Darstellung und Kristallstruktur von [(NH₃)₅Rh(H₇O₄)Rh(NH₃)₅](S₂O₆)_{2.5} · H₂O (1)

Ein gemischtes Aquopentamminrhodium(III)-hydroxopentamminrhodium(III)-dithionat mit einer neuartigen μ -H₇O₄-Struktureinheit

Preparation and Crystal Structure of [(NH₃)₅Rh(H₇O₄)Rh(NH₃)₅](S₂O₆)_{2.5} · H₂O (1)

A Mixed Aquopentaamminerhodium(III)-hydroxopentaamminerhodium(III) Dithionate with a Novel μ -H₇O₄ Structural Unit

Walter Frank*, Thomas Stetzer und Ludwig Heck

Fachrichtung Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes,
Im Stadtwald, D-6600 Saarbrücken

Z. Naturforsch. **43b**, 189–195 (1988); eingegangen am 31. Juli 1987

Mixed Aquopentaamminerhodium(III)-hydroxopentaamminerhodium(III) Dithionate,
Preparation, X-Ray

The title compound **1** can be obtained from an aqueous solution of aquopentaammine rhodium(III) dithionate and hydroxopentaammine rhodium(III) dithionate. The crystal structure has been determined from single crystal X-ray diffraction data and refined to $R = 0.035$ for 4390 unique reflections. Crystal data: monoclinic, space group $P2_1/c$, $a = 1300.9(5)$ pm, $b = 1472.3(6)$ pm, $c = 1478.8(9)$ pm, $\beta = 106.20(4)^\circ$, $Z = 4$.

In the crystal dinuclear rhodium cations with point group symmetry 1 (C_1) are found. A central μ -H₃O₂-bridge is formed by strong hydrogen bonding between aquo and hydroxo ligands; this bridge is additionally coordinated by two molecules of water. The entire bridging system is therefore H₇O₄⁺(H₃O₂⁺ · 2 H₂O). O–O distances characterizing the strength of the three hydrogen bonds within this new kind of structural unit are O(H₂O–Rh1)–O(HO–Rh2): 248 pm, O(H₂O–Rh1)–O(H₂O^a): 273 pm, O(HO–Rh2)–O(H₂O^b): 287 pm. The hydrogen atoms involved in these bridges have been located. The small difference in the Rh1–O(H₂O)–(205.4(3) pm) and Rh2–O(OH)–(204.3(3) pm) distances indicates that the entire H₇O₄⁺-moiety serves as a μ -bridging unit between Rh1 and Rh2.

Einleitung

Wasserstoffbrückenbindungen zwischen komplexgebundenen Hydroxid-Ionen und H₂O-Liganden (1) sind im Zusammenhang mit intermolekularen Elektronenübertragungsprozessen seit längerer Zeit diskutiert worden [1–3], doch lediglich in der Festkörperstruktur von Lithiumhydroxidmonohydrat [4] wurde zunächst eine solche Wechselwirkung gefunden. Erst in den letzten Jahren konnte ihre Existenz im Bereich der Übergangsmetallkomplexverbindungen anhand einiger Strukturuntersuchungen nachgewiesen werden [5–12].

In Anlehnung an eine Arbeit über das hydratisierte Hydroxid-Ion (H₃O₂⁺) [13] schlugen Bino und Gibson [7, 8] eine Betrachtungsweise vor, in der Hydroxo- und Aquoligand zu einer verbrückenden H₃O₂-Einheit zusammengefaßt werden. In den bisher gefundenen Beispielen war das Auftreten einer solchen Brücke stets an besondere strukturelle Gegebenheiten geknüpft [9]. Erstmals gelang es nun, eine solche Verknüpfung zwischen einfachen Kationen der allgemeinen Formeln L₅M(H₂O)ⁿ⁺ und L₅M(OH)⁽ⁿ⁻¹⁾⁺ in einer neuartigen, zusätzlich hydratisierten Form nachzuweisen.

Experimentelles

Zur Darstellung des untersuchten Komplexes **1** werden Aquopentamminrhodium(III)-dithionat (**2**) und Hydroxopentamminrhodium(III)-dithionat (**3**) benötigt.

Aquopentamminrhodium(III)-dithionat Dihydrat (**2**)

Aquopentamminrhodium(III)-perchlorat [14] wird aus heißer Lösung mit Natriumdithionat umge-

* Sonderdruckanforderungen an Dr. W. Frank.

fällt, der erhaltene Niederschlag aus Wasser umkristallisiert, abfiltriert und im Vakuumexsiccator über P_4O_{10} getrocknet. Wird nach dem Abfiltrieren mit Methanol gewaschen, so erhält man das wasserfreie Salz.

Analyse für $\text{H}_{38}\text{N}_{10}\text{O}_{22}\text{Rh}_2\text{S}_6$ (928,6)

Ber. Rh 22,2 NH_3 18,3,

Gef. Rh 21,9 NH_3 18,4.

Maxima im Elektronenspektrum der wässrigen Lösung:

262 nm ($\epsilon = 90$), 315 nm ($\epsilon = 105$).

Zum Vergleich: Aquopentamminrhodium(III)-perchlorat in 0,05 M Perchlorsäurelösung [15]:

263 nm ($\epsilon = 89$), 316 nm ($\epsilon = 105$).

Hydroxopentamminrhodium(III)-dithionat Dihydrat (3)

2 wird in einer heißen konzentrierten Ammoniaklösung aufgelöst. Beim Abkühlen kristallisiert **3**, das abfiltriert, mit Methanol gewaschen und an der Luft getrocknet wird.

$\text{H}_{20}\text{N}_5\text{O}_9\text{RhS}_2$ (401,2)

Maxima im Elektronenspektrum der wässrigen Lösung:

279 nm ($\epsilon = 116$), 320 nm ($\epsilon = 131$).

Zum Vergleich: Aquopentamminrhodium(III)-perchlorat in 0,1 M Natriumcarbonatlösung [15]:

278 nm ($\epsilon = 108$), 321 nm ($\epsilon = 124$).

Potentiometrische Titration: 1,01 mol schwache Base/mol **3**.

Masseverlust beim Trocknen (80 °C): 8,8% (berechnet für 2 mol Kristallwasser: 9,0%).

μ -(Hydroxotriaquo)-bis(pentamminrhodium(III))-dithionat Monohydrat (1)

Äquimolare Mengen von **2** und **3** werden in einem Becherglas in der Mindestmenge Wasser gelöst. Läßt man das Gefäß einige Tage lang offen stehen, so bilden sich kleine blaßgrünlichgelbe Kristalle von **1**, die isoliert und mit Filterpapier getrocknet werden. Über röntgenographische Pulvermethoden kann ausgeschlossen werden, daß die Edukte **2** und **3** vorliegen.

$\text{H}_{78}\text{N}_{20}\text{O}_{40}\text{Rh}_4\text{S}_{10}$ (1731,0)

Potentiometrische Titration: 1,01 mol schwache Base/mol **1**.

Kristallstrukturanalyse von 1

Ein ausgewählter Einkristall von **1** mit den Abmessungen $0,15 \times 0,30 \times 0,55 \text{ mm}^3$ wurde nach lichtmikroskopischer Untersuchung direkt auf ein Vierkreisdiffraktometer gebracht. Die Bestimmung der Elementarzellenabmessungen und des Bravais-Gitters erfolgte mit Hilfe eines automatischen Such- und Indizierungsprogrammes [16]. Weitere Angaben zum Kristall und zur Strukturuntersuchung sind Tab. I zu entnehmen. Nach Verfeinerung der Struktur unter Verwendung von anisotropen Temperaturfaktoren für die Rhodiumatome sowie die Atome der Dithionat-Anionen, deren Lageparameter mit Hilfe von Vektormethoden über eine Pattersonsynthese [17] bzw. über ΔF -Synthesen ermittelt worden waren, gelang über eine gewichtete Differenz-Fouriersynthese die Lokalisierung von vier Wasserstoffatomen der zentralen H_2O_4 -Einheit. Die Verfeinerung führte zu physikalisch sinnvollen Positionen und B-Werten. Bei der Untersuchung der Umgebungen der Stickstoffatome der NH_3 -Liganden und der Sauerstoffatome der restlichen H_2O -Bestandteile konnten nur wenige Bereiche nennenswerter Restelektronendichte aufgefunden werden, die keine Zuordnung zu geometrisch sinnvollen Positionen für H-Atome von NH_3 - bzw. H_2O -Gruppierungen zuließen. Bei den NH_3 -Liganden waren deutliche Anzeichen für eine Lageunordnung um die Rh-N-Achsen gegeben. Da eine signifikante Verbesserung des Strukturmodells gemessen am R-Faktor auch durch Einbeziehung der H-Atome in vorberechneten Positionen nicht erreicht werden konnte, wurde ihr Beitrag zu den F_c -Werten vernachlässigt.

Ergebnisse und Diskussion

Aus einer gesättigten wässrigen Lösung von Aquopentamminrhodium(III)-dithionat-Dihydrat (**2**) und Hydroxopentamminrhodium(III)-dithionat-Dihydrat (**3**) im Molverhältnis 1:1 läßt sich eine Substanz gewinnen, deren Kristallhabitus sich deutlich von dem der Edukte unterscheidet. Durch röntgenographische Methoden konnte die Vermutung, daß auf diesem Weg eine neue Verbindung entsteht, bestätigt werden, und nach dem Ergebnis einer potentiometrischen Titration wurde diese zunächst vereinfacht als gemischtes Aquopentamminrhodium(III)-hydroxopentamminrhodium(III)-dithionat aufgefaßt. Versuche, den Wassergehalt thermogravimetrisch zu bestimmen, führten zu keinem befriedigenden Ergebnis. Die genaue Zusammensetzung von **1** ermittelten wir schließlich im Ver-

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von $[(\text{NH}_3)_5\text{Rh}(\text{H}_7\text{O}_4)\text{Rh}(\text{NH}_3)_5](\text{S}_2\text{O}_6)_{2,5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**)*.

Kristallsystem	Monoklin
<i>a</i>	1300,9(5) pm
<i>b</i>	1472,3(6) pm
<i>c</i>	1478,8(9) pm
β	106,20(4)°
<i>V</i>	2719,9 · 10 ⁶ pm ³
<i>Z</i>	4
Berechnete Dichte	2,11 g · cm ⁻³
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Ausgelöschte Reflexe	0 <i>k</i> 0 mit <i>k</i> = 2 <i>n</i> + 1, <i>h</i> 0 <i>l</i> mit <i>l</i> = 2 <i>n</i> + 1
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer, Siemens AED 2
Strahlung	MoK α , λ = 71,069 pm
Meßbereich	3° < θ < 25°
Abtastung	ω -Scan
Meßzeit	Variabel, abhängig von <i>I</i> / σ (<i>I</i>)
Meßtemperatur	18 °C
Zahl der gemessenen Reflexe	5197
Symmetrieunabhängige, beobachtete Reflexe (<i>F</i> > 2 σ (<i>F</i>))	4390
Korrekturen	LP-Korrektur, empirische Absorptionskorrektur
μ	16,1 cm ⁻¹
Strukturbestimmung	Patterson- und Differenz-Fourier-Synthesen
Verfeinerung	Minimalisieren von $\sum w(F_o - F_c)^2$ mit $w = 1/(\sigma^2(F) + 0,0056F^2)$
Anzahl der verfeinerten Parameter	346
Anisotrope Temperaturfaktoren	Rh, S, O, N
Verwendete Rechenprogramme	[27, 28]
Atomformfaktoren	[29, 30]
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0,035
$R_w = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$	0,045
Höchste Restelextronendichte	1,3 eÅ ⁻³

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52705, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

lauf einer Kristallstrukturanalyse, deren Ergebnis aus Tab. II ersichtlich ist.

Eine sinnvolle Beschreibung der relativ komplizierten Kristallstruktur ergibt sich im Zuge einer gedanklichen Verknüpfung einfach erkennbarer Einzelbausteine: je eine $(\text{NH}_3)_5\text{RhH}_2\text{O}^{3+}$ - und $(\text{NH}_3)_5\text{RhOH}^{2+}$ -Einheit sind über eine starke Wasserstoffbrückenbindung zwischen H_2O - und OH^- -Liganden verknüpft. An letztere ist zusätzlich jeweils ein Wassermolekül über eine weitere H-Brücke gebunden. Im Falle der OH-Gruppe fungiert dabei erwartungsgemäß das Sauerstoffatom als H-Brücken-Akzeptor, während beim H_2O -Liganden eine umgekehrte „Richtung“ der Wechselwirkung vorliegt. Weitere H_2O -Moleküle im Gitter, repräsentiert durch das Sauerstoffatom O5 der asymmetrischen Einheit, interpretieren wir aus zwei Gründen als „freies“ Kristallwasser, das lediglich Lücken im Git-

ter auffüllt: zum einen liegt eine vergleichsweise lockere Verknüpfung mit dem nächsten benachbarten H_2O -Molekül (O3–O5: 308 pm) vor, und zum anderen besitzen diese Moleküle eine große Beweglichkeit im Gitter (siehe dazu Abb. 2 und vgl. auch den B-Wert von O5 in Tab. II). In Anlehnung an die Darstellung der Ergebnisse von Strukturuntersuchungen bei den „hydratisierten Wasserstoffionen“ [18] scheint eine schrittweise integrierende Betrachtungsweise gerechtfertigt:

Als Ergebnis dieser Betrachtungen ist in Abb. 1 das vollständige „zweikernige“ Kation dargestellt.

Im einzelnen stellt sich die Bindungssituation in diesem „Doppelkation“ wie folgt dar: die gesamte Einheit besitzt lediglich 1-(C₁)-Punktsymmetrie; im

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B (10 ⁴ pm ²)
Rh1	0,37883(2)	0,06493(2)	0,24100(2)	1,53(2)
O1	0,2730(2)	0,1492(2)	0,2803(2)	2,8(2)
N1	0,3271(3)	0,1217(3)	0,1090(3)	2,2(2)
N2	0,4787(3)	−0,0198(3)	0,1931(3)	3,2(2)
N3	0,2596(3)	−0,0331(3)	0,2028(3)	2,4(2)
N4	0,4967(3)	0,1636(3)	0,2808(3)	2,5(2)
N5	0,4316(3)	0,0109(3)	0,3760(3)	2,4(2)
Rh2	0,00441(2)	0,18804(2)	0,33575(2)	1,48(2)
O2	0,1323(2)	0,1025(2)	0,3548(2)	2,4(2)
N6	−0,0108(3)	0,1584(3)	0,4684(2)	2,4(2)
N7	0,1050(3)	0,2953(3)	0,3928(3)	2,9(2)
N8	−0,1282(3)	0,2703(3)	0,3136(3)	3,3(3)
N9	0,0206(3)	0,2212(3)	0,2047(3)	2,4(2)
N10	−0,0892(3)	0,0774(3)	0,2800(3)	2,6(2)
S1	0,25873(8)	0,35701(7)	0,16411(8)	2,25(6)
O11	0,1976(3)	0,3766(3)	0,2291(3)	4,6(3)
O12	0,3693(3)	0,3350(2)	0,2076(3)	3,2(2)
O13	0,2049(3)	0,2947(3)	0,0902(3)	3,8(3)
S2	0,26216(8)	0,48189(8)	0,09326(8)	2,21(6)
O21	0,3067(3)	0,5463(2)	0,1677(3)	3,4(2)
O22	0,1504(3)	0,4981(2)	0,0448(2)	2,8(2)
O23	0,3271(4)	0,4638(3)	0,0300(3)	6,4(3)
S3	0,72317(9)	0,28534(8)	0,52661(8)	2,51(7)
O31	0,7802(3)	0,2055(3)	0,5092(3)	6,0(3)
O32	0,6729(3)	0,3346(3)	0,4420(3)	4,5(3)
O33	0,7810(3)	0,3365(3)	0,6058(3)	4,6(3)
S4	0,59369(9)	0,23355(8)	0,57341(8)	2,52(7)
O41	0,6424(3)	0,1874(3)	0,6610(3)	3,5(3)
O42	0,5340(3)	0,1749(3)	0,5003(3)	4,5(3)
O43	0,5364(3)	0,3148(3)	0,5866(3)	5,1(3)
S5	−0,04574(9)	0,03707(7)	0,03586(7)	1,99(6)
O51	−0,0481(3)	0,1285(2)	−0,0011(3)	3,7(2)
O52	0,0144(3)	0,0280(3)	0,1338(2)	4,0(2)
O53	−0,1479(3)	−0,0076(3)	0,0118(3)	4,1(2)
O3	0,3453(3)	0,2831(3)	0,4095(3)	4,5(3)
O4	0,1098(4)	−0,0911(3)	0,3315(3)	5,4(3)
O5	0,3632(6)	0,4861(4)	0,4283(6)	13,2(7)
H1	0,227(8)	0,112(6)	0,313(7)	9(1)*
H2	0,317(6)	0,197(5)	0,318(6)	6,0(9)*
H3	0,178(8)	0,114(8)	0,417(8)	9(1)*
H4	0,120(9)	−0,039(8)	0,342(9)	11(2)*

Tab. II. Ortskoordinaten und B-Werte des Temperaturfaktors ($\exp(-B\sin^2\theta/\lambda^2)$) von **1**. Die Berechnung letzterer erfolgte im Falle der mit * gekennzeichneten aus den u_{iso} -Werten, sonst aus den u_{ij} -Werten [31].

Abb. 1. Das $[(\text{NH}_3)_5\text{Rh}(\text{H}_7\text{O}_4)\text{Rh}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ -Kation. Die in der Darstellung fehlenden, vom Zentrum der H_7O_4^- -Einheit abgewandten Wasserstoffatome an O3 und O4 konnten nicht lokalisiert werden.

Abb. 2. Stereoskopische Darstellung eines Ausschnittes des Kristallgitters von **1**. Die Größe der Schwingungsellipsoide der Sauerstoffatome O5 (gut erkennbar, z. B. in der Mitte der Elementarzelle) verdeutlicht die hohe Beweglichkeit der entsprechenden Kristallwassermoleküle im Gitter.

Kristallgitter sind jeweils paarweise zwei enantiomorphe Formen um Inversionszentren der RG angeordnet.

Die Verzerrungen der Ligandensphären der Rhodiumatome (Winkel zwischen *trans*-ständigen Liganden: $176,4(1)–179,0(2)^\circ$, zwischen *cis*-ständigen Liganden: $86,3(1)–92,0(2)^\circ$) bewegen sich im üblichen Rahmen für oktaedrisch koordinierte Kationen [19]. Die Größe der Rh–N-Abstände (s. Tab. III, Mittelwert $207,0\text{ pm}$) liegt im erwarteten Bereich [20]. Kein signifikanter Unterschied bezüglich ihres Abstandes zu den Rhodiumatomen ist zwischen *cis*- und *trans*-ständigen Amminliganden beobachtbar. Beide Rh–O-Abstände sind deutlich größer als die in $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ [21] gefundenen ($201,6(3)\text{ pm}$), wofür die Verbrückung, möglicherweise aber auch die Nachbarschaft der stärker basischen NH_3 -Liganden (*trans*-Effekt?), verantwortlich sein könnte. Die zentrale Wasserstoffbrückenbindung O1–H1–O2 muß aufgrund des Abstandes O1–O2 ($248,0\text{ pm}$) als sehr stark angesehen werden (vgl. Tab. IV). Die Brücke ist unsymmetrisch, wobei das verbrückende Wasserstoffatom H1 nicht signifikant aus einer „normalen“ Bindungssituation für einen Aquoliganden herausgelöst ist (O1–H1: $103(9)\text{ pm}$, O2–H1: $153(9)\text{ pm}$). Ein vergleichsweise geringer Unterschied besteht dagegen zwischen den Abständen Rh–O1 und Rh–O2 (Tab. III); hier zeigt sich wahrscheinlich ein „vermittelnder“ Einfluß der Verbrückung. Weniger

starke Wechselwirkungen führen letztlich zur Anbindung der weiteren H_2O -Moleküle an die zentrale H–O $\cdots$ H–O–H-Gruppierung. Während die H-Brücke zum „basischeren“ OH^- -Liganden (O2–O4: 273 pm) noch deutlich in den Bereich der starken Wechselwirkungen einzuordnen ist, kann die Brücke vom H_2O -Liganden gerade noch als mittelstark bezeichnet werden (O1–O3: 287 pm).

Zum Vergleich mit der gesamten verbrückenden H_7O_4^- -Einheit bieten sich $\text{H}_3\text{O}_2^- \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_{11}\text{O}_6^-$) [13] sowie die Hydroniumionen H_7O_3^+ [22], H_9O_4^+ [23] und $\text{H}_{13}\text{O}_6^+$ [24] an. Alle diese Spezies enthalten quasi als Kern eine O–H–O-Brücke mit einem O–O-Abstand $< 245\text{ pm}$ und längere Wasserstoffbrückenbindungen zu weiteren Wassermolekülen, wobei die Kationen diese Unterschiede weniger stark ausgeprägt zeigen.

Die „kationischen Bestandteile“ sind im Kristallgitter über ein kompliziertes Netz von H-Brücken mit den Dithionat-Anionen verknüpft. Auf eine eingehende Analyse der Zusammenhänge soll in Anbetracht der fehlenden Kenntnis der Lageparameter der Wasserstoffatome der Amminliganden an dieser Stelle jedoch verzichtet werden. Auf drei kristallographisch unterscheidbaren Lagen sind insgesamt zehn Dithionat-Anionen in der Elementarzelle angeordnet. Wie bereits diese nicht durch die Zähligkeit der allgemeinen Lage der RG $\text{P}2_1/\text{c}$ teilbare Zahl erwarten läßt, besitzen zwei davon eine $\bar{1}\text{-C}_1$ -

Tab. III. Atomabstände (pm) und Winkel (°) in $[(\text{NH}_3)_5\text{Rh}(\text{H}_7\text{O}_4)\text{Rh}(\text{NH}_3)_5](\text{S}_2\text{O}_6)_{2,5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1).

O1–Rh1	205,4(3)	N1–Rh1–O1	87,5(1)
N1–Rh1	205,6(4)	N2–Rh1–O1	176,4(1)
N2–Rh1	206,4(4)	N3–Rh1–O1	89,3(1)
N3–Rh1	207,8(4)	N4–Rh1–O1	89,9(1)
N4–Rh1	207,4(4)	N5–Rh1–O1	91,5(1)
N5–Rh1	208,0(4)	N2–Rh1–N1	89,5(2)
O2–Rh2	204,3(3)	N3–Rh1–N1	90,1(2)
N6–Rh2	207,2(4)	N4–Rh1–N1	90,3(2)
N7–Rh2	207,5(4)	N5–Rh1–N1	178,5(2)
N8–Rh2	205,8(4)	N3–Rh1–N2	88,9(2)
N9–Rh2	206,6(4)	N4–Rh1–N2	92,0(2)
N10–Rh2	206,2(4)	N5–Rh1–N2	91,6(2)
H1–O1	103(8)	N4–Rh1–N3	179,0(2)
H2–O1	98(6)	N5–Rh1–N3	91,0(2)
H1–O2	153(9)	N5–Rh1–N4	88,6(2)
H3–O2	97(8)	N6–Rh2–O2	91,7(1)
H2–O3	181(10)	N7–Rh2–O2	90,9(1)
H4–O4	79(10)	N8–Rh2–O2	177,7(2)
H4–O2	209(11)	N9–Rh2–O2	89,0(1)
O1...O2	248,1(5)	N10–Rh2–O2	86,3(1)
O1...O3	272,4(5)	N7–Rh2–N6	89,5(2)
O2...O4	287,7(5)	N8–Rh2–N6	88,7(2)
S2–S1	212,3(2)	N9–Rh2–N6	178,4(1)
O11–S1	143,7(4)	N10–Rh2–N6	90,6(2)
O12–S1	144,0(4)	N8–Rh2–N7	91,3(2)
O13–S1	144,9(4)	N9–Rh2–N7	89,1(2)
O21–S2	144,6(4)	N10–Rh2–N7	177,2(2)
O22–S2	145,0(3)	N9–Rh2–N8	90,7(2)
O23–S2	145,0(4)	N10–Rh2–N8	91,5(2)
S4–S3	213,3(2)	N10–Rh2–N9	90,9(2)
O31–S3	145,0(4)	H1–O1–Rh1	110(5)
O32–S3	143,7(4)	H2–O1–Rh1	105(5)
O33–S3	141,9(4)	H2–O1–H1	116(8)
O41–S4	144,4(4)	H1–O2–Rh2	127(6)
O42–S4	143,1(4)	H3–O2–Rh2	107(5)
O43–S4	145,1(4)	H3–O2–H1	91(8)
S5'–S5	210,6(2)	O2–H1–O1	152(7)
O51–S5	145,0(3)	O3–H2–O1	164(7)
O52–S5	144,7(3)	O2–H4–O4	174(7)
O53–S5	143,6(3)	S2–S1–O11	104,3(2)
		O12–S1–O11	114,6(3)
		O13–S1–O11	113,0(3)
		S2–S1–O12	105,0(2)
		O13–S1–O12	114,0(2)
		S2–S1–O13	104,4(2)
		O21–S2–S1	104,5(2)
		O22–S2–S1	103,3(2)
		O23–S2–S1	104,8(2)
		O22–S2–O21	113,8(2)
		O23–S2–O21	115,4(3)
		O23–S2–O22	113,3(3)
		S4–S3–O31	104,9(2)
		O32–S3–O31	112,7(3)
		O33–S3–O31	113,4(3)
		S4–S3–O32	104,8(2)
		O33–S3–O32	117,3(3)
		S4–S3–O33	102,0(2)

Tab. III (Fortsetzung).

O41–S4–S3	105,7(2)
O42–S4–S3	106,3(2)
O42–S4–O41	113,8(2)
O43–S4–S3	103,4(2)
O43–S4–O41	112,4(3)
O43–S4–O42	114,1(3)
O52–S5–O51	114,3(2)
O53–S5–O51	114,3(2)
O53–S5–O52	114,2(2)

Tab. IV. O–O-Abstand und Stärke von O–H–O-Wasserstoffbrückenbindungen [18, 32].

Sehr stark	<255 pm
Stark	255–275 pm
Mittelstark	275–285 pm
Schwach	285–? pm

Punktsymmetrie. Die restlichen weisen zwar formal keine höhere Punktsymmetrie als 1-(C₁) auf, Abweichungen von einer gestaffelten Konformation sind jedoch kaum vorhanden (vgl. z. B. die Diederwinkel O₁₁–S₁–S₂–O₁₃: 177,7°, O₃₁–S₃–S₄–O₄₃: 177,8°). Die gefundenen Atomabstände (S–S und S–O) und die „gestauchte“ Geometrie – Aufweitung der O–S–O-Winkel und Verkleinerung der S–S–O-Winkel – sind charakteristisch für Dithionat-Anionen, wie sich beim Vergleich mit den Ergebnissen früher durchgeführter Strukturbestimmungen an Dithionaten zeigt [6].

Die Ergebnisse der Strukturanalyse von **1** bestätigen noch einmal, daß die Geometrie von O–H–O-Wasserstoffbrückenbindungen nicht direkt von ihrer Stärke, gemessen am O–O-Abstand, abhängig ist [25]. Vielmehr scheint die spezielle Umgebung, die hier infolge der Ausbildung einer komplexeren Gesamteinheit durch Anbindung weiterer Wassermoleküle gegeben ist, die Bindungsverhältnisse zu beeinflussen. Die annähernd gleiche Größe der Abstände Rh1–O1 und Rh2–O2 rechtfertigt es, das gesamte Strukturelement H₇O₄[–] als Brückenligand zwischen Rh1 und Rh2 aufzufassen. Die Angleichung der M–O-Abstände in M–O–H–O–M-Systemen in Fällen, bei denen die Lokalisierung des H-Atoms nicht gelingt, als Indiz für das Vorliegen symmetrischer oder annähernd symmetrischer Verbrückung anzusehen [11, 26], scheint dagegen nicht generell gerechtfertigt zu sein.

- [1] J. Hudis und R. W. Dodson, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 911 (1956).
- [2] J. F. Endicott, K. Kumar, T. Ramasami und F. P. Rotzinger, *Prog. Inorg. Chem.* **30**, 142 (1984).
- [3] H. Taube, *Angew. Chem.* **96**, 315 (1984).
- [4] I. Gemnick und K. M. Harmon, *Inorg. Chem.* **14**, 2214 (1975).
- [5] B. Durham, S. R. Wilson, D. J. Hodgson und T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 600 (1980).
- [6] S. Larsen, K. B. Nielsen und I. Trabjerg, *Acta Chem. Scand.* **A37**, 833 (1983).
- [7] A. Bino und D. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 6741 (1981).
- [8] A. Bino und D. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 4383 (1982).
- [9] M. Ardon, A. Bino und W. G. Jackson, *Polyhedron* **6**, 181 (1987).
- [10] M. Ardon und A. Bino, *Inorg. Chem.* **24**, 1343 (1985).
- [11] F. Galsbøl, S. Larsen, B. Rasmussen und J. Springborg, *Inorg. Chem.* **25**, 290 (1986).
- [12] I. I. Moiseev, N. V. Cherkaschina und R. I. Rudyj, *Koordin. Chim.* **12**, 584 (1986).
- [13] K. Abu-Dari, K. N. Raymond und D. P. Freyberg, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3688 (1979).
- [14] G. C. Lalor und G. W. Bushnell, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2520.
- [15] C. K. Jørgensen, *Acta Chem. Scand.* **10**, 500 (1956).
- [16] COSY 85, Diffractometer Control Program for Siemens/Stoe AED2-Diffractometer.
- [17] M. J. Buerger, *Vector Space*, J. Wiley & Sons, New York (1959).
- [18] J. Emsley, *Chem. Soc. Rev.* **9**, 91 (1980).
- [19] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., S. 691, Clarendon Press, Oxford (1984).
- [20] B. A. Coyle und J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **11**, 1105 (1972).
- [21] R. S. Armstrong, J. K. Beattie, S. P. Best, B. W. Skelton und A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1973.
- [22] R. Attig und J. M. Williams, *Inorg. Chem.* **15**, 3057 (1976).
- [23] I. Taesler und J.-O. Lundgren, *Acta Crystallogr.* **34B**, 2424 (1978).
- [24] R. A. Bell, G. G. Cristoph, F. R. Fronczek und R. E. Marsh, *Science* **190**, 151 (1975).
- [25] J. M. Williams und L. F. Schneemeyer, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5780 (1973).
- [26] F. A. Cotton, L. R. Falvello, M. F. Fredrich, D. DeMarco und R. A. Walton, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 3088 (1983).
- [27] G. M. Sheldrick, *SHELX*, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge (1976).
- [28] C. K. Johnson, *ORTEP-II*, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3493 (1971).
- [29] P. A. Doyle und P. S. Turner, *Acta Crystallogr.* **A24**, 390 (1968).
- [30] D. T. Cromer und D. J. Libermann, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).
- [31] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12**, 609 (1959).
- [32] J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, 3rd ed., S. 268, Harper & Row, New York (1983).