

Metallkomplexe von Thio- und Selenophosphinsäuren

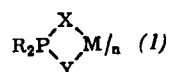
Von W. Kuchen und H. Hertel[*]

Die Anionen der Thio- und Selenophosphinsäuren $R_2P(X)YH$ ($X = S, Se$; $Y = O, S, Se$) können als zweizählige Liganden fungieren. Sie bilden mit vielen Metallen Komplexe, die einen viergliedrigen Chelatring enthalten, oder Koordinationspolymere, in denen sie als Ligandenbrücken vorliegen. Über Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen dieser Verbindungen wird ebenso wie über die dielektrischen Eigenschaften und die analytische Verwendbarkeit der auch technisch interessanten Dithiophosphinato-Komplexe berichtet. Einige Thio- und Selenophosphinato-Komplexe sind konzentrationsabhängig über Ligandenbrücken assoziiert. Anhaltspunkte für die Chelaternatur der Liganden $R_2P(X)Y^\ominus$ ergaben sich aus IR-spektroskopischen Untersuchungen. Aus den Elektronenspektren oktaedrischer Diäthylthiophosphinato-Komplexe konnten die Ligandenfeldparameter des Anions $(C_2H_5)_2P(S)S^\ominus$ abgeleitet werden, nach denen der Ligand in die spektrochemische und nephelauxetische Reihe eingeordnet wird.

1. Einleitung

Phosphinsäuren $R_2P(O)OH$ unterscheiden sich formal dadurch von der Orthophosphorsäure, daß in dieser zwei OH-Gruppen durch Alkyl oder Aryl ersetzt sind. Werden darüberhinaus die beiden verbleibenden Sauerstoffatome partiell oder vollständig durch Schwefel und/oder Selen ersetzt, so resultieren Säuren der allgemeinen Formel $R_2P(X)YH$ ($X = S, Se$; $Y = O, S, Se$).

Die Anionen dieser Säuren können als zweizählige Liganden fungieren. Mit vielen Metallen bilden sie Chelatkomplexe, z. B. des Typs (1), oder Koordina-



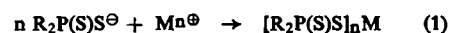
tionspolymere, in denen sie als Ligandenbrücken vorliegen. Im folgenden soll eine Übersicht über diese Verbindungsklasse gegeben werden. Hierbei werden die Dithiophosphinato-Komplexe vorangestellt, da sie bisher am eingehendsten untersucht wurden.

2. Komplexe der Dithiophosphinsäuren $R_2P(S)SH$

2.1. Darstellungsmethoden

Bei der Umsetzung von Grignard-Reagentien mit P_4S_{10} erhielten Malatesta und Pizzotti^[1,2] ein kompliziert zusammengesetztes Reaktionsgemisch, aus dem sie in geringen Mengen Dithiophosphinsäuren über ihre in organischen Lösungsmitteln auffallend leicht löslichen Ni^{II} - und Cd^{II} -Salze abtrennen konnten.

Präparativ am günstigsten lassen sich Dithiophosphinato-Komplexe aus den Alkali- oder Ammoniumsalzen^[3] nach



herstellen^[1,2,4–13] oder aber aus den freien Säuren^[3] und Metallverbindungen, z. B. den Oxiden (oder Carbonaten), gemäß



gewinnen^[10,25].

[1] L. Malatesta u. R. Pizzotti, Gazz. chim. ital. 76, 167 (1946).

[2] L. Malatesta, Gazz. chim. ital. 77, 509 (1947).

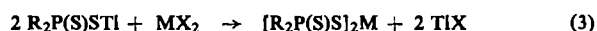
[3] Darstellung vgl. K. Sasse in Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. Thieme-Verlag, Stuttgart 1963, Bd. XII/1, S. 269 ff; L. Maier: Topics in Phosphorus Chemistry. Interscience Publishers, New York 1965, Bd. II, S. 43.

[*] Prof. Dr. W. Kuchen und Dr. H. Hertel
Institut für Anorganische Chemie der Universität
4 Düsseldorf, Ulenbergstraße

Das Verfahren nach Gl. (2) hat sich vornehmlich bei aromatischen Dithiophosphinsäuren bewährt, die z. B. durch Umsetzung aromatischer Kohlenwasserstoffe mit P_4S_{10} in Gegenwart von $AlCl_3$ leicht erhältlich sind [3]. Die Dithiophosphinsäuren werden sodann zur Herstellung der Komplexe entweder in situ [14] oder nach ihrer Isolierung in einem organischen Lösungsmittel mit Metalloxid oder Metallcarbonat umgesetzt [15].

Nach Gl. (1) werden die Dithiophosphinato-Komplexe durch Zugabe des Komplexbildners zu einer wäßrigen Metallsalzlösung ausgefällt. In einigen Fällen ist es jedoch zweckmäßig, die Suspension des Komplexbildners und eines Alkalihalogenids in einem organischen Lösungsmittel unter Rückfluß zu erhitzen und nach Abfiltrieren des Metallhalogenids den entstandenen Komplex aus der Lösung zu isolieren. Diese Arbeitsweise ist dann angebracht, wenn die Metallhalogenide in wäßriger Lösung weitgehend hydrolysieren (z. B. $AsCl_3$, $SbCl_3$, R_2SnCl_2), oder wenn die hydratisierten Kationen (z. B. $Cr^{III} \cdot aq$) keine Komplexe mit Dithiophosphinsäuren bilden können [10].

Eine weitere Modifizierung des Verfahrens besteht darin, daß man anstelle der Alkalisalze die Thallium(I)-Komplexe der Dithiophosphinsäuren mit Metallhalogeniden in organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, Dioxan oder Isopropanol umsetzt [16], z. B. gemäß



Die Thallium(I)-Komplexe sind in mehr organischen Lösungsmitteln löslich als die wasserfreien Natriumdithiophosphinate, die zudem auch noch stark hygroskopisch sind. Diese Variante ist daher dann vorzuziehen, wenn die Umsetzung unter völligem Wasserausschluß erfolgen soll.

Darüberhinaus gelang es, Dithiophosphinato-Komplexe durch direkte Reaktion von Tetraorganodiphosphindisulfiden mit Metallen und Schwefel oder Metallsulfid und Schwefel herzustellen.

So wurde z. B. Bis(dipropyldithiophosphinato)zink(II) in ca. 35 % Ausbeute neben anderen Produkten bei der

[4] A. W. v. Hofmann u. F. Mahla, Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 2436 (1892).

[5] W. Kuchen u. J. Metten, Angew. Chem. 72, 584 (1960).

[6] M. M. Rauhut, H. A. Currier u. V. P. Wystrach, J. org. Chemistry 26, 5133 (1961).

[7] P. E. Newallis, J. P. Chupp u. L. C. D. Groenweghe, J. org. Chemistry 27, 3829 (1962).

[8] Brit. Pat. 902802 (11. Dez. 1959), American Cyanamid Co.

[9] W. Kuchen u. J. Metten, DBP 1137732 (25. April 1963), Chemische Fabriken Kalk.

[10] W. Kuchen, J. Metten u. A. Judat, Chem. Ber. 97, 2306 (1964).

[11] J. P. Milonis u. F. I. Arthen, DPB 1233134 (27. Juli 1967), American Cyanamid Co.

[12] W. Kuchen, A. Judat u. J. Metten, Chem. Ber. 98, 3981 (1965).

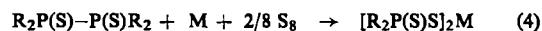
[13] W. Kuchen u. A. Judat, Chem. Ber. 100, 991 (1967).

[14] W. G. Craig, US-Pat. 2809979 (26. Jan. 1954), The Lubrizol Corp.

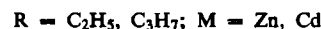
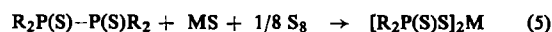
[15] DBP 1014989 (6. Febr. 1958), The Lubrizol Corp.

[16] W. Kuchen, B. Knop u. H. Hertel, unveröffentlicht.

Zinkstaubdestillation von Tetrapropyldiphosphindisulfid erhalten. Setzt man jedoch die Disulfide mit Metallpulver und Schwefel im stöchiometrischen Verhältnis gemäß



um, so lassen sich die Ausbeuten auf 70–90 % steigern. Nach Gl. (5) entstehen z. B. aus Tetraorganodiphosphindisulfid, Metallsulfid und Schwefel während 3 Std. bei 200 °C Bis(dialkyldithiophosphinato)-Komplexe nach



in Ausbeuten bis zu 84 % [5, 10, 17].

2.2. Eigenschaften und Reaktionen

Nach einem oder mehreren der vorgenannten Verfahren wurden zahlreiche Komplexverbindungen $[R_2P(S)S]_nM$ hergestellt, so u. a. mit $M = Al^{III}, In^{III}, Tl^I, Pb^{II}, As^{III}, Sb^{III}, Bi^{III}, Cr^{III}, Fe^{III}, Co^{II}, Co^{III}, Ni^{II}, Zn^{II}, Cd^{II}, Hg^{II}$ und $R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_5H_{11}, C_8H_{17}, C_{12}H_{25}, C_6H_5$ [1, 2, 5–17, 25]. Einige weitere sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Komplexe $[(C_2H_5)_2P(S)S]_nM$ der Platinmetalle [18].

M	Farbe	Fp (°C)	μ_{eff} (B.M.)
Ru^{III}	tiefschwarz	135–136	1,93 (294 °K)
Rh^{III}	dunkelbraun	141–142	diamagnetisch
Ir^{III}	braun	146–147	diamagnetisch
Pd^{II}	dunkelrot	137–138	diamagnetisch
Pt^{II}	orangerot	144–145	diamagnetisch

Bei allen diesen Komplexen handelt es sich um gut kristallisierende, z. T. tieffarbige Substanzen, die zu meist scharf und ohne Zersetzung schmelzen. In verschlossenen Röhrchen aufbewahrt sind sie oft monatelang haltbar.

Bis(diäthyl- und Bis(dipropyldithiophosphinato)zink(II) sind thermisch so beständig, daß sie selbst bei 250–300 °C ohne größere Zersetzung destilliert werden können.

Von Wasser werden Komplexe der Dithiophosphinsäuren nicht benetzt. Lediglich die Ni^{II} - und Co^{II} -Komplexe lösen sich allmählich. Von verdünnten, nicht oxidierenden Säuren werden sie selbst beim Erwärmen nicht verändert; in verdünnten Alkalien lösen sich die meisten hingegen bei kräftigem Schütteln auf. Aus diesen Lösungen lassen sich einige dieser Verbindungen, z. B. die Zink-, Cadmium- und Wismutkomplexe, durch Ansäuern wieder ausfällen.

Hervorzuheben ist die gute Löslichkeit der Dialkyldithiophosphinato-Komplexe in organischen Lösungs-

[17] W. Kuchen u. J. Metten, DBP 1166191 (8. Okt. 1964), Chemische Fabriken Kalk.

[18] W. Kuchen, A. Judat u. H. Hertel, unveröffentlicht.

mitteln, vor allem in aromatischen und chlorierten Kohlenwasserstoffen. Die Komplexe aromatischer Dithiophosphinsäuren hingegen sind im allgemeinen weniger gut löslich.

Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, daß die Zn^{II} -, Cd^{II} - und Hg^{II} -Komplexe einiger Dialkyldithiophosphinsäuren in diesen Lösungsmitteln konzentrationsabhängig assoziiert sind (vgl. Abschnitt 4.).

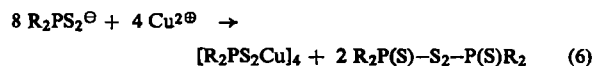
Noch ungeklärt ist die Natur der Tl^I -Verbindungen. Infolge ihrer spärlichen Löslichkeit können Molekulargewichtsbestimmungen nur in einem kleinen Konzentrationsbereich durchgeführt werden, lassen jedoch erkennen, daß $R_2P(S)STl$ ($R = C_2H_5, C_6H_5$) in Benzol und Chloroform schwach assoziiert sind^[19]. Eine Formulierung als Salz $Tl^+R_2P(S)S^-$ erscheint daher nicht angebracht, zumal sie sich darüberhinaus als Nichtelektrolyte in Dimethylformamid erweisen^[16].

Das ausgeprägt kovalente Verhalten sowie der Nichtelektrolytcharakter, der bei einer Reihe von Komplexen $[R_2P(X)Y]M$ festgestellt wurde, rechtfertigt ihre Formulierung als Chelatverbindungen (1). Aufgrund ihrer Stöchiometrie sowie ihrer Molekulargewichte läßt sich nur dann eine Formel mit der besonders charakteristischen Koordinationszahl des betreffenden Metalls aufstellen, wenn man annimmt, daß der Ligand zweizählig fungiert. Dieser charakteristische Koordinationszustand kann bei einigen Metallkomplexen aus magnetischen Messungen und den Elektronenspektren abgeleitet werden^[13].

Darüberhinaus ergeben sich aus den IR-Spektren Anhaltspunkte für eine koordinative Beanspruchung beider Donoratome und damit für die Chelatnatur der Liganden (vgl. Abschnitt 5.).

Bei der Reaktion einiger dieser Dithiophosphinato-Komplexe mit Lewis-Basen bilden sich unter Erhöhung der Koordinationszahl des Metalls Addukte. So entstehen z. B. aus dem tetraedrischen Bis(diäthylidithiophosphinato)kobalt(II) mit Pyridin bzw. gasförmigem Ammoniak die oktaedrischen Komplexe $[(C_2H_5)_2P(S)S]_2CoPy_2$ bzw. $[Co(NH_3)_6][[(C_2H_5)_2P(S)S]_2]$. Analoge Komplexe bildet das planare Bis(diäthylidithiophosphinato)nickel(II), das außerdem mit Thiophen noch Bis(diäthylidithiophosphinato)dithiophenonickel(II) gibt. Diese Addukte sind unbeständig und geben sehr leicht die angelagerten Liganden unter Rückbildung der Ausgangskomplexe wieder ab^[13].

Cu^I und Au^I bilden nach Gl. (1) mit Dithiophosphinat oligomere Komplexe $[R_2P(S)SM]_n$ ($n = 4$ oder 2). Diese werden auch mit Cu^{II} und Au^{III} erhalten. Die Reduktion der Metallionen zur Oxidationsstufe + 1 ist hierbei von einer Oxidation der Anionen $R_2P(S)S^-$ zu Bis(diorganothiophosphoryl)sulfanen $R_2P(S)-S_n-P(S)R_2$ ($n = 1, 2, 3$) begleitet^[20]. So entstehen z. B. nach Gl. (6) farblose, diamagnetische und



$R = C_2H_5$, Zers. ca. 290 °C

$R = C_3H_7$, Zers. ca. 240 °C

in organischen Lösungsmitteln nur spärlich lösliche Tetraakis[dialkyldithiophosphinatokupfer(I)]-Komplexe.

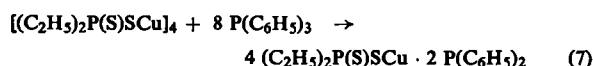
[19] W. Kuchen u. H. Mayatepek, unveröffentlicht.

[20] H. Mayatepek, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen, 1968; W. Kuchen u. H. Mayatepek, Chem. Ber. 101, 3454 (1968).

Der Assoziationsgrad wurde innerhalb des zur Untersuchung geeigneten Konzentrationsbereiches durch osmometrische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol und Chloroform ermittelt. Als Oxidationsprodukte wurden Bis(dialkyldithiophosphoryl)sulfane nachgewiesen. Von der entsprechenden Phenylverbindung, die sich bei ca. 275 °C zersetzt, konnte hingegen wegen ihrer geringen Löslichkeit noch nicht das Molekulargewicht ermittelt werden. – Es ist naheliegend, für die Tetrameren eine Struktur anzunehmen, die der des ebenfalls tetrameren $[(C_2H_5)_3AsCu]_4$ analog ist.

In dieser Verbindung sind vier Cu-Atome in Tetraederform angeordnet und ihrerseits tetraedisch von jeweils drei Jodatomen und einem Arsinmolekül umgeben. Die Halogenbrücken verbinden jeweils drei Cu-Atome miteinander^[21]. Im vorliegenden Fall träte dementsprechend jeweils eines der beiden Schwefelatome eines jeden Chelatliganden an die Stelle eines Jodatoms unter koordinativer Bindung an drei Cu-Atome, während das andere Schwefelatom den Platz des Arsinmoleküls einnähme.

Versuche, mit starken Lewis-Basen eine koordinative Absättigung und damit einen Abbau der Polymerenstruktur zu erreichen, führten bisher nur mit Triphenylphosphin zum Ziel. Hierbei entsteht nach



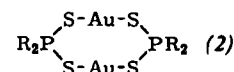
das Addukt Bis(triphenylphosphin)diäthylidithiophosphinatokupfer(I), $Fp = 184-186^\circ C$ (Zers.)^[20] (186 °C^[22]).

In Pyridin oder tertiären Aminen lösen sich die Tetrameren zwar in der Hitze auf, kristallisieren jedoch aus diesen Lösungen beim Abkühlen unverändert wieder aus. Im Verlauf von Tagen allerdings scheiden sich aus den farblosen Lösungen der tetrameren Komplexe in Pyridin bei Luft- und Feuchtigkeitzutritt allmählich tiefblaue Nadeln ab, die in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich sind. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $R_2P(S)S \cdot Cu(OH) \cdot Py_4$. ($R = C_2H_5$: $Fp = 223-225^\circ C$, $\mu_{eff} = 1,85$ B.M. (296 °K); $R = C_3H_7$: $Fp = 173-175^\circ C$; $R = C_6H_5$: $Fp = 220-221^\circ C$). Ihr IR-Spektrum zeigt in allen Fällen eine Absorption bei 3000–3500 cm^{-1} , wie sie bei Hydroxokomplexen des Kupfers beobachtet wird^[23, 24].

Bei der Reduktion von Au^{3+} durch Dithiophosphinat entsteht nach



Bis(diorganodithiophosphinato-gold(I)), für das eine Ringstruktur (2) mit Ligandenbrücken vorgeschlagen wird. (Das Molekulargewicht des Phenylkomplexes



$R = C_2H_5$: $Fp = 153^\circ C$; $R = C_3H_7$: $Fp = 175^\circ C$;

$R = C_6H_5$: Zers. ca. 297 °C, farblose Nadeln (aus Ligroin).

[21] A. F. Wells, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A 94, 447 (1936).

[22] F. Bonati, S. Cenini u. R. Ugo, J. organometallic Chem. 9, 395 (1967).

[23] B. William u. R. C. McWhinnie, J. chem. Soc. (London) 1964, 2959.

[24] E. Uhlig, B. Borek u. H. Glänzer, Z. anorg. allg. Chem. 348, 189 (1966).

konnte wegen dessen geringer Löslichkeit allerdings noch nicht mit hinreichender Sicherheit bestimmt werden.) Als Oxidationsprodukte wurden im Falle der Propyl- und Phenylverbindung gemäß Gl. (8) Bis-(diorganothiophosphoryl)disulfane $R_2P(S)S_2P(S)R_2$, bei der Äthylverbindung hingegen Bis(diäthylthiophosphoryl)monosulfan $(C_2H_5)_2P(S)-S-P(S)(C_2H_5)_2$ und Bis(diäthylthiophosphoryl)trisulfan $(C_2H_5)_2P(S)-S_3-P(S)(C_2H_5)_2$ – vermutlich die Dismutationsprodukte primär entstandenen Disulfans – isoliert^[20].

Die Ionen $R_2P(S)S^\ominus$ erweisen sich somit einmal mehr als stark reduzierende Liganden, die offensichtlich sehr wenig zur Stabilisierung höherer Oxidationsstufen des Metalls in Komplexen des Typs $[R_2P(S)S]_nM$ befähigt sind, denn auch $[(C_2H_5)_2P(S)S]_3Co$ zersetzt sich schnell u.a. zum Trisulfan $(C_2H_5)_2P(S)-S_3-P(S)(C_2H_5)_2$ und dem entsprechenden Co^{II} -Komplex, und $[(C_2H_5)_2P(S)S]_3Fe$ ist ebenfalls nicht beständig^[13]. Gegenüber Lewis-Basen verhalten sich die dimeren Gold(I)-Komplexe ähnlich wie die tetrameren Cu^I -Komplexe: Während sie nämlich aus ihren Lösungen in Pyridin unverändert auskristallisieren, erhält man mit Triphenylphosphin z.B. das Bis[triphenylphosphin]-dipropyldithiophosphinatogold(I) $(C_3H_7)_2P(S)SAu \cdot 2P(C_6H_5)_3$, $Fp = 101^\circ C$ ^[20].

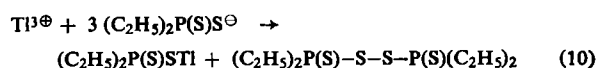
Bei der Umsetzung von Ag^I -Ionen mit Dithiophosphinat entstehen Komplexe der Zusammensetzung R_2PS_2Ag ($R = C_2H_5$ ^[4]; Zers. ca. $262^\circ C$; $R = C_3H_7$; Zers. $285-287^\circ C$; $R = C_4H_9$; Zers. ca. $122^\circ C$), die in organischen Lösungsmitteln kaum löslich sind, aus viel heißem Toluol oder Chloroform jedoch als farblose verfilzte Nadeln ausfallen und sich bereits nach einigen Stunden im Tageslicht dunkel verfärben. Infolge der nur sehr geringen Löslichkeit dieser Verbindungen konnten Molekulargewichtsbestimmungen bisher nicht durchgeführt werden. Höchstwahrscheinlich handelt es sich jedoch auch bei diesen Substanzen um Oligomere und Polymere, in denen das Metall entweder linear oder tetraedrisch durch Schwefel koordiniert ist. Im ersten Falle wäre eine Kettenstruktur mit Ligandenbrücken $[...Ag-S-PR_2-S-]_n$, im zweiten eine den Verbindungen $[(CH_3)_3AsMJ]_4$ ($M = Cu^I$, Ag^I ^[21]) analoge Struktur zu erwarten. Röntgenographische Untersuchungen zeigten, daß $[R_2P(S)SCu]_4$ und $[R_2P(S)SAg]_n$ nicht isomorph sind^[20].

Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Organometalldithiophosphinate erhält man bei der Umsetzung von Dimethyldithiophosphinsäure mit Trimethylverbindungen des Aluminiums, Galliums und Indiums nach



Diese Verbindungen sind monomer in Benzol und koordinativ abgesättigt^[25], denn sie reagieren nicht mit Triäthylamin.

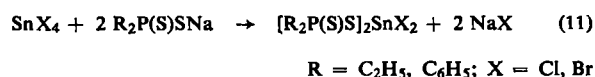
Während $Tl(NO_3)_3$ durch Diäthylthiophosphinat nach



[25] G. E. Coates u. R. N. Mukherjee, J. chem. Soc. (London) 1964, 1295.

zu Thallium(I) reduziert wird^[20], entstehen unter analogen Bedingungen aus Diorganothallium(III)-halogeniden R_2TlX die Verbindungen $R_2P(S)STlR'$ ($R' = CH_3$, C_6H_5 ; $R = C_2H_5$, C_6H_5 ^[22]).

Bei der Umsetzung von Zinn(IV)-halogeniden mit Natriumdithiophosphinat bildet sich nach

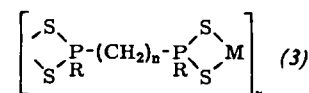


Dihalogen-bis(dithiophosphinato)zinn(IV)^[12, 22]. Analog entstehen aus Diorganozinhalogeniden R'_2SnX_2 die entsprechenden Diorgano-bis(dithiophosphinato)-zinn(IV)-Komplexe $[R_2P(S)S]_2SnR'_2$ ^[12, 22] ($R' = CH_3$, C_2H_5 , C_4H_9 , C_6H_5 ; $R = C_2H_5$, C_6H_5)^[22].

Die Verbindungen $[R_2P(S)S]_2SnR'_2$ sind in organischen Lösungsmitteln löslich, und zwar als Monomere in Benzol oder Chloroform. Ihre stöchiometrische Zusammensetzung läßt darauf schließen, daß auch in ihnen der Dithiophosphinatoest als zweizähliger Ligand wirksam ist, da nur unter dieser Voraussetzung das Zinn in den monomeren Komplexen die Koordinationszahl sechs erreicht. Dies gilt auch für die Dihalogenverbindungen $[R_2P(S)S]_2SnX_2$, die Nichtelektrolyte in Dimethylformamid und Nitrobenzol sind.

Ein Befund, nach dem das Bis(diäthylthiophosphinato)dichlorozinn(IV) $[(C_2H_5)_2P(S)S]_2SnCl_2$ assoziiert sein soll^[22], konnte nicht bestätigt werden. In Übereinstimmung mit früheren kryoskopischen Resultaten^[12] ergaben osmotrische Messungen in Chloroform ($37^\circ C$) und in Benzol ($60^\circ C$) die Werte 504 ± 6 bzw. 509 ± 11 (Mittelwerte aus je sieben Bestimmungen im Konzentrationsbereich 2,858–8,446 g/l bzw. 2,238–6,038 g/l), gegenüber dem für das Monomere berechneten Molekulargewichtswert von 496,1. Die Messungen wurden an zwei Präparaten vorgenommen, die unter genauer Beachtung der in^[12] angegebenen Vorschrift hergestellt worden waren und die nach wiederholter Kristallisation aus wasserfreiem Toluol bei $171-172^\circ C$ (Zers.) schmolzen^[19].

Schließlich sei noch erwähnt, daß auch Komplexe des Typs (3) beschrieben worden sind, die wegen ihrer



$M = Ni, Co; R = C_6H_5, Cyclohexyl; n = 4, 5$

Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln als Polymere formuliert wurden^[26, 27].

2.3. Dipolmomente

Chelatkomplexe haben häufig beträchtliche Dipolmomente, obwohl bei ihnen nach Art und sterischer Anordnung der Liganden kein Gesamtmoment auftreten sollte.

Diese Erscheinung, die besonders eingehend an 2,4-Pentandionato-metall-Komplexen (Metallacetylacetonaten) untersucht wurde, wird auf eine anomal hohe Atompolarisation

[26] K. Issleib u. G. Döll, Chem. Ber. 94, 2664 (1961).

[27] K. Issleib u. G. Döll, Z. anorg. allg. Chem. 324, 259 (1963).

zurückgeführt [28, 29]. Sie ist vermutlich eine Folge von Knickschwingungen, zu denen die Chelatringe durch das elektrische Wechselfeld angeregt werden, so daß es zu einer Deformation der bei Abwesenheit des Feldes unpolaren Moleküle kommt [30].

Tabelle 2 zeigt, daß auch für Dithiophosphinato-Komplexe Dipolmomente von ca. 1,3–2,6 D gefunden werden [12]. Wahrscheinlich liegt bei ihnen jedoch eben-

2.4. Analytische Verwendbarkeit [32]

Die Eignung des Komplexbildners Natriumdiäthylthiophosphinat für die Lösungsmittelextraktion sowie die photometrische Bestimmung von Metallen als Diäthylthiophosphinato-Komplexe wurden an einigen Beispielen untersucht.

Tabelle 2. Dipolmomente von Dithiophosphinato-Komplexen (in Benzol, 20 °C).

μ^* ermittelt aus Dielektrizitätskonstante und Brechungsindex,

μ^{**} (ohne Berücksichtigung der Atompolarisation) aus Dielektrizitätskonstante, Brechungsindex und Dichte.

P = Polarisation, P_E = Elektronenpolarisation, P_{At} = Atompolarisation.

$[(C_2H_5)_2P(S)S]_nM$ M	μ^* (D)	μ^{**} (D)	P (cm ³)	P_E (cm ³)	$\frac{P_{At}}{P_E}$ (%) $\frac{P_{At}}{P_E} = 100\%$	μ 70 % (D)
Pb ^{II}	1,94	1,97	193	112	72	
Zn ^{II}	1,37	1,37	137	98	40	
Ni ^{II}	1,49 [a]	1,49	146	99	47	
Co ^{II}	1,43					
Bi ^{III}	2,52	2,47	318	191	66	
Cr ^{III}	1,38	1,43	184	142	30	
$[(C_2H_5)_2P(S)S]_2SnX_2$ X						
Cl	7,71	7,62	1331	125	70	7,3
C ₆ H ₅	3,32					
C ₄ H ₉	3,22					

[a] 1,66 D (Benzol, 20 °C) [31].

sowenig ein permanentes Dipolmoment vor wie dies nachweislich bei Pentandionato-Komplexen der Fall ist. Bei Abwesenheit einer Orientierungspolarisation P_{Or} ergibt sich nach

$$P = P_{Or} + P_{At} + P_E \quad (12)$$

die Atompolarisation P_{At} zu $P - P_E$. Aus Tabelle 2 geht hervor, daß demnach bei den Dithiophosphinato-Komplexen Atompolarisationen resultieren, die wie bei den Pentandionato-Verbindungen 30–70 % der gemessenen Elektronenpolarisation P_E betragen.

Für die Verbindungen $[(C_2H_5)_2P(S)S]_2SnX_2$ (X = Cl, C₆H₅, C₄H₉) wurden Dipolmomente (Tabelle 2) gefunden, deren Werte auf eine *cis*-Konfiguration der Substituenten in den oktaedrischen Komplexen schließen lassen. Selbst unter Berücksichtigung einer Atompolarisation in Höhe von 70 % der Elektronenpolarisation für den Dichlorokomplex nach

$$P_{Or} = P - P_E - P_{At} = 1118,5 \text{ cm}^3 \quad (13)$$

resultiert noch ein Moment von 7,3 D, ein Wert, wie man ihn in dieser Größenordnung für die *cis*-Form erwarten sollte. Obwohl analoge Berechnungen für die beiden Diorganoverbindungen nicht durchgeführt wurden, ist es naheliegend anzunehmen, daß es sich auch bei diesen beiden Komplexen, in Analogie zu den Dichloroverbindungen und im Einklang mit den für sie ermittelten beträchtlichen Dipolmomenten, um die *cis*-Form handelt [12].

[28] J. W. Smith u. W. R. Angus, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 137, 372 (1932).

[29] A. E. Flinn, G. C. Hampson u. L. E. Sutton, J. chem. Soc. (London) 1938, 1254.

[30] I. E. Coop u. L. E. Sutton, J. chem. Soc. (London) 1938, 1269.

[31] L. Malatesta, Gazz. chim. ital. 76, 182 (1946).

Beispielsweise sind Cd^{II} und Hg^{II} aus neutralen oder schwach sauren Lösungen ($p_H = 6-7$), Pb^{II} und Bi^{III} außerdem noch aus sehr stark sauren Lösungen in Form ihrer Diäthylthiophosphinato-Komplexe mit Tetrachlorkohlenstoff quantitativ extrahierbar und anschließend photometrisch bestimmbar. Ni^{II}, Co^{II}, Cr^{III}, Zn^{II} sowie Mg^{II} und andere Metalle lassen sich hingegen nicht oder nur sehr unvollständig aus der wäßrigen Phase extrahieren. Aufgrund dieses unterschiedlichen Verhaltens konnten z. B. die Komponenten in den Systemen Bi^{III}/Mg^{II}, Pb^{II}/Zn^{II}, Bi^{III}/Ni^{II} sowie Bi^{III}/Zn^{II} getrennt und quantitativ bestimmt werden. Hinsichtlich ihrer Eignung in der analytischen Praxis dürften die Alkalidithiophosphinate gegenüber den Dithiophosphaten und Carbaminaten den Vorteil einer größeren Beständigkeit in stark sauren, nicht oxidierenden Medien haben. Natriumdiäthylthiophosphinat bleibt selbst in 15 N H₂SO₄ wochenlang praktisch unverändert. Bei Anwesenheit von Nitrat tritt jedoch, je nach Acidität und Nitratgehalt der Lösung, bereits nach wenigen Stunden eine merkliche Zersetzung ein.

2.5. Technische Verwendung

In mehreren Patentschriften werden Vorschläge für eine technische Verwendung von Dithiophosphinato-Komplexen gemacht, die sich als Vulkanisationsbeschleuniger [17], Mineralöladitive [8, 9, 14, 15, 17, 33], Stabilisatoren für Formmassen aus Polyolefinen [11] sowie wegen ihrer hervorragenden Farb- und Lichtechtheit als färbender Zusatz zu Kunststoffen eignen [34].

[32] H. Meyer, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen, 1964.

[33] J. O. Smith u. J. F. Kung, US-Pat. 2929 828 (22. März 1960), Esso Research & Engineering Corp.

[34] H. Jenkner, DBP 1242857 (14. Dez. 1967), Chemische Fabriken Kalk.

3. Komplexe weiterer Thio- und Selenophosphinsäuren

Im Gegensatz zu den Metallkomplexen der Dithiophosphinsäuren findet man über entsprechende Verbindungen der übrigen Thio- und Selenophosphinsäuren nur wenige Angaben, und diese betreffen hauptsächlich die Komplexe der Diäthylverbindungen. Die in Tabelle 4 aufgeführten Komplexe wurden analog Gl. (1) und/oder Gl. (2) dargestellt. Die hierbei verwendeten Komplexbildner sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

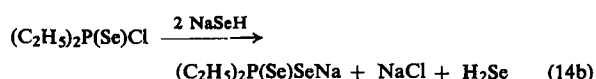
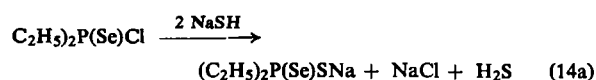
Tabelle 3. Komplexbildner des Typs $(C_2H_5)_2P(X)YNa \cdot n H_2O$.

	Fp (°C)	Lit.
$(C_2H_5)_2P(S)ONa \cdot 3 H_2O$	58–59	[35]
$(C_2H_5)_2P(Se)ONa \cdot 4 H_2O$	50	[36]
$(C_2H_5)_2P(Se)SNa \cdot 2 H_2O$	124–125	[37a, 37b]
$(C_2H_5)_2P(Se)SeNa \cdot 2 H_2O$	129–130	[37b, 37c]

Tabelle 4. Komplexe des Typs $[(C_2H_5)_2P(X)Y]_n M$.

Ligand	M	Farbe	Fp (°C)	Lit.
Diäthylthiophosphinato $(C_2H_5)_2P(S)O^-$	Co ^{II}	tiefblau	186–188	[35]
	Zn ^{II}	farblos	186–188	[35]
	Cd ^{II}	farblos	119–122	[35]
	Pb ^{II}	farblos	99–102	[35]
	In ^{III}	farblos	133	[35]
Diäthylselenophosphinato $(C_2H_5)_2P(Se)O^-$	Co ^{II}	blau	157–158	[36]
	Zn ^{II}	farblos	201–203	[36]
	Cd ^{II}	farblos	99–100	[36]
Diäthylselenothiophosphinato $(C_2H_5)_2P(Se)S^-$	Zn ^{II}	farblos	157	[37a]
	Cd ^{II}	farblos	160	[37a]
	Ni ^{II}	olivgrün	142 (Zers.)	[37a]
	Pd ^{II}	dunkelrot	166–167	[38]
	Pb ^{II}	grünlichgelb	132	[37a]
	Tl ^I	farblos	139–140	[38]
	Bi ^{III}	orangerot	94	[37a]
	Rh ^{III}	rotbraun	166–168	[39]
Diäthyldiselenophosphinato $(C_2H_5)_2P(Se)Se^-$	Zn ^{II}	farblos	149–151	[37c]
	Cd ^{II}	farblos	158	[37c]
	Ni ^{II}	schwarzgrün	135	[38]
	Pd ^{II}	dunkelrot	196–197	[37c]
	Pb ^{II}	gelb	157–158	[37c]
	Tl ^I	zartgelb	129	[37c]
	Rh ^{III}	braunrot	188–189	[39]
	In ^{III}	gelb	146	[37c]
	Bi ^{III}	zinnberrot	132	[37c]

Diese Natriumsalze (Tabelle 3) entstehen durch Neutralisation der entsprechenden Säuren oder nach Gl. (14) in Form gut kristallisierender, farbloser Hy-



[35] a) W. Kuchen u. H. Hertel, Angew. Chem. 79, 148 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 175 (1967); b) Chem. Ber. 101, 1991 (1968).

[36] W. Kuchen, K. Schelhas u. K. Koch, unveröffentlicht.

[37] a) W. Kuchen u. B. Knop, Angew. Chem. 76, 496 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 507 (1964); b) Chem. Ber. 99, 1663 (1966); c) Angew. Chem. 77, 259 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 244 (1965).

[38] B. Knop, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1965.

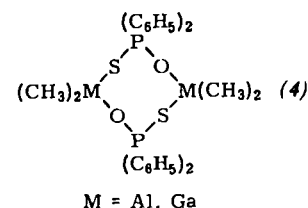
[39] W. Kuchen u. B. Knop, unveröffentlicht.

drate. Die selenhaltigen Komplexbildner sind relativ unbeständig und zersetzen sich nach einiger Zeit unter Abscheidung von elementarem Selen.

Alle diese Verbindungen sind leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Die Diäthylthiophosphinato-komplexe, ausgenommen die In^{III}-Verbindung, sind in Lösung konzentrationsabhängig assoziiert (vgl. Abschnitt 4.). Gleiches Verhalten findet man, allerdings sehr viel weniger stark ausgeprägt, bei den Zn^{II}- und Cd^{II}-Komplexen der Säuren $(C_2H_5)_2P(S)SeH$ und $(C_2H_5)_2P(Se)SeH$. Die selenhaltigen Komplexe zersetzen sich, besonders im Tageslicht, je nach Art des Metalls unter Dunkelfärbung nach Tagen oder Wochen. Thermisch sind sie insgesamt weniger stabil als die entsprechenden Dithiokomplexe; ihre Schmelzen zersetzen sich nach wesentlich kürzerer Zeit und bei tieferen Temperaturen unter Abscheidung von Metallsulfid und/oder -selenid.

Die unbeständigsten Glieder dieser Reihe sind zweifellos die Komplexe der Selenophosphinsäure $(C_2H_5)_2P(Se)OH$, von denen bisher nur wenige in wohldefinierter Form erhalten werden konnten. So wandelt sich z.B. der blaue Co^{II}-Komplex bereits beim Erwärmen in Benzol in eine grüne, noch nicht näher untersuchte Substanz um. Beim Versuch, entsprechende Komplexe z.B. des Ni^{II}, des Bi^{III} und der Platinmetalle herzustellen, wurden selbst unter schonendsten Bedingungen stets nur dunkle, uneinheitliche Zersetzungsprodukte erhalten [36].

Die Umsetzung von Diphenylthiophosphinsäure $(C_6H_5)_2P(S)OH$ mit Trimethylmetallverbindungen in Analogie zu Gl. (9) führt zu dimeren Dimethylmetall-diphenylthiophosphinato-Komplexen (4) [25].



Auch basische Dialkylthiophosphinatozink(II)-Komplexe der Formel $Zn_4O[R_2P(S)O]_6$ ($R = C_2H_5$, Fp = 273 °C; $R = C_4H_9$) sind inzwischen bekannt geworden [40]. Sie entstehen bei der Einwirkung der freien Säuren auf Zinkcarbonat, einer Reaktion, die, wie oben erwähnt, auch zu Bis(diäthylthiophosphinato)-zink(II) (Fp = 186–188 °C) führt [35]. Dieser unterschiedliche Reaktionsverlauf wird offensichtlich durch nur geringfügige Unterschiede in den Reaktionsbedingungen verursacht.

Beide Substanzen unterscheiden sich in ihren Schmelzpunkten und in ihrer analytischen Zusammensetzung. Darüberhinaus zeigt die basische Verbindung nach osmotrischen Molekulargewichtsbestimmungen (Benzol, 37 °C) im Konzentrationsbereich von 8 g/l bis 20 g/l Molekulargewichtswerte, die der Formel $Zn_4O[(C_2H_5)_2P(S)O]_6$ (1100,4) entsprechen. Unter gleichen Bedingungen wird für Bis(diäthylthiophosphinato)zink(II) hingegen eine konzentrationsabhängige Assoziation mit Molekulargewichten von ca. 4000–6500 gefunden (vgl. Abschnitt 4.).

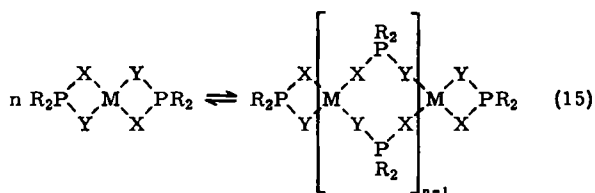
Nach röntgenographischen Untersuchungen gehören die basischen Verbindungen zur Klasse der tetranukle-

[40] S. Meriani, G. Nardin u. A. Ripamonti, Inorg. Chem. 6, 1931 (1967).

aren Komplexe mit einem vierfach koordinierten zentralen Sauerstoffatom und Ligandenbrücken zwischen den Zinkatomen^[40], einer Struktur, wie sie u. a. beim $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ ^[41] und $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ ^[42] beobachtet wurde.

4. Assoziation der Phosphinato-Komplexe^[35]

Eine Reihe von Thiophosphin- und Selenophosphinsäuren, vor allem ihre Zink(II)- und Cadmium(II)-Komplexe, sind in Benzol oder Chloroform konzentrationsabhängig assoziiert. Diese Erscheinung, die zuerst bei den Dithiophosphinato-Komplexen beobachtet wurde^[5, 10] und die nach Gl. (15) über Liganden-



brücken erfolgen soll, findet sich am ausgeprägtesten bei den Thiophosphinato-Komplexen $[\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{O}]_n\text{M}$. Ligandenbrücken dieses Typs wurden inzwischen auch bei Komplexen einiger Phosphinsäuren $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ postuliert oder nachgewiesen^[43].

Abbildung 1 zeigt am Beispiel einiger Thiophosphinato-Komplexe, daß der oktaedrische In^{III} -Komplex in Benzol innerhalb eines weiten Konzentrationsbereiches monomer vorliegt, während die tetraedrischen Komplexe unterschiedlich stark assoziiert sind.

Während diese Verbindungen demnach in sehr verdünnten Lösungen offensichtlich als Monomere vorliegen, nähert sich ihr Assoziationsgrad mit steigender

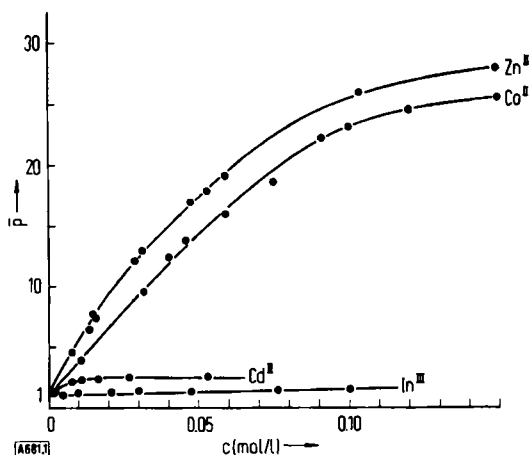


Abb. 1. Osmometrisch ermittelte mittlere Assoziationsgrade, \bar{P} , von Komplexen $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{O}]_n\text{M}$ (Benzol, 37 °C).

[41] L. Pauling u. J. Sherman, Proc. nat. Acad. Sci. USA 20, 340 (1934).

[42] H. Koyama u. Y. Saito, Bull. chem. Soc. Japan 27, 112 (1954).

[43] Vgl. hierzu B. P. Block, J. Simkin u. L. Ocone, J. Amer. chem. Soc. 84, 1749 (1962); G. E. Coates u. D. S. Golightly, J. chem. Soc. (London) 1962, 2523; C. E. Wilkes u. R. A. Jacobsen, Inorg. Chem. 4, 99 (1965); F. Giordano, L. Randaccio u. A. Ripamonti, Chem. Commun. 1967, 19; 1967, 1239.

Konzentration einem Grenzwert, der vom Zentralatom und darüberhinaus auch vom Lösungsmittel abhängt, denn er nimmt in der Reihenfolge Tetrachlorkohlenstoff > Benzol > Chloroform ab^[35a]. Hingegen konnte eine Temperaturabhängigkeit der Assoziationsgleichgewichte zwischen 37 und 60 °C nicht festgestellt werden.

Augenfällig ist die hohe Viskosität der Lösungen von Bis(diäthylthiophosphinato)kobalt(II) und -zink(II), die bereits bei geringer Konzentration hohe Zahlenmittelmolekulargewichte haben (s. Abb. 1).

Viskosimetrische Messungen in Benzol ergeben für beide Komplexe einen sehr starken Anstieg der reduzierten spezifischen Viskosität η_{sp}/c mit steigender Konzentration. Aus diesem Befund, der in Abbildung 2 für die Co^{II} -Verbindung dargestellt ist, wurde ebenfalls auf eine konzentrationsabhängige Zunahme der Assoziation geschlossen^[35b].

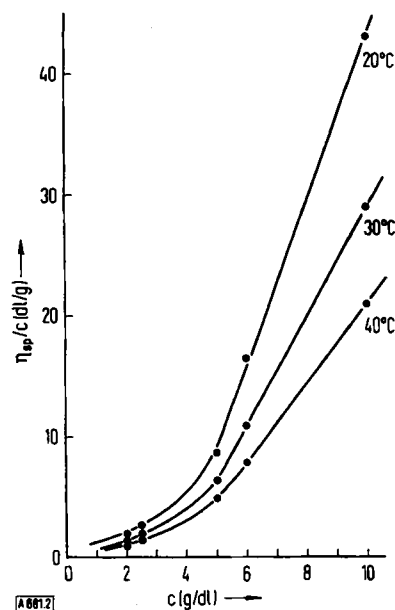
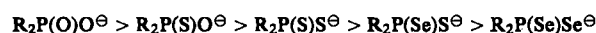


Abb. 2. Reduzierte spezifische Viskosität als Funktion der Konzentration für $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{O}]_2\text{Co}$ in Benzol bei verschiedenen Temperaturen.

Untersuchungen des Fließverhaltens der benzolischen Lösungen von Bis(diäthylthiophosphinato)kobalt(II) und -zink(II) zeigen im untersuchten Scherbereich von 20–2500 sec^{-1} (20 °C) keinerlei Abhängigkeit der Viskosität vom Schergefälle und demnach keine Strukturviskosität. Dieses Verhalten spricht ebenso wie die offensichtlich geringe Temperaturabhängigkeit der Zahlenmittelmolekulargewichte für feste Bindungen in den Assoziaten, wie sie beim Vorliegen der postulierten Ligandenbrücken zu erwarten sind.

Weiterhin ist die Art der Donoratome für die Assoziation von Bedeutung. Vergleichsmessungen an Co^{II} - und Cd^{II} -Komplexen verschiedener Phosphinsäuren zeigen, daß sie in der Reihenfolge



abnimmt.

Die Abhängigkeit des Assoziationsgrades von der Größe des Donoratoms sowie von Radius und Hybri-

disierungszustand des Metalls (vgl. Abb. 1) läßt vermuten, daß die Assoziation vornehmlich aus sterischen Gründen erfolgt, indem viergliedrige Chelatringe durch spannungsärmere Ligandenbrücken ersetzt werden; aus Modellbetrachtungen ergibt sich, daß die Spannung im viergliedrigen Ring $\begin{array}{c} \text{X} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{P} \quad \text{Y} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{M} \end{array}$ mit abnehmendem Radius von Zentral- und Donoratom zunimmt, während in den oktaedrischen Komplexen infolge des kleineren Bindungswinkels am Metall die Bildung des viergliedrigen Rings erleichtert ist.

Daß bei der Assoziation nicht etwa eine höhere Koordinationszahl des Metalls angestrebt wird, läßt sich am Beispiel des Co^{II} -Komplexes zeigen: Aus spektroskopischen Messungen geht nämlich hervor, daß Co^{II} auch in den Assoziaten tetraedrisch koordiniert ist, ein Koordinationszustand, der nach magnetischen Messungen auch in der kristallinen Substanz vorliegt [35].

Für eine befriedigende Erklärung dieser Assoziationserscheinungen wird man jedoch neben sterischen sicherlich auch noch andere Faktoren in Betracht ziehen müssen. So spricht nämlich die zwischen 37 und 60 °C allenfalls geringfügige Temperaturabhängigkeit der Assoziationsgleichgewichte nicht für energetisch wesentlich günstigere Metall-Ligand-Bindungen in den Assoziaten. Sie läßt hingegen eher vermuten, daß bei der Assoziation Entropieeffekte maßgeblich beteiligt sind. Daß hierbei die Solvation eine erhebliche Rolle spielt, ergibt sich aus dem Einfluß des Lösungsmittels auf den Assoziationsgrad.

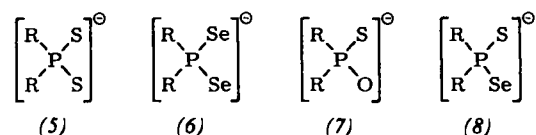
5. IR-[44] und Elektronenspektren[45]

Eingehendere IR-spektroskopische Studien, insbesondere Normalkoordinatenanalysen an den Metallkomplexen der Thio- und Selenophosphinsäuren, liegen noch nicht vor. Hingegen untersuchten *Coates* und *Mukherjee* [25] die IR-Spektren der dimeren Orga-

nometallphosphinato-Komplexe $[\text{R}_2\text{P}(\text{X})\text{YM}(\text{CH}_3)_2]_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$; $\text{X}, \text{Y} = \text{O}, \text{S}$) und trafen hierbei u.a. Zuordnungen für die P-X- und P-Y-Valenzschwingungen.

Aus zahlreichen Untersuchungen [46] geht hervor, daß in den P(S)- und P(Se)-Bindungen allenfalls ein geringfügiger π -Bindungsanteil vorliegt. Daher wird die in dieser Arbeit benutzte Formulierung dieser Bindungen gemäß $\text{P}-\ddot{\text{S}}:$ bzw. $\text{P}-\ddot{\text{Se}}:$ den tatsächlichen Verhältnissen sicherlich eher entsprechen als eine Formulierung mit klassischer Doppelbindung.

Unabhängig vom Bindungsgrad dürfte jedoch in den Anionen $\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{S}^\ominus$ (5) und $\text{R}_2\text{P}(\text{Se})\text{Se}^\ominus$ (6) eine vollständige Mesomerie und damit jeweils nur eine Art



von Phosphor-Chalkogen-Bindungen vorliegen, wie dies nach röntgenographischen Untersuchungen auch beim analogen $[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{S}]^\ominus \text{K}^\oplus$ [47] der Fall zu sein scheint. Für das Gerüst der Anionen (5) und (6) ergäbe sich demnach eine C_{2v} -Symmetrie. In ihren IR-Spektren sind daher zwei Absorptionen zu erwarten, die einer asymmetrischen (ν_1) und symmetrischen (ν_2) Valenzschwingung der Phosphor-Chalkogen-Bindung zugeordnet werden können. Bei den Anionen $\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{O}^\ominus$ (7) und $\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{Se}^\ominus$ (8) sowie den Estern $\text{R}_2\text{P}(\text{X})\text{Y}-\text{R}$ (C_s -Symmetrie) entsprechen ν_1 und ν_2 den verschiedenartigen Phosphor-Chalkogen-Bindungen.

Wie Tabelle 5 zeigt, finden sich auch in den Metallkomplexen zwei charakteristische Absorptionsfrequenzen, die ebenfalls den oben erwähnten Schwingungsformen zugeordnet und mit ν_1 bzw. ν_2 bezeichnet werden. Sie sind in vielen Fällen dublettisiert, und zwar unterschiedlich stark (bis zu 20 cm^{-1}). Möglicherweise wird diese Erscheinung durch Überlagerung der Phos-

Tabelle 5. Valenzschwingungsfrequenzen ν_1 und ν_2 (cm^{-1}) (Mittelwerte bei Dublettierung) von Phosphor-Chalkogen-Bindungen in Verbindungen der Thio- und Selenophosphinsäuren. $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ (aufgenommen als KBr-Preßlinge).

X	Y	$[\text{R}_2\text{P}(\text{X})\text{Y}]_n\text{M}$			$[\text{R}_2\text{P}(\text{X})\text{Y}]\text{Na} \cdot n \text{H}_2\text{O}$			$\text{R}_2\text{P}(\text{X})\text{Y}-\text{R}'$			Zuordnung	
		ν_1	ν_2	$\nu_1-\nu_2$	ν_1	ν_2	$\nu_1-\nu_2$	ν_1	ν_2	$\nu_1-\nu_2$	ν_1	ν_2
S	O	1060–1140	548–558	ca. 450	1050 br	563	490	1095 [a]	564	531	PO	PS
O	S							1175 [a]	517	658	PO	PS
S	S	556–591	476–497	79–107	594	514	80	588 [b]	472	116	PS	PS
S	Se	540–560	440–454	95–115	577	496	81	583 [c]	439	144	PS	PSe
Se	Se	475–492	449–458	26–35	525	498	27	500 [c]	474	26	PSe	PSe

[a] $\text{R}' = \text{CH}_3$; [b] $\text{R}' = \text{C}_3\text{H}_7$; [c] $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$.

[44] W. Kuchen u. G. Hägele, unveröffentlicht.

[45] W. Kuchen u. H. Hertel, unveröffentlicht.

[46] Vgl. H. Siebert, Z. anorg. allg. Chem. 275, 210 (1954); I. R. van Wazer, J. Amer. chem. Soc. 78, 5709 (1956); L. C. Chernik, I. B. Pedley u. H. A. Skinner, J. chem. Soc. (London) 1957, 1851; J. Goubeau, Angew. Chem. 69, 77 (1957); J. Goubeau u. W. Sawodny, 78, 565 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 567 (1966); I. R. van Wazer, C. F. Callis, I. N. Shoolery u. R. C. Jones, J. Amer. chem. Soc. 78, 5715 (1956); E. Fluck: Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der anorganischen Chemie. Springer-Verlag, Berlin 1963, S. 268 ff.; R. F. Hudson: Structure and Mechanism in Organophosphorus Chemistry. Academic Press, London 1965.

phor- oder der Metall-Chalkogen-Valenzschwingung [48], durch das Auftreten synchroner und asynchroner Schwingungen oder durch eine Rotationsisomerie [49] hervorgerufen. Außerdem ist ν_{PX} in den

[47] Ph. Coppens, C. H. Mac Gillavry, S. G. Hovenkamp u. H. Douwes, Acta crystallogr. 15, 765 (1962).

[48] K. Nakamoto, J. Fujita, R. A. Condrate u. Y. Morimoto, J. chem. Physics 39, 432 (1963).

[49] E. Steger u. M. Kuntze, Spectrochim. Acta A 23, 2189 (1967); W. W. Muelder, ibid. 22, 1563 (1966); A. H. Cowley u. W. D. Whlte, ibid. 22, 1431 (1966).

Komplexen im allgemeinen kleiner, ν_{PY} hingegen größer als in den Estern, ein Befund, der als ein Hinweis auf die koordinative Beanspruchung von X und damit auf die Chelatnatur des Liganden angesehen werden kann.

Im Falle der Diäthylthiophosphinat-Komplexe ergibt sich ein Anstieg von ν_1 in der Reihenfolge Co^{II} , Hg^{II} , Bi^{III} , Sb^{III} , Pd^{II} , Pt^{II} , Ir^{III} , Rh^{III} , Ni^{II} , Pb^{II} , Tl^{I} , In^{III} , Cu^{I} , Cd^{II} , Zn^{II} , Cr^{III} .

Allerdings können aus dieser Sequenz nicht ohne weiteres Rückschlüsse auf den Bindungsgrad der PS- und damit auch der MS-Bindung in diesen Verbindungen gezogen werden, da die Absorptionsfrequenz der PS-Bindung in komplexer Weise von Massen, Kraftkonstanten, Bindungsabständen und -winkeln sowie der Symmetrie des Gesamtmoleküls abhängen wird, wie dies für die C=S-Absorptionsfrequenz bei Metaldithiocarbaminaten diskutiert wurde^[48]. Bemerkenswert ist, daß die Differenzen $\nu_1 - \nu_2$ für die Dithio-Komplexe zwischen den entsprechenden Werten des Propylesters und des Natriumsalzes liegen, für die ja jeweils zwei verschiedenartige bzw. zwei äquivalente PS-Bindungen anzunehmen sind. Dieser Befund ließe sich z. B. durch die Annahme erklären, daß auch in den Chelatkomplexen nichtäquivalente neben äquivalenten PS-Bindungen vorliegen, die sich, als Folge der koordinativen Beanspruchung der Donoratome, lediglich in den Bindungsgraden von ihren Analoga in den Estern und im Natriumsalz unterscheiden.

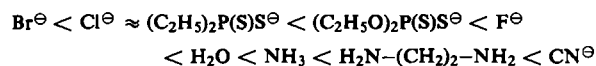
Die Elektronenspektren einiger Diäthylthiophosphinato-Komplexe $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{S}]_n\text{M}$ stimmen nach Lage und Intensität der Banden weitgehend mit denen der analogen Diäthylthiophosphato-Verbindungen $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{S}]_n\text{M}$ überein, in denen die Zentralatome ebenfalls tetraedrisch, planar oder oktaedrisch von vier bzw. sechs Schwefelatomen umgeben sind^[50a]. Die Ligandenfeldparameter des Ions $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{S}^\ominus$

wurden aus Spektren der oktaedrischen Komplexe $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{S}]_n\text{M}$ [$\text{M} = \text{Cr}^{\text{III}}$, Rh^{III} , Ir^{III}] nach Jørgensen^[50b, 50c] abgeleitet, und zwar unter Benützung von Zuordnungen, wie sie im Falle der entsprechenden Dithiophosphatokomplexe^[50a] getroffen worden waren (s. Tabelle 6).

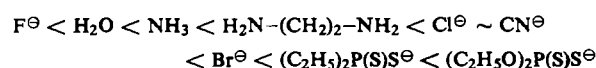
Tabelle 6. Ligandenfeldaufspaltungs- und Racahparameter Δ bzw. B' sowie nephelauxetischer Quotient $\beta = B'/B^\circ$ oktaedrischer Diäthylthiophosphinato-Komplexe $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{S}]_n\text{M}$.

M	Δ (cm^{-1})	B' (cm^{-1})	B° (cm^{-1}) β
Cr^{III}	13 400	447	918 [50b] 0,49
Rh^{III}	20 450	211	720 [50b] 0,29
Ir^{III}	24 740	161	660 [50b] 0,24

Hieraus resultiert für den Liganden $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{S}^\ominus$ eine relativ geringe Ligandenfeldstärke und ein beträchtlicher nephelauxetischer Effekt. In der spektrochemischen Serie ist er demnach in unmittelbarer Nähe des Chloridions und noch vor dem analogen Diäthylthiophosphation gemäß



einzuordnen, während er in der nephelauxetischen Reihe folgende Position einnimmt:



Die in unserem Arbeitskreis durchgeführten Untersuchungen zu diesem Thema wurden durch den Fonds der Chemie, die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Stifterverband der Chemischen Industrie gefördert, denen auch an dieser Stelle Dank gesagt sei. Seinen in den Literaturzitate genannten Mitarbeitern dankt W. K. für ihre unermüdliche und aufgeschlossene Mitarbeit, Fräulein U. Dreesen und Frau I. Haas für die gewissenhafte Ausführung präparativer und analytischer Arbeiten.

Eingegangen am 14. März 1968 [A 681]

[50] a) C. K. Jørgensen, J. inorg. nuclear Chem. 24, 1571 (1962); b) Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes. Pergamon Press, Oxford 1964; c) Orbitals in Atoms and Molecules. Academic Press, London 1962.