise sehr starke Wasserstoff-Brücken-Bindungen in der hier untersuchten Verbindung hin. Ein Vergleich des beobachteten molaren Volumens ($V_m = 817,95 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) mit dem aus Volumeninkrementen berechneten Wert ($816 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; mit $283 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ für AsPh_4^+ , z. B. aus AsPh_4I [9] durch Subtraktion von $34 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ für I^- ; Cl^- : 20; H_2O : $15 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, nach Biltz [10]) zeigt erstaunlich gute Übereinstimmung und belegt, wie wichtig auch für Koordinationsverbindungen dieser Art eine optimale Raumerfüllung ist.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie sowie die Fa. C. H. Starck Berlin, Goslar, haben diese Arbeit in dankenswerter Weise unterstützt.

-
- [1] M. Elder und B. R. Penfold, *Inorg. Chem.* **5**, 1763 (1966).
 [2] B. R. Penfold und W. T. Robinson, *Inorg. Chem.* **5**, 1758 (1966).
 [3] M. Irmeler und G. Meyer, *J. Less-Common Met.* **132**, 133 (1987).
 [4] W. Clegg, *Acta Crystallogr.* **A 37**, 22 (1981).
 [5] G. M. Sheldrick, *SHELX 76: Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge, U.K. (1976).
 [6] D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **A 24**, 321 (1968); D. T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).
 [7] M. Irmeler und G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **579**, 116 (1989).
 [8] M. Irmeler und G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **581**, 104 (1990).
 [9] *Structure Reports* **8**, 312 (1940–41).
 [10] W. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, Verlag von L. Voss, Leipzig (1934).