

oberhalb von 1000°C zu Rhenium und Schwefel^[8]. Die Zwischenprodukte könnten sich als Hydrodesulfurierungskatalysatoren eignen.

Eingegangen am 31. Oktober,
ergänzte Fassung am 12. Dezember 1985 [Z 1514]

- [1] A. Müller, *Polyhedron*, im Druck; S. Harris, R. R. Chianelli, *J. Catal.* 86 (1984) 400; H. Topsoe, B. S. Clausen, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 26 (1984) 395.
- [2] Zu vernetzten, interessanten Oktaederclustern vgl. W. Bronger, *Angew. Chem.* 93 (1981) 12; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 52.
- [3] IR (Festkörper; CsI-Preßling): ca. 3500 (m) ($\nu(\text{H}_2\text{O})$), ca. 3150 (m) ($\nu_{\text{as}}(\text{NH}_4^+)$), 1600 (m) ($\delta(\text{H}_2\text{O})$), 1400 (s) ($\delta(\text{NH}_4^+)$), ca. 500 (m, br) (H_2O -Libration), 465 (m) ($\nu_{\text{as}}(\text{S-S})$, F_2), 339 (m) ($\nu_{\text{as}}(\text{Re}_4\text{S}_4)$, F_2), 230 (m); Raman (Festkörper; $\lambda_c = 647.1 \text{ nm}$): 460 (br) ($\nu(\text{S-S})$, A_1), 185 (s) ($\nu_s(\text{Re}_4\text{S}_4)$, A_1); UV/VIS (Festkörper-Reflexion/Cellulose-Verreibung): $\lambda \approx 600$ (sh), ≈ 440 (sh), $\approx 350 \text{ nm}$.
- [4] Starke Reflexe bei $d = 880, 763, 538, 459, 400, 349, 311, 293, 257, 253, 240, 232, 229, 219, 213, 198 \text{ pm}$. Das gemessene Diagramm stimmt mit dem aus den Daten der Röntgen-Strukturanalyse berechneten hinsichtlich der Reflexabfolge und der Intensitäten sehr gut überein.
- [5] 1 kristallisiert kubisch; $F\bar{4}3m$, $a = 1518.1(3) \text{ pm}$, $V = 3498.7 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 2.94 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Empirische Absorptionskorrektur. Lösung der Struktur mit Schweratommethoden; $R = 0.047$ für 191 unabhängige Reflexe ($F_0 > 3.92 \sigma(F_0)$); Syntex P2₁-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51671, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] $[\text{Re}_4\text{S}_{22}]^{4-}$ besetzt im Kristall die Punktlage $43m(T_d)$. S3 liegt fehlgeordnet 69.1 pm oberhalb und unterhalb der Re-S2-S2c-Rec-Ebene.
- [7] A. Müller, R. Jostes, F. A. Cotton, *Angew. Chem.* 92 (1980) 921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 875; A. Müller, R. Jostes, W. Eltzner, Chong-Shi Nie, E. Diemann, H. Bögge, M. Zimmermann, M. Dartmann, U. Reinsch-Vogell, Shun Che, S. J. Cyvin, B. N. Cyvin, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2872.
- [8] A. Müller, E. Diemann, E. Krickemeyer, unveröffentlicht.
- [9] Anmerkung bei der Korrektur (14. Februar 1986): Die chloridfreie Verbindung $[\text{NH}_4]_4[\text{Re}_4\text{S}_{22}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ konnten wir jetzt durch die Umsetzung von Ammoniumperhenat bei ca. 60°C mit einer wäßrigen Ammoniumpolysulfid-Lösung erhalten. Hier dient S_2^{2-} als Reduktionsmittel. Das Anion hat in beiden Komplexen die gleiche Struktur.

$[\text{Bi}_2\text{S}_{34}]^{4-}$, der bisher schwefelreichste Komplex

Von Achim Müller*, Marion Zimmermann und Hartmut Bögge

Die Chemie der Polysulfido-Komplexe sorgt – vor allen Dingen für den Strukturchemiker – immer wieder für Überraschungen^[1,2]. Wir konnten jetzt die schwefelreiche Verbindung

$[\text{AsPh}_4][\text{Bi}_2\text{S}_{34}] \quad 1$

synthetisieren, deren Komplexanion eine bemerkenswerte Struktur aufweist (Abb. 1). Kleine, braunrote Kristalle von 1 werden bei der Umsetzung einer CH_3CN -Polysulfidlösung mit BiCl_3 in Gegenwart von Ph_4AsCl in guter Ausbeute erhalten^[3]. Das Salz 1 wurde durch Elementaranalyse, IR- und Raman-Spektroskopie^[4] sowie Kristallstrukturanalyse^[5] charakterisiert.

Das Anion $[\text{Bi}_2\text{S}_{34}]^{4-}$ enthält zwei über eine S_6^{2-} -Kette verknüpfte Bi-Atome, an die noch je zwei S_2^{2-} -Liganden zweizählig koordiniert sind (Abb. 1). Das Koordinationspolyeder der beiden Bi-Atome ist jeweils eine stark verzerrte quadratische Pyramide (Einfluß des einsamen Elektronenpaares!), deren Spitze vom koordinierenden Atom der S_6^{2-} -Kette gebildet wird. Erwartungsgemäß sind die

axialen Bi–S-Bindungen mit 268.3 pm (Mittelwert) kürzer als die äquatorialen (281.7 pm). Die Torsionswinkel (Abb. 1) zeigen, daß die S_6^{2-} -Kette in der all-*trans*- und die BiS_7 -Achtlinge grob angenähert in einer „boat-chair“-Konformation^[6] vorliegen (wobei die Bi-Atome stark verzerrend wirken). Die danach zu erwartenden vier Spiegelebenen verlaufen hier jeweils annähernd durch die Atome S2 und S6, S9 und S13, S22 und S26 sowie S29 und S33.

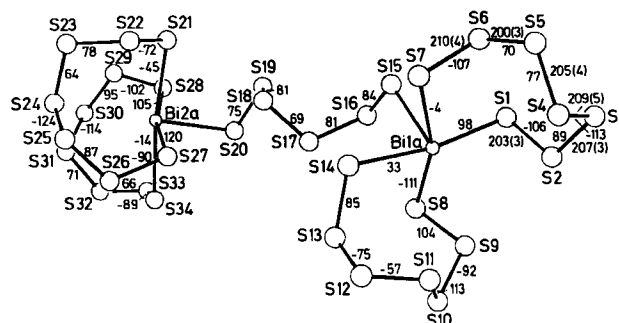


Abb. 1. Struktur des $[\text{Bi}_2\text{S}_{34}]^{4-}$ -Ions [5] in Kristallen von 1 mit Torsionswinkeln [°] sowie Bindungslängen [pm] für einen S_2^{2-} -Liganden; weitere Bindungslängen [pm] (Mittelwerte): Bi– S_{ax} 281.7; Bi– S_{eq} 268.3; ausgewählte Bindungswinkel [°]: S–Bi–S 72.3(7)–103.8(7) und 161.3(7)–171.7(10); S–S–S (S_1 – S_7 -Ring) 102.8(16)–110.3(14); S–S–S (S_6 -Kette) 105.7(14)–113.0(18).

Bisher war weder ein Komplex mit einem verknüpfenden S_6^{2-} -Liganden noch einer mit einem zweizählig koordinierten S_2^{2-} -Liganden bekannt. Die letztgenannte Tatsache ist bemerkenswert, denn diese Koordinationsart ist die häufigste für Polysulfid-Liganden; es gibt bisher nur einen Strukturtyp mit einem dreizählig koordinierten S_2^{2-} -Liganden^[7]. Nach der Isolierung von 1 sind jetzt Beispiele für die monocyclischen MS_n -Systeme ($n = 3–7, 9$) bekannt^[1,2].

Eingegangen am 31. Oktober 1985 [Z 1515]

- [1] M. Draganjac, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* 97 (1985) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 742.
- [2] A. Müller, E. Diemann, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 30, im Druck.
- [3] Arbeitsvorschrift: In 100 mL CH_3CN (p.a.) werden 10 min NH_3 und nach Zugabe von 1 g Ph_4AsCl sowie 1 g S_8 unter Rühren 45 s H_2S (Strömungsgeschwindigkeit: 10 L/h) eingeleitet. Nach weiteren 30 s Rühren wird eine Lösung von 1 g BiCl_3 in 30 mL Dimethylformamid zugegeben; nach ca. 1 min wird der dunkle Niederschlag abfiltriert. Aus dem dunkelrot-braunen Filtrat scheiden sich im geschlossenen Gefäß bei 20–25°C innerhalb von 1–2 d dunkelbraune (Strichfarbe: braunrot) Kristalle von 1 ab; sie werden abfiltriert und mehrmals mit H_2O , Isopropylalkohol, Toluol und Diethylether gewaschen. (Das PPh_4^+ -Salz kann analog dargestellt werden.) Ausbeute: 0.56 g (ca. 60%).
- [4] IR (Festkörper, CsI-Preßling; schwache Banden des PPh_4^+ -Salzes, da die Banden des AsPh_4^+ -Ions den für das Anion von 1 relevanten Schwingungsbereich teilweise überdecken): 500, 465, 456, 448 cm^{-1} ($\nu(\text{S-S})$); Raman (Festkörper; $\lambda_c = 647.1 \text{ nm}$; Banden unterhalb 500 cm^{-1} mit mittlerer bis starker Intensität): 499, 450 ($\nu(\text{S-S})$), 277, 264, 234, 186 cm^{-1} .
- [5] 1 kristallisiert triklin; $P\bar{1}$, $a = 1423.1(7)$, $b = 1816.3(8)$, $c = 2393.5(11) \text{ pm}$, $\alpha = 72.45(3)$, $\beta = 80.71(4)$, $\gamma = 86.15(4)^\circ$, $V = 5820.2 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.74 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Empirische Absorptionskorrektur. Lösung der Struktur mit Schweratommethoden; $R_w = (\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2)^{1/2} = 0.108$ ($w = \sigma^{-2}(F_o)$), $R = 0.149$ für 4300 unabhängige Reflexe ($F_0 > 3.92 \sigma(F_0)$); Syntex P2₁-Diffraktometer; $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung. Das Anion von 1 ist auf zwei Punktlagen im Verhältnis 0.9:0.1 statistisch verteilt (Struktur der Hauptkomponente in Abb. 1). Diese Fehlordnung konnte gut für die Bi-Atome, jedoch nicht für die S-Atome aufgelöst werden (begrenzter Datensatz infolge geringer Kristallgröße). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51670, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] R. Bucourt, *Top. Stereochem.* 8 (1974) 159.
- [7] J. Gotzig, A. L. Rheingold, W. Werner, *Angew. Chem.* 96 (1984) 813; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 814.

[*] Prof. Dr. A. Müller, Dipl.-Chem. M. Zimmermann, Dr. H. Bögge
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1