

fürte Reaktion von Cyclohexadien(1.3) mit Na_2IrCl_6 führte dagegen zur Bildung von farblosen Nadeln einer Verbindung der Zusammensetzung $[\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_8)_2\text{Cl}]$ (II).

$[\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_8)_2\text{Cl}]$; Zers. 135–140°;

Ber. C 37,16 H 4,16 Cl 9,14,

Gef. C 37,40 H 4,12 Cl 9,03.

Mol.-Gew.: Ber. 387,9, Gef. 418 (osmometrisch in Chloroform).

Die IR- und KMR-Spektren von II sind den Spektren bekannter π -Cyclohexadien-Metallkomplexe ähnlich. Im IR-Spektrum äußert sich die zweizählige Bin-

dung der olefinischen Liganden im Auftreten einer Valenzschwingungsbande der gebundenen C=C-Gruppen bei 1457 cm^{-1} und im Fehlen einer Absorption im Gebiet um 1600 cm^{-1} . Das ^1H -KMR-Spektrum der Verbindung in CDCl_3 weist 3 Bandensysteme mit den Zentren ($\tau =$) 4,87, 5,98 und 8,15 im Intensitätsverhältnis 2 : 2 : 4 auf.

Herrn Prof. Dr. F. STRASSMANN und Herrn Prof. Dr. R. BOCK, Mainz, sei für Institutsmittel, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe gedankt.

Die Kristallstruktur von Ammoniumtetrathiovanadat $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4$

HERBERT SCHÄFER, PETER MORITZ und ARMIN WEISS

Anorgan.-Chemisches Institut der Universität Heidelberg
(Z. Naturforschg. 20 b, 603 [1965]; eingegangen am 10. März 1965)

Im Rahmen unserer strukturchemischen Untersuchungen über Thiosalze¹ wurde nun das Tetrathiovanadat $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4$ aufgeklärt. Die Darstellung der Verbindung erfolgte nach TRIDOT und BUISINE². Sie bildet lange, violette Kristallnadeln, die im auffallenden Licht einen grünlichen Schimmer zeigen.

Erwartungsgemäß ist $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4$ mit $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ isotyp. Die Vanadinatome sind von 4 Schwefelatomen tetraedrisch umgeben. Die Tetraeder sind leicht verzerrt. Die V–S-Abstände betragen 2,16, 2,18 (2-mal) und 2,09 Å. Innerhalb des Tetraeders sind die Schwefelatome 3,60, 3,60, 3,52 und 3,56 Å voneinander entfernt. Der kürzeste S–S-Abstand zwischen zwei Tetraedern beträgt 3,81 Å.

Dem NH_4 -Ionen auf der vierzähligen Lage (4c) sind 5 Schwefelatome im Abstand von 3,21 Å bis 3,61 Å und 4 weitere Schwefelatome im Abstand von 3,86 Å

bis 4,21 Å benachbart. Auf der 8-zähligen Lage (8d) sind die NH_4 -Ionen von 7 Schwefelatomen im Abstand von 3,21 bis 3,45 Å umgeben.

Kristallographische Daten:

Orthorhombisch; Raumgruppe D_{2h}^{16} -Pnma

$a = 9,40 \pm 0,01$ Å; $b = 10,79 \pm 0,02$ Å;

$c = 9,31 \pm 0,01$ Å.

$d_{\text{exp.}} = 1,62\text{ gcm}^{-3}$; $d_x = 1,57\text{ gcm}^{-3}$; $Z = 4$.

Atomlagen:

4 V in 4c mit $x = 0,280$ $y = 0,250$ $z = 0,020$

4 S in 4c mit $x = 0,296$ $y = 0,250$ $z = 0,244$

4 S in 4c mit $x = 0,492$ $y = 0,250$ $z = 0,930$

8 S in 8d mit $x = 0,168$ $y = 0,088$ $z = 0,952$

4 NH_4 in 4c mit $x = 0,354$ $y = 0,250$ $z = 0,585$

8 NH_4 in 8d mit $x = 0,558$ $y = 0,041$ $z = 0,202$

Der Richtigkeitsquotient beträgt für die Ebenenserie (h01) = 0,15₄, für (h11) = 0,17₅, für (h21) = 0,16₆ und für (hk0) = 0,14₃.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Rechenzeit auf der Siemens Datenverarbeitungsanlage 2002.

¹ H. SCHÄFER, G. SCHÄFER u. A. WEISS, Z. Naturforschg. 18 b, 665 [1963]; H. SCHÄFER, G. SCHÄFER u. A. WEISS, Z. Naturforschg. 19 b, 76 [1964].

² A. BUISINE u. G. TRIDOT, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 251, 2720 [1960].