

[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-Radikationen<sup>[\*\*]</sup>

Von Fritz Seel und Hans-Joachim Güttler<sup>[\*]</sup>

Einfach geladene Polysulfid(-1)-Radikationen,  $S_2^-$  (gelbgrün),  $S_3^-$  (blau),  $S_4^-$  (rot) erregen als Farbträger der Lösungen von Polysulfiden(-2) in überhitztem Wasser, Elektronenpärardonor(-,EPD<sup>-</sup>-)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<sup>[1]</sup>. Den meisten ist es jedoch nicht gelungen, Farbe und Ladung der Teilchen richtig zuzuordnen<sup>[1]</sup>. 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<sup>[2]</sup> 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).

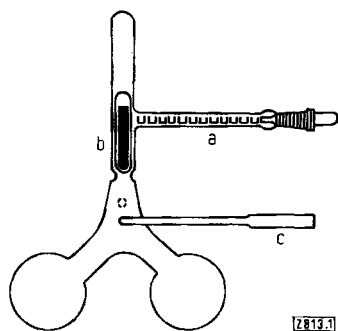


Abb. 1. Apparatur zur Titration von Lösungen mit festen Substanzen unter Luftausschluß. a: Bechergläschen, b: Magnetverschluß, c: Küvette.

Die Extinktionskurven im Bereich von 12000 bis  $30000 \text{ cm}^{-1}$  demonstrieren durch die zeitlich aufeinanderfolgende Ausbildung dreier Absorptionsmaxima bei 25300, 16200 und  $19500 \text{ cm}^{-1}$  und zweier isobestischer Punkte bei 23300 und  $18100 \text{ cm}^{-1}$  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 *blaugrüne* Lösungen reinen Natriumtetrasulfids bereits die Bande bei  $16200 \text{ cm}^{-1}$  zeigen. Lösungen mit  $S:Na = 1.9$  enthalten neben Polysulfid(-2) nur *grünes*  $S_2^-$ . *Blaues*  $S_3^-$  wird bei  $S:Na = 3$  fast quantitativ gebildet. (Vgl. Abb. 2.) Der

[\*] Prof. Dr. F. Seel und Dipl.-Chem. H.-J. Güttler  
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  $E_{16200}/d \cdot c_{Na}$  ( $\approx 4800$ ) ist hierbei nahezu unabhängig vom Konzentrationswert  $c_{Na}$  der Natrium-Ionen, wenn  $c_{Na} < 10^{-3} \text{ g-Atom/l}$  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 isobestischen Punkte in konzentrierten Lösungen nicht mehr so gut ausgebildet sind.

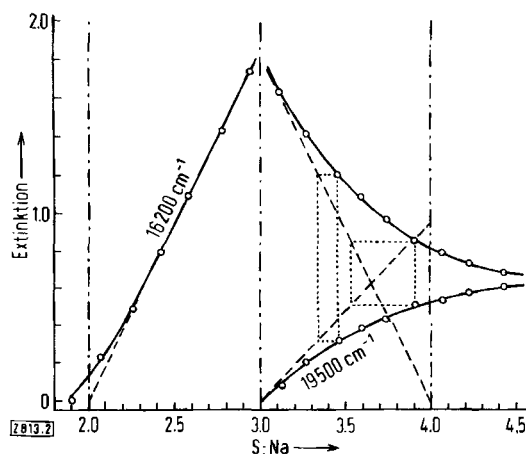
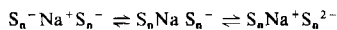


Abb. 2. Änderung der maximalen Extinktion von  $S_3^-$  und  $S_4^-$  im sichtbaren Gebiet bei der Titration einer  $2.05 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  Lösung von Dinatriumtetrasulfid in Dimethylformamid bei  $25^\circ \text{C}$  (Schichtdicke 1 mm).

Ein Argument für die Richtigkeit der Zuordnung ist, daß die Bande von  $S_3^-$  bei  $16200 \text{ cm}^{-1}$  in einer Lösung ebenso wie die Bande von  $S_3$  bei  $24400 \text{ cm}^{-1}$  in einer Matrix<sup>[3]</sup> 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  $S/Na = 4$  führende Tangente. Auch ein Zusatz von Schwefel über  $S/Na = 4$  hinaus führt jedoch nicht annähernd zur quantitativen Bildung von  $S_4^-$  ( $E_{19500}/d \cdot c_{Na} \approx 2200$ ). 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 Radikationen  $S_{>4}^-$  dissoziieren. Die Erklärung hierfür ist, daß die normalen Polysulfid(-2)-Ionen strukturell eine homologe Reihe kettenförmiger Molekülionen bilden, nicht aber die Radikationen  $S_2^-$ ,  $S_3^-$ ,  $S_4^-$ , 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<sup>[4]</sup>.)

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  $100^\circ \text{C}$  rein blau und beim Abkühlen auf  $0^\circ \text{C}$  rot werden. Abkühlen bis in die Nähe des Schmelzpunktes des Dimethylformamids ( $-61.0^\circ \text{C}$ ) führt zu *gelben* Polysulfid(-2)-Lösungen, die durch ein erstes Extinktionsmaximum bei  $21000 \text{ cm}^{-1}$  charakterisiert sind. Das Quadrat des Quotienten der Extinktionswerte von  $S_4^-$  und  $S_3^-$  ist von  $Na:S = 3$  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<sup>[4, 5]</sup> haben wir gefunden, daß keine Hyperfeinaufspaltung der ESR-Signale von anionischen Schwefelradikalen infolge Bildung langlebiger Ionenassoziate mit  $\text{Na}^+$  zu beobachten ist ( $g$ -Faktor von  $\text{S}_3^-$ : 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  $\text{S}_n^-$ -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. Gigganbach, 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<sup>[\*]</sup>

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  $\text{Al}^{11}$ ,  $\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})^{5-}$  oder  $\text{W}_6\text{O}_{19}(\text{OH})_3^{5-}$ , in stärker sauren Lösungen das Dekawolframat-Ion  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ <sup>[2]</sup>. Strukturen dieser primären Ansäuerungsprodukte waren bisher unbekannt; aufgeklärt sind nur Strukturen von Polywolframat, die sich erst im Verlauf länger-dauernder Alterungsprozesse bilden (Parawolframat  $\text{Z}^{[3]}$ , Metawolframat<sup>[4]</sup> usw.).

Mit dem Tributylammoniumsalz  $[\text{HN}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ <sup>[2]</sup> 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  $\text{P2}_1/\text{c}$  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  $4/\text{mmm}$  ( $\text{D}_{4h}$ ).

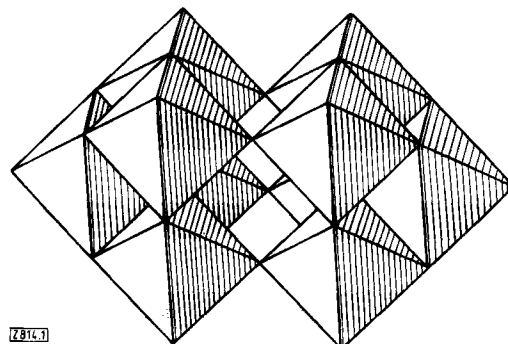


Abb. 1. Struktur des Dekawolframat-Ions  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ .

Zwei  $\text{W}_5\text{O}_{18}$ -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 ( $\text{O}_t$ ), 16 O-Atome ( $\text{O}_k$ ), die jeweils zwei W-Atome über Oktaederkanten miteinander verbrücken, 4 O-Atome ( $\text{O}_e$ ), die zwei W-Atome über Oktaederekanten verbrücken, und 2 O-Atome ( $\text{O}_c$ ), die von jeweils fünf W-Atomen koordiniert sind. Die W–O-Abstände innerhalb des Polyanions betragen:  $\text{W}-\text{O}_t=1.68\text{--}1.76 \text{ \AA}$ ,  $\text{W}-\text{O}_k=1.86\text{--}2.01 \text{ \AA}$ ,  $\text{W}-\text{O}_e=1.88\text{--}1.94 \text{ \AA}$  und  $\text{W}-\text{O}_c=2.28\text{--}2.34 \text{ \AA}$ .

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).