

- [9] M. J. S. Dewar u. E. Haselbach, J. Amer. Chem. Soc. 92, 590 (1970); N. Bodor, M. J. S. Dewar, A. Harget u. E. Haselbach, *ibid.* 92, 3854 (1970); M. J. S. Dewar, E. Haselbach u. S. D. Worley, Proc. Roy. Soc. London A 315, 431 (1970).
- [10] C. Fridh, L. Åsbrink u. E. Lindholm, *Chem. Physics Lett.* 15, 282 (1972); L. Åsbrink, C. Fridh u. E. Lindholm, *ibid.* 15, 567 (1972); J. Amer. Chem. Soc. 94, 5501 (1972).
- [11] J. A. Pople, D. L. Beveridge u. P. A. Dobosh, *J. Chem. Phys.* 47, 2026 (1967).
- [12] Unveröffentlichte Ergebnisse.

Polysulfid-Radikalionen^{**}

Von Fritz Seel und Hans-Joachim Gütterl[†]

Einfach geladene Polysulfid(-1)-Radikalionen, S_2^- (gelbgrün), S_3^- (blau), S_4^- (rot) erregen als Farbträger der Lösungen von Polysulfiden(-2) in überhitztem Wasser, Elektronenpaardonator-(„EPD“)-Lösungsmitteln wie Dimethylformamid (DMF), Dimethylsulfoxid oder Hexamethylphosphoroxidtriamid, Schmelzen von Kaliumthiocyanat und Boratgläsern sowie von schwefeldotierten Alkalimetallhalogeniden und als Farbträger der Ultramarine zur Zeit das Interesse vieler Arbeitsgruppen^[1]. Den meisten ist es jedoch nicht gelungen, Farbe und Ladung der Teilchen richtig zuzuordnen^[1]. Wir haben nun gefunden, daß man diese Aufgabe durch eine quantitative spektralphotometrische Titration 1 bis $4 \cdot 10^{-3}$ molarer Lösungen von Dinatriumtetrasulfid in DMF^[2] mit Schwefel in Milligramm-Portionen bei *absolutem* Ausschluß von Sauerstoff überzeugend lösen kann.

Jeweils 100 ml Polysulfidlösung befanden sich in einer „Zweikugelapparatur“ mit Vakuumanschluß, an die eine Quarzküvette mit 1 mm Schichtdicke (d) und ein Glasrohr mit Magnetverschluß angeschmolzen war. Dieses enthielt 20 Glasbecherchen mit je 1 mg Schwefel (vgl. Abb. 1).

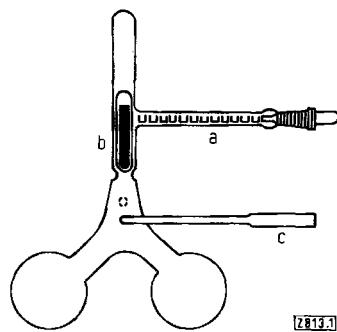


Abb. 1. Apparatur zur Titration von Lösungen mit festen Substanzen unter Luftausschluß. a: Bechergläschen, b: Magnetverschluß, c: Küvette.

Die Extinktionskurven im Bereich von 12000 bis 30000 cm^{-1} demonstrieren durch die zeitlich aufeinanderfolgende Ausbildung dreier Absorptionsmaxima bei 25300 , 16200 und 19500 cm^{-1} und zweier isosbestischer Punkte bei 23300 und 18100 cm^{-1} eindrucksvoll die Umwandlung $S_2^- \rightarrow S_3^- \rightarrow S_4^-$. Durch ein Disproportionierungsgleichgewicht $4S_2^- \rightleftharpoons 2S_3^- + S_2^{2-}$ erklärt sich, daß blaue Lösungen reinen Natriumtetrasulfids bereits die Bande bei 16200 cm^{-1} zeigen. Lösungen mit $S:\text{Na} = 1.9$ enthalten neben Polysulfid(-2) nur grünes S_2^- . Blaues S_3^- wird bei $S:\text{Na} = 3$ fast quantitativ gebildet. (Vgl. Abb. 2.) Der

[*] Prof. Dr. F. Seel und Dipl.-Chem. H.-J. Gütterl
Institut für Anorganische Chemie der Universität
des Saarlandes
66 Saarbrücken

[**] Über die Ergebnisse dieser Untersuchung wurde erstmalig in einer Vortragsveranstaltung des GDCh-Ortsverbandes Nordbayern in Erlangen am 12. 1. 1973 berichtet.

Betrag des Quotienten $E_{16200}/d \cdot c_{\text{Na}}$ (≈ 4800) ist hierbei nahezu unabhängig vom Konzentrationswert c_{Na} der Natrium-Ionen, wenn $c_{\text{Na}} < 10^{-3}$ g-Atom/l ist. Das bedeutet, daß S_3^- in sehr verdünnten Lösungen nur in geringem Maße zu S_6^{2-} assoziiert ist. Auf die Assoziation der S_n^- - zu S_{2n}^{2-} -Ionen deutet auch die Beobachtung, daß die beiden isosbestischen Punkte in konzentrierten Lösungen nicht mehr so gut ausgebildet sind.

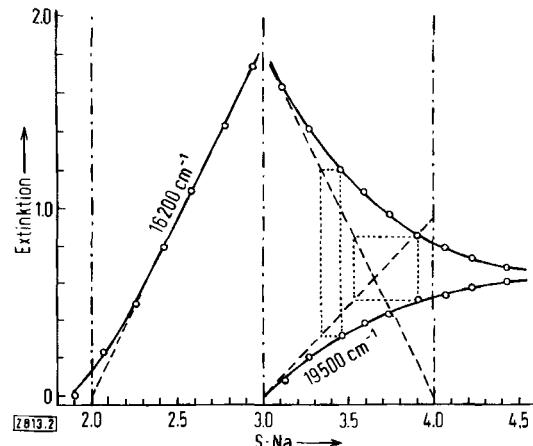
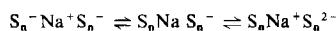


Abb. 2. Änderung der maximalen Extinktion von S_3^- und S_4^- im sichtbaren Gebiet bei der Titration einer $2.05 \cdot 10^{-3}$ M Lösung von Dinatriumtetrasulfid in Dimethylformamid bei 25°C (Schichtdicke 1 mm).

Ein Argument für die Richtigkeit der Zuordnung ist, daß die Bande von S_3^- bei 16200 cm^{-1} in einer Lösung ebenso wie die Bande von S_3^- bei 24400 cm^{-1} in einer Matrix^[3] eine Schwingungsstruktur zeigt. Daß S_3^- bei noch stärkerer Schwefeldotierung tatsächlich durch *rotes* S_4^- abgelöst wird, ergibt die in Abbildung 2 nahe am Maximum von der Kurve für E_{16200} angelegte, zum Abszissenpunkt $S/\text{Na} = 4$ führende Tangente. Auch ein Zusatz von Schwefel über $S/\text{Na} = 4$ hinaus führt jedoch nicht annähernd zur quantitativen Bildung von S_4^- ($E_{19500}/d \cdot c_{\text{Na}} \approx 2200$). Offensichtlich stellt sich ein Gleichgewicht zwischen S_4^- sowie S_3^- und freiem Schwefel ein. Bei sehr großen Schwefelkonzentrationen nimmt S_3^- rascher ab als S_4^- zunimmt. Es ist anzunehmen, daß sich unter diesen Bedingungen in höherer Konzentration Polysulfid(-2)-Ionen, S_n^{2-} ($n > 8$), bilden, die nicht in Radikalionen $S_{>4}^-$ dissoziieren. Die Erklärung hierfür ist, daß die normalen Polysulfid(-2)-Ionen strukturell eine homologe Reihe kettenförmiger Molekülionen bilden, nicht aber die Radikalionen S_2^- , S_3^- , S_4^- , wie bereits die verschiedenen Farben zeigen. Offenbar entstehen nur diejenigen radikalischen Spaltstücke, die durch Elektronendelokalisierungseffekte stabilisiert sind. (Das ESR-Signal von S_4^- deutet darauf hin, daß die vier Schwefelatome einen Ring bilden^[4].)

Erwartungsgemäß ist das Gleichgewicht $nS_4^- \rightleftharpoons nS_3^- + S_n$ konzentrationsabhängig. Daß es auch stark temperaturabhängig ist, folgt daraus, daß violette Lösungen, die gleichzeitig S_3^- und S_4^- enthalten, beim Erwärmen auf 100°C rein blau und beim Abkühlen auf 0°C rot werden. Abkühlen bis in die Nähe des Schmelzpunktes des Dimethylformamids (-61.0°C) führt zu gelben Polysulfid(-2)-Lösungen, die durch ein erstes Extinktionsmaximum bei 21000 cm^{-1} charakterisiert sind. Das Quadrat des Quotienten der Extinktionswerte von S_4^- und S_3^- ist von $\text{Na}:S = 3$ bis 3.5 in sehr guter Näherung proportional der Konzentration des überschüssigen Schwefels. Es ist dies ein Hinweis darauf, daß S_8 -Schwefel in EPD-Lösungsmitteln durch den nucleophilen Angriff von Sulfid katalysiert in S_2 -Moleküle aufgespalten wird.

Übereinstimmend mit anderen Autoren^[4, 5] haben wir gefunden, daß keine Hyperfeinaufspaltung der ESR-Signale von anionischen Schwefelradikalen infolge Bildung langlebiger Ionenassoziate mit Na^+ zu beobachten ist (g-Faktor von S_n^- : 2.0280). Die insbesondere in verdünnten Lösungen sehr große Signalbreite (110–120 G) deutet auf einen raschen Austausch von Elektronen innerhalb größerer, kurzlebiger Ionenassoziate mit mindestens zwei S_n^- -Ionen:



oder auf sich rasch einstellende Gleichgewichte zwischen Polysulfid(-1)-Ionen einerseits und Polysulfid(-2)-Ionen sowie kleinen Schwefel-Molekülen andererseits.

Eingegangen am 20. Februar 1973 [Z 813]

[1] Vgl.: F. Seel u. G. Simon, Z. Naturforsch. 27b, 1110 (1972).

[2] Das Lösungsmittel (Reinheitsgrad „Uvasol“ (Merck)) wurde über Calciumhydrid destilliert und im Hochvakuum in die Titrationsapparatur einkondensiert.

[3] B. Meyer, T. V. Oommen u. D. Jensen, J. Phys. Chem. 75, 912 (1971); B. Meyer, T. Stroyer-Hansen u. T. V. Oommen, J. Mol. Spectrosc. 42, 335 (1972).

[4] W. Giggenbach, J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 3189 (1968).

[5] R. Bonnaterre u. G. Cauquis, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 293.

Anionenstruktur von Tributylammonium-dekawolframat $[\text{HN}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$

Von Joachim Fuchs, Hans Hartl und Wolfgang Schiller^[*]

Beim Ansäuern einer Wolframatlösung entsteht das Oxidhydrat $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Der Aggregationsprozeß führt über zahlreiche Zwischenstufen (Polyanionen), die sich zum Teil mit physikalisch-chemischen Methoden nachweisen lassen. In schwächer sauren Lösungen dominiert das hexamere Parawolframat $\text{A}^{[1]}$, $\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})^{5-}$ oder $\text{W}_6\text{O}_{19}(\text{OH})_3^-$, in stärker sauren Lösungen das Dekawolframat-Ion $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ ^[2]. Strukturen dieser primären Ansäuerungsprodukte waren bisher unbekannt; aufgeklärt sind nur Strukturen von Polywolframaten, die sich erst im Verlauf länger-dauernder Alterungsprozesse bilden (Parawolframat Z^[3], Metawolframat^[4] usw.).

Mit dem Tributylammoniumsalz $[\text{HN}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ ^[2] wurde erstmals ein kristallines Dekawolframat erhalten. Es entsteht durch Fällung einer frisch ange-

[*] Prof. Dr. J. Fuchs, Dr. H. Hartl und Dr. W. Schiller
Institut für Anorganische Chemie FB 21-WE 1
der Freien Universität
1 Berlin 33, Fabeckstraße 34–36

säuerten Wolframatlösung ($1.6\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-}$) mit Tributylammonium-acetat oder durch Umsetzung von $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit einer Lösung von Tributylamin in Aceton oder auch durch Verseifung von Wolfram(vi)-säuretetraäthylester, $\text{WO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, in Gegenwart von Tributylamin. Es ist aus Methanol umkristallisierbar.

Die Struktur von $[\text{HN}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ wurde jetzt anhand dreidimensionaler Diffraktometerdaten unter Auswertung von 4973 unabhängigen Reflexen aufgeklärt ($R = 7.7\%$). Die Elementarzelle der Raumgruppe $\text{P}2_1/c$ mit den Abmessungen $a = 12.159 \pm 0.006$, $b = 13.185 \pm 0.006$, $c = 24.849 \pm 0.013 \text{ \AA}$; $\beta = 95.36 \pm 0.10^\circ$ enthält zwei Formeleinheiten. Abbildung 1 zeigt die idealisierte Struktur des Polyanions mit der Eigensymmetrie 4/mmm (D_{4h}).

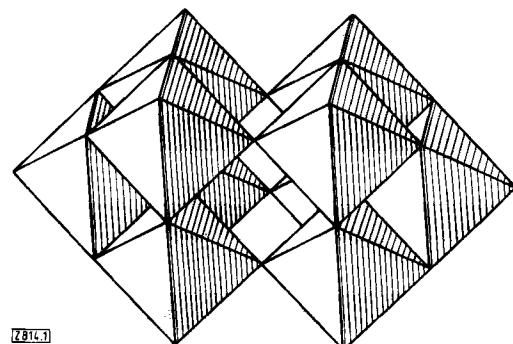


Abb. 1. Struktur des Dekawolframat-Ions $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$.

Zwei W_5O_{18} -Einheiten sind spiegelsymmetrisch über vier gemeinsame Sauerstoffatome unter Ausbildung eines oktaedrischen Hohlraums verbunden. Das Polyanion enthält vier unterschiedliche Gruppen von Sauerstoffatomen: 10 endständige O-Atome (O_e), 16 O-Atome (O_k), die jeweils zwei W-Atome über Oktaederkanten miteinander verbrücken, 4 O-Atome (O_e), die zwei W-Atome über Oktaederecken verbrücken, und 2 O-Atome (O_o), die von jeweils fünf W-Atomen koordiniert sind. Die W—O-Abstände innerhalb des Polyanions betragen: $\text{W}—\text{O}_e = 1.68\text{--}1.76 \text{ \AA}$, $\text{W}—\text{O}_k = 1.86\text{--}2.01 \text{ \AA}$, $\text{W}—\text{O}_e = 1.88\text{--}1.94 \text{ \AA}$ und $\text{W}—\text{O}_o = 2.28\text{--}2.34 \text{ \AA}$.

Eingegangen am 8. März 1973 [Z 814]

[1] Y. Sasaki, Acta Chem. Scand. 15, 175 (1961).

[2] E. Birkholz, J. Fuchs, W. Schiller u. H.-P. Stock, Z. Naturforsch. 26b, 365 (1971).

[3] I. Lindqvist, Acta Crystallogr. 5, 667 (1952); R. Allmann, ibid. B 27, 1393 (1971).

[4] J. F. Keggin, Nature 131, 908 (1933).