

# Thioanionen der Übergangsmetalle: Eigenschaften und Bedeutung für Komplexchemie und Bioanorganische Chemie

Von Achim Müller, Ekkehard Diemann, Rainer Jostes und Hartmut Bögge<sup>[\*]</sup>

Professor Oskar Glemser zum 70. Geburtstag gewidmet

Die elektronenarmen Übergangsmetalle V, Nb, Ta, Mo, W und Re bilden in den höchsten Oxidationsstufen tetaederförmige Thioanionen mit bemerkenswerten Eigenschaften. Die farbenprächtigen Thiometallate werden durch Festkörperreaktion oder in Lösung aus den Oxometallaten erhalten. Aus Thiometallaten lassen sich durch neuartige intramolekulare Redox-Prozesse bei gleichzeitiger Kondensation Poly(thiometallate) mit gemischten Valenzen gewinnen. Die Metall-Schwefel-Bindung reagiert sowohl nucleophil als auch elektrophil; bei der Mo—S-Bindung ist diese Eigenschaft von biochemischem Interesse. Als Komplexliganden ermöglichen die Thiometallate die Erzeugung von Multi-Metall-Komplexen. Darüber hinaus zeichnen sie sich durch vielseitiges Koordinationsverhalten sowie einzigartige elektronische Eigenschaften aus; wegen der ausgeprägten Elektronendelokalisation existieren Thiometallato-Komplexe mit unterschiedlicher Elektronenpopulation.  $\text{MoS}_4^{2-}$  hat außerdem Bedeutung für bioanorganische Fragen, z. B. das Nitrogenase-Problem und den Cu-Mo-Antagonismus.

## 1. Einführung

Thioanionen der elektronenarmen Übergangsmetalle haben aufgrund ihres Farbenreichtums schon sehr früh das Interesse der Chemiker geweckt. So untersuchte Berzelius<sup>[1]</sup> bereits zu Beginn des letzten Jahrhunderts ihre Bildung beim Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in eine wäßrige Lösung von  $\text{MoO}_4^{2-}$  oder  $\text{WO}_4^{2-}$ . Ihre Zusammensetzung wurde jedoch erst um die Jahrhundertwende erkannt. Thio- und Selenometallat-Ionen, die von V, Nb, Ta, Mo, W und Re in den höchsten Oxidationsstufen gebildet werden, haben interessante Eigenschaften. Durch Variation der Chalkogene sind Anionen in nahezu allen Farben zu erhalten. Neben der Reaktivität der Thiometallate wurden ihre einzigartigen Ligandeneigenschaften untersucht: Mit Thiometallaten lassen sich Multi-Metall-Komplexe (Heterothioanionen) gewinnen, die strukturchemisch interessant sind und/oder ungewöhnliche elektronische Eigenschaften haben. In einigen Komplexen treten viergliedrige Metall-Schwefel-Ringsysteme  $\text{M}'\text{S}_2\text{M}$  mit stark unterschiedlichen formalen Wertigkeiten von M und M' sowie Metall-Metall-Wechselwirkungen auf. Erwähnenswert ist ferner, daß aus Thiometallaten durch neuartige Redox-Prozesse bei gleichzeitiger Kondensation Poly(thiometallate) mit gemischten Valenzen entstehen. Thiomolybdate, aber auch -wolframate, spielen außerdem bei einigen bioanorganischen, ernährungsphysiologischen und veterinärmedizinischen Problemen eine Rolle. (Auf eine mögliche Relevanz von Thiometallato-Komplexen des Eisens zum Nitrogenase-Problem wurde von uns bereits vor mehreren Jahren hingewiesen<sup>[144]</sup>.) In diesem Beitrag berichten wir zusammenfassend über Thiometallate, die von uns systematisch untersucht (Herstellung, Reaktionen, Elektronenstruktur) und erstmalig als Komplexliganden benutzt wurden.

## 2. Diskrete Thiometallat-Ionen

### 2.1. Bildung der Thiometallat-Ionen in Lösung und Herstellung der Salze

Die bisher bekannten Thioanionen der Übergangsmetalle mit  $d^0$ -Konfiguration des Zentralatoms sowie ihre leicht zugänglichen Salze sind mit einigen charakteristischen Daten in Tabelle 1 aufgeführt (ebenfalls die entsprechenden Selenoanionen, da diese zum Verständnis der elektronischen Eigenschaften wichtig sind).

Die Herstellung von Chalkogenometallaten gelingt entweder durch Festkörperreaktion aus den Elementen (z. B.  $\text{K}_3\text{VS}_4$ <sup>[45]</sup> oder  $\text{Ti}_3\text{MX}_4$  (M = V, Nb, Ta; X = S, Se<sup>[10]</sup>)) oder durch Reaktion einer wäßrigen Lösung des entsprechenden Oxometallats mit  $\text{H}_2\text{S}$  (oder  $\text{H}_2\text{Se}$ ). Wenn das diskrete Oxometallat nicht in Lösung oder nur im sehr stark alkalischen Bereich existiert, ist die Herstellung nur durch Festkörperreaktion möglich (Ausnahme: Isolierung von  $\text{NbO}_2\text{S}_2^{3-}$  mit organischen Kationen<sup>[46]</sup>). Die meisten Chalkogenometallate wurden erst in den letzten fünfzehn Jahren in reiner Form isoliert (z. B. Salze mit den Anionen  $\text{MoOS}_3^{2-}$ <sup>[21]</sup>,  $\text{WOS}_3^{2-}$ <sup>[21]</sup>,  $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ <sup>[14a]</sup>,  $\text{ReS}_4^{4-}$ <sup>[42]</sup> sowie praktisch alle Se-Verbindungen) oder in Lösung nachgewiesen (Tabelle 1). Die Herstellung der Selenometallate, vor allen Dingen der gemischten Thioselenometallate, ist schwierig (unter anderem wegen der außerordentlich großen  $\text{O}_2$ -Empfindlichkeit).

Salze mit organischen Kationen sind wichtig, da sie zur Synthese von Multi-Metall-Komplexen in organischen Lösungsmitteln verwendet werden können. Sie lassen sich meist einfach aus den wäßrigen Lösungen der Alkalimetall-Salze erhalten. Während Verbindungen mit  $\text{Ti}^+$ -Ionen noch als Salze aufgefaßt werden können<sup>[47]</sup>, ist in Cu-Verbindungen wie  $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{MoS}_4)$  die Cu-S-Wechselwirkung schon so stark, daß man die Thiometallat-Ionen nicht mehr als diskret ansehen kann (vgl. Abschnitt 4).

[\*] Prof. Dr. A. Müller, Dr. E. Diemann, Dipl.-Chem. R. Jostes, Dr. H. Bögge  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

Tabelle 1. Diskrete Thio- und Selenoanionen von V, Nb, Ta, Mo, W und Re.

Anion oder Verb.	Farbe in Lösung	VIS/UV [ $10^3 \text{ cm}^{-1}$ ] [c]	Herstellung als M'-Salz aus Lösung M'	IR/Ra [ $\text{cm}^{-1}$ ] [b]	typische M—S(Se)-Abstände (gemittelt) [Å]
$\text{VO}_2\text{S}_2^{3-}$	gelborange	21.8, 27.8, 32.8 [2]	—	—	—
$\text{VOS}_3^{3-}$	rot	19.2, 21.8, 30.8, 33.9 [2, 3]	(Na) [4]	—	—
$\text{VS}_4^{3-}$	rotviolett	18.6 (3.76), 25.4, 28.5, 37.5 [5, 88]	$\text{NH}_4$ [6]	404.5, 193.5, 470, 193.5 [7]	2.15 ( $\text{NH}_4$ -Salz) [8]
$\text{Ti}_3\text{NbS}_4$	rotbraun [a]	24.0 [a] [9]	[10]	408, 163, 421, 163 [7]	—
$\text{Ti}_3\text{TaS}_4$	braun [a]	25.5 [a] [9]	[10]	424, 170, 399, 170 [7]	—
$\text{VO}_2\text{Se}_2^{3-}$	rot	19.2 (?) [11]	—	—	—
$\text{VOSe}_3^{3-}$	rotviolett	15.6, 19.2 [11]	—	—	—
$\text{VSe}_4^{3-}$	violett	15.6, 21.45 [12]	$\text{Ti}$ [10]	(232), 121, 365, 121 [d] [7]	—
$\text{Ti}_3\text{NbSe}_4$	tiefviolett [a]	19.3 [a] [9]	[10]	239, 100, 316, 100 [7]	—
$\text{Ti}_3\text{TaSe}_4$	gelbgrün [a]	21.2 [a] [9]	[10]	249, 103, 277, 103 [7]	—
$\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$	gelb	25.4, 34.7, 44.7, 52.0 [13]	K [14a]	[14a]	—
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	orange	25.4, 31.4, 34.7 [13, 15]	$\text{NH}_4$ [16]	[17-19]	—
$\text{MoS}_3^{2-}$	orangerot	21.5, 25.5, 32.0, $\approx$ 38.5, 44.1 [3, 20]	Cs [21]	[18, 22]	2.178 (Cs-Salz) [23]
$\text{Mo}_3^{2-}$	rot	21.4 (4.11), 31.5, 41.3, 48.3 [5]	$\text{NH}_4$ [16]	458, 184, 472, 184 [18, 22]	2.178 ( $\text{NH}_4$ -Salz) [e, f]
$\text{Mo}_3\text{Se}^{2-}$	orange	22.2, 31.75 [25]	—	—	—
$\text{MoO}_3\text{Se}^{2-}$	rot	22.0, 28.5, 32.0, 40.8 [26]	$\text{NH}_4$ [27]	[18]	—
$\text{MoOSe}_3^{2-}$	rotviolett	17.9, 22.0, 28.45, 35.5, 40 [20, 28]	Cs [28]	[18]	—
$\text{MoSe}_4^{2-}$	blauviolett	18.0, 27.8, 37.2 [5]	$\text{NH}_4$ [12, 29]	255, 120, 340, 120 [7]	—
$\text{MoSSe}_3^{2-}$	rotviolett	18.5, 28.4, 38.0 [20]	[24]	—	—
$\text{MoS}_2\text{Se}_2^{2-}$	rotviolett	19.65, 29.5, 39.45 [20]			—
$\text{MoS}_3\text{Se}^{2-}$	rot	20.6, 30.6, 40.35 [20]	Cs [30, 74]	[30]	—
$\text{WO}_2\text{S}^{2-}$	schwach gelb	30.6, 41.0 [13, 20]	[31a]	[31b]	—
$\text{WO}_3\text{S}^{2-}$	gelb	30.6, 36.6, 41.0 [13, 15]	$\text{NH}_4$ [31a]	[17, 18]	2.193 ( $\text{NH}_4$ -Salz) [32]
$\text{WOS}_3^{3-}$	gelb	26.7, 29.9, 37.0, 41.1 [3, 20]	Cs [21]	[18, 22]	2.20 ( $\text{K}_3(\text{WOS}_3)\text{Cl}$ ) [33]
$\text{WS}_4^{2-}$	gelb	25.5 (4.27), 36.1, 46.2 [5]	$\text{NH}_4$ [31a]	479, 182, 455, 182 [18, 22]	2.177 ( $\text{NH}_4$ -Salz) [24] [e, f]
$\text{WO}_3\text{Se}^{2-}$	gelb	27.0, 38.0 [20, 25]	—	—	—
$\text{WO}_2\text{Se}_2^{2-}$	orange	27.0, 34.0, 38.0 [12, 26]	$\text{NH}_4$ [34]	[18]	—
$\text{WSSe}_3^{2-}$	rot	21.9, 32.5, 42.6 [20]	Cs [30, 74a]	[30]	—
$\text{WOSe}_3^{2-}$	orange	22.1, 26.0, 34.1, 38.2 [20]	Cs [35a]	[18]	—
$\text{WSe}_4^{2-}$	rot	21.6 (4.20), 31.6, 41.3 [5]	$\text{NH}_4$ [34]	281, 107, 309, 107 [7]	2.344 (Cs-Salz) [24]
					2.317 ( $\text{NH}_4$ -Salz) [35b]
$\text{MoOS}_2\text{Se}^{2-}$	rot	24.3, 31.0, 42.5 [20]	Cs [36]	[36]	—
$\text{WOS}_2\text{Se}^{2-}$	gelb	29.1, 36.0, 41, 48.4 [20]	Cs [36]	[36]	—
$\text{MoOS}_2\text{Se}_2^{2-}$	rot	18.5, 23.15, 30.75 [20]	Cs [37]	[37]	—
$\text{WOSSe}_2^{2-}$	orange	23.25, 26.75, 33.5 [20]	Cs [37]	[37]	—
$\text{ReO}_3\text{S}^-$	gelb	28.6, 33.6, 46.5 [15, 20]	$\text{Ti}$ [38]	[39, 40]	2.14 (Rb-Salz) [41]
$\text{ReO}_2\text{S}_2^-$	orange	25 (?) 32 (?) [2]	—	—	—
$\text{ReOS}_3^-$	rot	19.8, 25.5, 32.3 [2, 20]	—	—	—
$\text{ReS}_4^-$	rotviolett	19.8 (3.98), 32.0, 44.0 [5]	$\text{PPPh}_4$ [42]	501, 200, 488, 200 [42]	2.155 ( $\text{PPPh}_4$ -Salz) [43]

[a]  $\text{MgSO}_4$ -Verreibung in Reflexion. [b] Reihenfolge:  $\nu_1(\text{A}_1)$ ,  $\nu_2(\text{E})$ ,  $\nu_3(\text{F}_2)$ ,  $\nu_4(\text{F}_2)$ . [c] In Klammern  $\lg \varepsilon$  für  $\nu_1$  [44]. [d] Tl-Salze. [e] *J. Lapasset, N. Chezeau, P. Belouge, Acta Crystallogr. B* 32, 3087 (1976). [f] Die Abweichungen der mittleren Bindungslängen in Salzen mit anderen Kationen wie  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{PPh}_3^+$  und Guanidinium sind nicht signifikant interpretierbar (Strukturuntersuchungen siehe [24]).

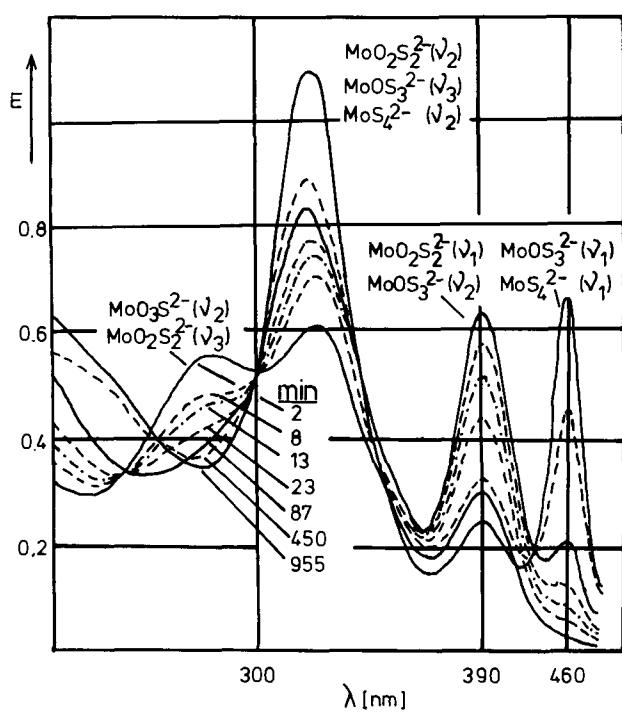


Abb. 1. Elektronenanregungs-Spektren der Reaktionsprodukte aus  $\text{MoO}_4^{2-}$  und  $\text{H}_2\text{S}$  in wässriger Lösung in Abhängigkeit von der Zeit.

Da alle Chalkogenometallate im UV/VIS-Bereich starke und charakteristische Absorptionsbanden aufweisen, lassen sich Bildungs- und Zerfallsreaktionen sehr gut spektralphotometrisch verfolgen (Abb. 1)<sup>[48-51]</sup> (Literatur für Anionen, die nur in Lösung nachgewiesen wurden, siehe Tabelle 1). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wässrige Lösung eines Oxometallats verändert sich das Spektrum: Es treten sukzessive die Banden aller Spezies  $\text{MO}_{4-n}\text{S}_n^m^-$  ( $n = 1-4$ ;  $\text{M} = \text{V, Mo, W, Re}$ ) auf. Aus der Existenz von isosbestischen Punkten folgt, daß jeweils zu einem Zeitpunkt im wesentlichen nur zwei Spezies nebeneinander in Lösung vorliegen<sup>[50]</sup>. Zur Isolierung eines Chalkogenometallats muß daher ein Kation zugegeben werden, das nur mit einer der beiden anionischen Spezies ein schwerlösliches Salz bildet.

Die Bildungsgeschwindigkeit von Thiometallaten hängt stark von der Art des Zentralatoms ab. Sie ist um so größer, je höher die Elektronendichte am Sauerstoff im Oxo-metallat ist (vgl. Abschnitt 2.4); Thiomolybdate bilden sich z. B. schneller als Thiomolybdate<sup>[51]</sup>. Sie nimmt weiterhin mit steigendem Schwefelgehalt des Anions (bei gleichem Zentralatom) sehr deutlich ab<sup>[61]</sup>. Daher ist es schwierig, Monothiomolybdate und -wolframate zu isolieren. Mehrere Arbeitsgruppen haben beispielsweise vergeblich versucht, ein Monothiomolybdat herzustellen<sup>[14a]</sup>. Verun-

reinigungen von  $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$  mit anderen Molybdaten lassen sich eindeutig durch Messung der  $^{95}\text{Mo}$ -NMR-Spektren in Wasser nachweisen<sup>[14b]</sup>.

Sykes et al. haben kürzlich die Kinetik der Bildung von Thiomolybdaten quantitativ untersucht<sup>[52, 53]</sup>. Dabei wurde angenommen, daß  $\text{SH}^-$  das reagierende Agens ist. Wir hatten bereits aus qualitativen Beobachtungen geschlossen, daß dies nicht das zweifach negative  $\text{S}^{2-}$ -Ion sein kann, sondern daß wahrscheinlich  $\text{H}_2\text{S}$  beteiligt ist<sup>[51]</sup>. Gleichgewichtsuntersuchungen an den Systemen  $\text{MO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{X}$  ( $\text{M} = \text{Mo, W}$ ;  $\text{X} = \text{S, Se}$ ) sind ebenfalls durchgeführt worden<sup>[54]</sup>. Die Bildung des  $\text{MoS}_4^{2-}$ -Ions in Lösung läßt sich auch zum qualitativen und quantitativen Nachweis von Mo heranziehen<sup>[55]</sup> (zur Anwendung in der Analytik vgl. auch<sup>[81]</sup>).

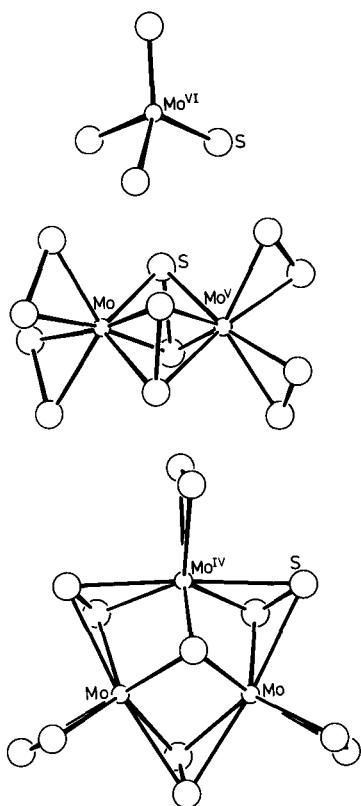


Abb. 2. Thioanionen des Molybdäns: Struktur von  $\text{MoS}_4^{2-}$ ,  $\text{Mo}_2\text{S}_{12}^{2-}$  und  $\text{Mo}_3\text{S}_{13}^{2-}$  [56, 57].

Es gibt neben  $\text{MoS}_4^{2-}$  noch zwei weitere interessante schwefelreiche Thiomolybdate (Abb. 2):  $\text{Mo}_2\text{S}_{12}^{2-}$ <sup>[56]</sup> (der einzige bekannte Komplex, der nur  $\text{S}^{2-}$ -Liganden enthält) und  $\text{Mo}_3\text{S}_{13}^{2-}$ <sup>[57]</sup> (der erste diskrete Metall-Schwefel-Cluster). Beide Komplexe sind durch Reduktion von  $\text{MoO}_4^{2-}$  mit Ammoniumpolysulfid (enthält hohen Anteil  $\text{S}^{2-}$ ) praktisch quantitativ zugänglich<sup>[58]</sup> und durch physikalische Messungen und Strukturanalysen charakterisiert worden<sup>[59, 60]</sup>. Die Bildung dieser Thiomolybdate sowie die der Komplexe  $[\text{Mo}_4(\text{NO})_4\text{S}_{13}]^{4-}$  und  $[\text{Mo}_4(\text{NO})_4\text{S}_{12}\text{O}]^{2-}$  in Wasser (siehe Abschnitt 2.5) beweist die hohe Affinität von Mo zu S (in mehreren Wertigkeitsstufen!) und besonders zu  $\text{S}^{2-}$  (vgl. <sup>[58, 59]</sup>).  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{S}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  enthält enantiomere komplexe Anionen<sup>[61]</sup> (ideale Symmetrie  $\text{D}_2$ , kristallographische  $\text{C}_2$ ). Die thermische Zersetzung von  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 0-2$ ) ergibt  $\text{MoS}_2$ <sup>[62a]</sup>, und durch

thermische Zersetzung von  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{S}_{12}$  läßt sich bei relativ niedrigen Temperaturen über eine reduktive Eliminierung  $\text{S}_2$  erzeugen<sup>[62b]</sup>.

## 2.2. Verhalten in Lösung

Thiometallate sind in wässriger Lösung und besonders bei niedrigen pH-Werten wenig beständig. Die Zersetzung kann auf die Hydrolyse zu Oxometallaten, intramolekulare Redoxprozesse (Abschnitt 3) oder die hohe Bildungstendenz von Sulfiden zurückgeführt werden. Die Stabilität nimmt bei Molybdaten und Wolframaten mit zunehmendem Sauerstoffgehalt und steigender Elektronendichte an den Liganden deutlich ab. Bei der Zersetzung im sauren Medium entstehen binäre Sulfide (bei Selenometallaten Selenide), z. B.  $\text{MoS}_3$ <sup>[63]</sup>. Die Kinetik der Zersetzung des  $\text{MoS}_4^{2-}$ -Ions bei niedrigen pH-Werten ist halbquantitativ ebenso untersucht worden<sup>[64, 65]</sup> wie die der Hydrolyse in neutralen und schwach alkalischen Lösungen<sup>[66]</sup>, die sich in diesem Bereich als pH-unabhängig erweist. Intermediäre Hydrolyseprodukte, d. h. gemischte Oxothiometallate, lassen sich in verdünnten Lösungen nicht nachweisen<sup>[66]</sup>.  $^{95}\text{Mo}$ -NMR-Spektren<sup>[67, 68]</sup> von konzentrierten Lösungen von  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$  hingegen zeigen auch die Signale von  $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$  und  $\text{MoOS}_3^{2-}$  (in<sup>[67]</sup> wurde fälschlicherweise das Signal von  $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$  dem von  $\text{MoS}_4^{2-}$  zugeordnet<sup>[14b]</sup>).

Aus einer wässrigen  $\text{WS}_4^{2-}$ -Lösung läßt sich auch eine protonierte Spezies,  $(\text{PPh}_3)_2[\text{WS}_3(\text{SH})]$ , isolieren, das bisher einzige Salz mit einem Hydrogenthioanion<sup>[69]</sup>.  $[\text{WS}_3(\text{SH})]^-$  reagiert in Lösung mit Basen wie  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  zu  $\text{WS}_4^{2-}$ . In wasserfreien Systemen wie Dimethylether/HCl liegen möglicherweise die zu den Ionen korrespondierenden Säuren vor<sup>[70, 71]</sup>. Über solche Systeme kann z. B. Wolfram extrahiert werden<sup>[72]</sup>.

## 2.3. Eigenschaften der Festkörper mit diskreten Thiometallat-Ionen

Die meisten der untersuchten Alkalimetall- und Ammoniumthiomolybdate und -thiowolframate kristallisieren im  $\beta$ - $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Typ<sup>[73, 74a]</sup> (vgl. Tabelle 1) (mit Ausnahme der Monothiosalze, der Salze des Typs  $\text{A}_3(\text{MOS}_3)\text{Cl}$ <sup>[74b]</sup> ( $\text{A} = \text{K, Rb}$ ) und  $(\text{NH}_4)_2\text{MO}_2\text{S}_2$  ( $\text{M} = \text{Mo, W}$ ), in denen starke H-Brückenbindungen vorliegen<sup>[75]</sup>). Über die Strukturen von Salzen mit anderen Kationen, z. B.  $\text{Tl}^+$ , ist nur wenig bekannt<sup>[10]</sup>. In Festkörpern mit Anionen, die sowohl Schwefel als auch Selen enthalten, sind die jeweiligen Punktlagen von beiden Elementen statistisch besetzt<sup>[74a]</sup>. Über die Festkörper-Schwingungsspektren, die Aussagen über die Kationen-Anionen-Wechselwirkung ermöglichen, ist zusammenfassend berichtet worden<sup>[76]</sup>.

Die Ammoniumsalze der Tetrachalkogenomolybdate und -wolframate zersetzen sich beim Erhitzen zu  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  (oder  $\text{H}_2\text{Se}$ ) und dem entsprechenden röntgenamorphen Trisulfid (oder Triselenid) (vgl. <sup>[12, 77-79a]</sup> sowie die dort zitierte Literatur), welches bei höheren Temperaturen unter Abgabe von Chalkogen das Dichalkogenid bildet<sup>[78, 79a]</sup>. Aus  $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4$  entsteht amorphes  $\text{V}_2\text{S}_5$ , dessen Struktur wir untersucht haben<sup>[79b]</sup>. Die Zersetzung von  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{S}_2$  verläuft komplexer,

und die ursprüngliche Annahme, daß sich  $\text{MoOS}_2$  als eigenständige Verbindung bildet<sup>[80]</sup>, hat sich noch nicht eindeutig bestätigen lassen<sup>[77]</sup>.

Alkalimetall- und  $\text{NH}_4^+$ -Salze sind in Wasser löslich (Abnahme der Löslichkeit von  $\text{Na}^+$  zu  $\text{Cs}^+$ ) und  $\text{XR}_4^+$ -Salze ( $\text{X} = \text{N, P, As}$ ;  $\text{R} = \text{Aryl, Alkyl}$ ) in organischen Solventien. Die  $\text{NH}_4^+$ -Salze sind selbst bei Raumtemperatur relativ instabil (vgl. oben).

#### 2.4. Spektroskopische Untersuchungen und Bindungsverhältnisse

Chalkogenometallat-Ionen haben charakteristische und sehr intensive UV/VIS-Absorptionsbanden (vgl. Tabelle 1), lassen sich aber auch eindeutig durch IR- und Raman-Spektren nachweisen (charakteristische Valenzschwingungen:  $\nu(\text{MO})$ :  $\approx 800$ –1000,  $\nu(\text{MS})$ :  $\approx 400$ –500,  $\nu(\text{MSe})$ :  $\approx 250$ –350  $\text{cm}^{-1}$ ; in Tabelle 1 sind aus Platzgründen nur die Frequenzen für die hochsymmetrischen Ionen mit  $\text{T}_d$ -Symmetrie angegeben). Für zahlreiche Spezies liegen Totalzuordnungen sowie Normalkoordinaten-Analysen vor<sup>[81]</sup> (auch unter Zuhilfenahme von Isotopenverschiebungen<sup>[81]</sup> wie für  $^{92/100}\text{MoO}_2\text{S}_2$ <sup>[19]</sup>,  $^{92/100}\text{MoOS}_3$ <sup>[82]</sup>,  $^{92/100}\text{MoS}_4$ <sup>[83]</sup>). Die Schwingungsspektren von Übergangsmetall-Chalkogen-Verbindungen sind in einer Übersicht besprochen worden<sup>[81]</sup>.

Den ersten Einblick in die Bindungsverhältnisse geben die Metall-Schwefel-Bindungslängen (Tabelle 1), die bedeutend kürzer sind als die Summe der jeweiligen Ionenradien oder Kovalenzradien und damit auf eine Bindungsordnung  $> 1$ , d. h. die Beteiligung von  $\pi$ -Bindungen, hinweisen. Die  $\text{MoS}$ -Bindungslänge in  $\text{MoS}_2^{2-}$  oder  $\text{MoOS}_3^{2-}$  liegt zwischen denen für Doppel- und Einfachbindungen. (Beide Bindungstypen kommen in der  $\text{Mo}_2\text{S}_4$ -Gruppe vor; vgl. Abb. 13.)

Die Beteiligung von  $\pi$ -bindenden MOs lässt sich sowohl durch verschiedene Messungen als auch durch MO-Rechnungen beweisen (für die  $\text{MS}_4^{n-}$ -Ionen mit  $\text{T}_d$ -Symmetrie aus den Valenzkraftkonstanten<sup>[81]</sup> (die zum Teil aus Schwingungsspektren isotopensubstituierter Verbindungen relativ zuverlässig bestimmt wurden<sup>[83]</sup>), aus Raman-Intensitäten von  $\nu_1(\text{A}_1)$ <sup>[85]</sup>, aus MO-Rechnungen<sup>[86, 87]</sup> sowie Oszillatorenstärken der  $\nu_1(\text{t}_1 \rightarrow 2\text{e})$ -Elektronenübergänge<sup>[88]</sup>). Die Rechnungen, aber auch empirische Befunde, z. B. der lineare Zusammenhang zwischen der Energie des längstwelligen Elektronenüberganges  $\nu_1$  und der Valenzkraftkonstanten<sup>[89]</sup>, beweisen eine Stabilisierung des stark  $\pi$ -bindenden MOs  $1\text{e}$  (vgl. Abb. 3). Aus den gemessenen Oszillatorenstärken lassen sich MO-Koeffizienten (Populationen) für dieses MO bestimmen<sup>[88]</sup>. Die  $\pi$ -Bindungsanteile nehmen in den jeweiligen Metall-Schwefel-Bindungen für analoge Spezies in der Reihe  $\text{V} < \text{Mo} < \text{W} < \text{Re}$  zu. Sie sind deutlich größer als in Thioanionen der Hauptgruppenelemente wie  $\text{PS}_4^{3-}$ ,  $\text{AsS}_4^{3-}$  und  $\text{SbS}_4^{3-}$ <sup>[84]</sup>.

Die Bandenmaxima erlaubter Elektronenübergänge sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Zuordnung gelingt nur eindeutig für die längstwelligen Banden der Ionen mit  $\text{T}_d$ - und  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie<sup>[44]</sup>. Qualitativ lassen sich nach unseren Untersuchungen an einer großen Zahl (Tabelle 1) von Anionen<sup>[44]</sup> jedoch alle Banden Metallreduktions-Übergängen zuordnen (aus MOs mit überwiegendem Ligandencharak-

ter in solche, die im wesentlichen am Zentralatom lokalisiert sind). Empirisch folgt dies z. B. aus einer praktisch linearen Beziehung zwischen den Übergangenergien und der optischen Elektronegativität des Zentralatoms (bei

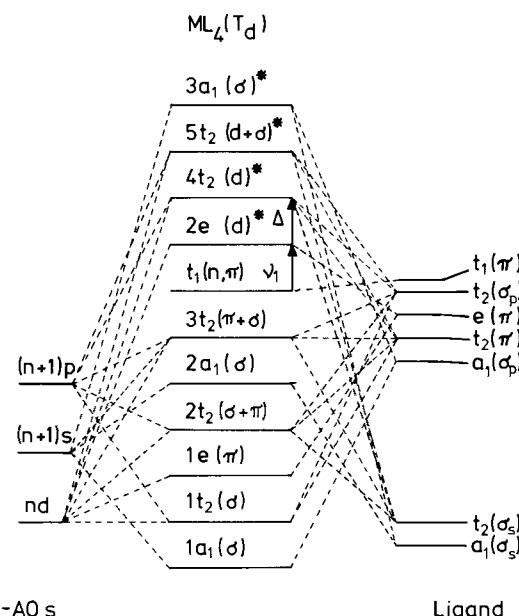


Abb. 3. Vereinfachtes MO-Schema für Tetrachalkogenometallate mit  $\text{T}_d$ -Symmetrie.

gleichen Liganden) oder der Liganden (bei gleichem Zentralatom) (Abb. 4). Für Ionen mit  $\text{T}_d$ -Symmetrie ist die Zuordnung  $\text{t}_1 \rightarrow 2\text{e}$  für den längstwelligen Übergang durch MCD-Messungen gesichert<sup>[90]</sup> (für die Tetrathiometallate lassen sich zweifelsfrei interpretierbare MCD-Spektren messen; vgl. Abb. 5; MCD = magnetischer Circulardichroismus). Aufgrund empirischer Überlegungen<sup>[90]</sup> sowie un-

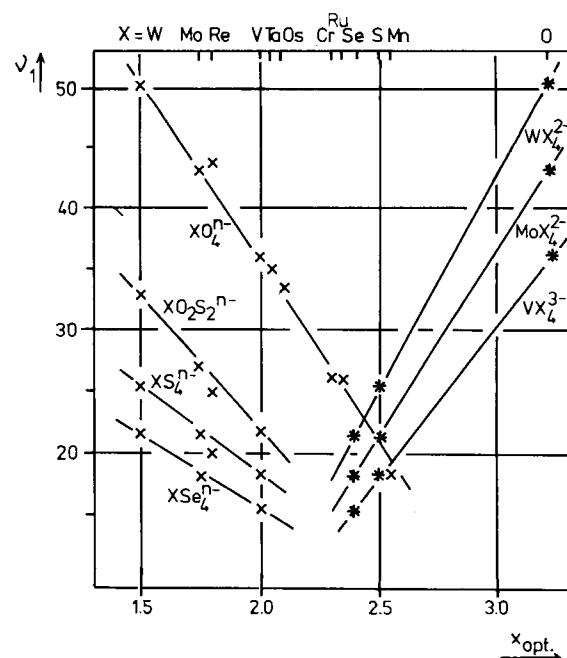


Abb. 4.  $\nu_1(\text{t}_1 \rightarrow 2\text{e})$ -Übergangenergien von Spezies mit  $\text{T}_d$ -Symmetrie als Funktion der optischen Elektronegativität des Zentralatoms oder der Liganden O und S (zum Vergleich Daten für Dithioanionen).  $\nu_1$  in  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ .

serer Untersuchungen zum Einfluß verschiedener Koordinationszentren auf die VIS/UV-Banden von  $\text{MoS}_4^{2-}$  ist die Zuordnung  $\nu_2 \cong 3t_2 \rightarrow 2e$  und  $\nu_3 \cong t_1 \rightarrow 4t_2$  wahrscheinlich (vgl. Abschnitt 5.2). Die Lage von Metallreduktions-Banden eignet sich auch zur Beschreibung von intramolekularen Redoxvorgängen (vgl. Abschnitt 2.5 und 3).

Photoelektronen-Spektren<sup>[47, 91]</sup> sind ebenfalls zur Charakterisierung der Elektronenstruktur dieser Verbindungen herangezogen worden. (Zur weiteren Diskussion der Spek-

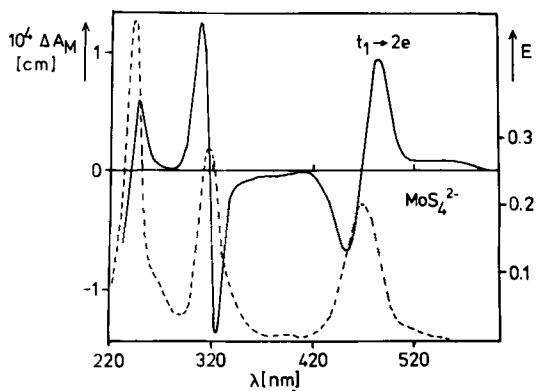


Abb. 5. MCD-Spektrum (gestrichelt Elektronenanregungs-Spektrum) des  $\text{MoS}_4^{2-}$ -Ions.

turen, der Elektronenstruktur sowie der höherenergetischen Absorptionsbanden vgl. [44].)

Die längstwellige Bande der  $\text{MO}_3$ -Spezies  $\text{MoOS}_3^{2-}$  und  $\text{WOSe}_3^{2-}$  konnte eindeutig  $\pi(\text{X}) \rightarrow \text{d}(\text{M})$  (bzw.  $a_2 \rightarrow e$ )-Übergängen zugeordnet werden, da in den Resonanz-Raman-Spektren (Erregerlinie innerhalb der genannten Bande) nur die Intensität derjenigen Linien, die Schwingungen im  $\text{MX}_3$ -Chromophor entsprechen, verstärkt wird<sup>[92, 93]</sup> (Abb. 6). Resonanz-Raman-Spektren konnten auch von  $\text{MoS}_4^{2-}$ <sup>[81, 94]</sup> (Abb. 6; ein besonders schönes Beispiel, das auch biochemisch interessant ist) sowie von  $\text{VS}_4^{3-}$ <sup>[94, 95],  $\text{MoSe}_4^{2-}$ ,  $\text{WSe}_4^{2-}$ <sup>[94, 96]</sup> und  $\text{ReS}_4^{2-}$ <sup>[94]</sup> (Abb. 6) erhalten werden. Besonders aussagekräftige Spektren ergeben z. B.  $\text{PPh}_4^+$ -Salze, da die Zahl der beobachteten Ober- und Kombinationstöne besonders groß ist<sup>[94]</sup>. Im Spektrum von  $\text{ReS}_4^{2-}$  treten deutlich die Fluoreszenzbande des  $t_1 \rightarrow 2e$ -Überganges (bei  $\approx 18000 \text{ cm}^{-1}$  mit  $\nu_1(\text{A}_1) \approx 500 \text{ cm}^{-1}$ ) sowie ein unregelmäßiges Intensitätsmuster der Obertonbanden auf (zum Teil vergleichbar mit einem Resonanz-Fluoreszenz-Spektrum). Die Anharmonizität der  $\nu_1(\text{A}_1)$ -Schwingung der Thiometallate ist deutlich geringer als die der Oxometallate, z. B.  $\text{MnO}_4^-$  (vgl. [81]) (Anharmonizitäts-Konstanten:  $x_{11}(\text{MoS}_4^{2-}) = -0.4 \pm 0.3$ ;  $x_{11}(\text{ReS}_4^{2-}) = -0.3 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[94]</sup>).</sup>

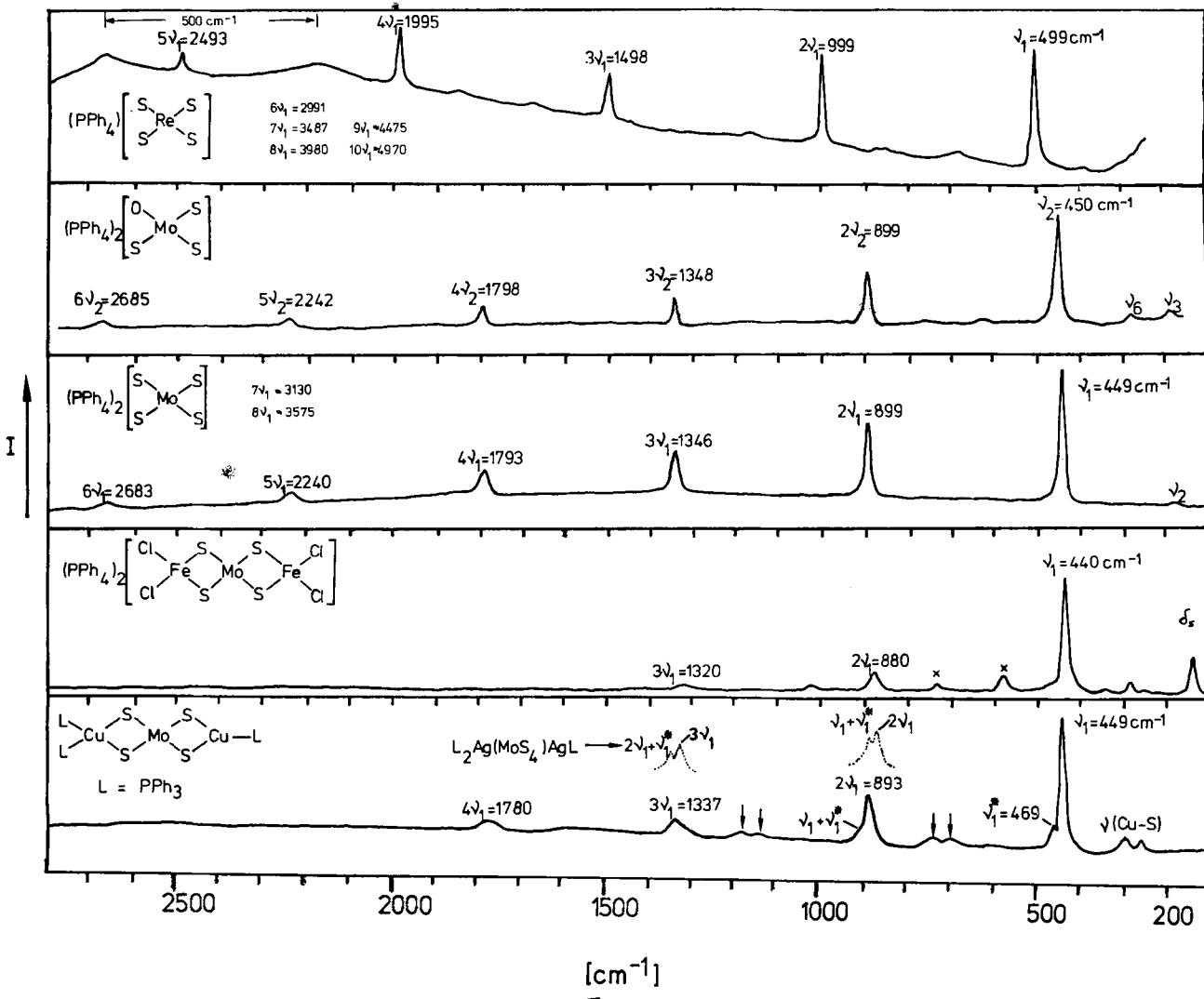


Abb. 6. Resonanz-Raman-Spektren von  $\text{MoS}_4^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$ ,  $\text{ReS}_4^{2-}$  sowie einigen Thiomolybdato-Komplexen mit doppelt verbrückenden  $\text{MoS}_4^{2-}$ -Liganden; ↓: Interkombinationsbanden von  $\nu_{\text{v}}(\text{MoS})$  mit  $\nu(\text{CuS})$ ; ×: weitere Kombinationstöne von Valenz- und Deformationsschwingungen.

## 2.5. Reaktionen von Thiometallat-Ionen

M<sup>r</sup>—S-Gruppen mit  $\pi$ -Bindungsanteilen (z. B. in Thiometallaten) können entweder mit Nucleophilen (*Nu*) oder mit Elektrophilen (*E*) reagieren:



Ein weiterer wichtiger Reaktionstyp sind intramolekulare Redoxvorgänge:



Die (S<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>-Bildung kann formal durch intramolekulare Reaktion von (S<sup>0</sup>) (nach Gl. (c) entstanden) mit S<sup>2-</sup> erfolgen (Abschnitt 3). Daß dieser Reaktionstyp für die Molybdän-Schwefel-Chemie (und wahrscheinlich mehrere katalytische und biochemische Probleme) von entscheidender Bedeutung ist, war bis vor kurzem übersehen worden (Bildung von Polysulfid-Liganden s. u.).

Elektronen-Transfer-Reaktionen in Mo(SR)<sub>2</sub>-Gruppen unter partieller Disulfidbildung sind wahrscheinlich biochemisch relevant<sup>[97a]</sup>.

Vom Typ (a) kennt man Reaktionen mit *Nu* = CN<sup>-</sup>. Diese interessieren im Zusammenhang mit bioanorganischen<sup>[97a]</sup> und präbiotischen<sup>[98]</sup> (Evolution von Molybdän-Ur-Enzymen) Problemen. Beispielsweise ist für die Desaktivierung von Xanthin-Oxidase mit CN<sup>-</sup> folgender Reaktionstyp vorgeschlagen worden<sup>[99]</sup>:



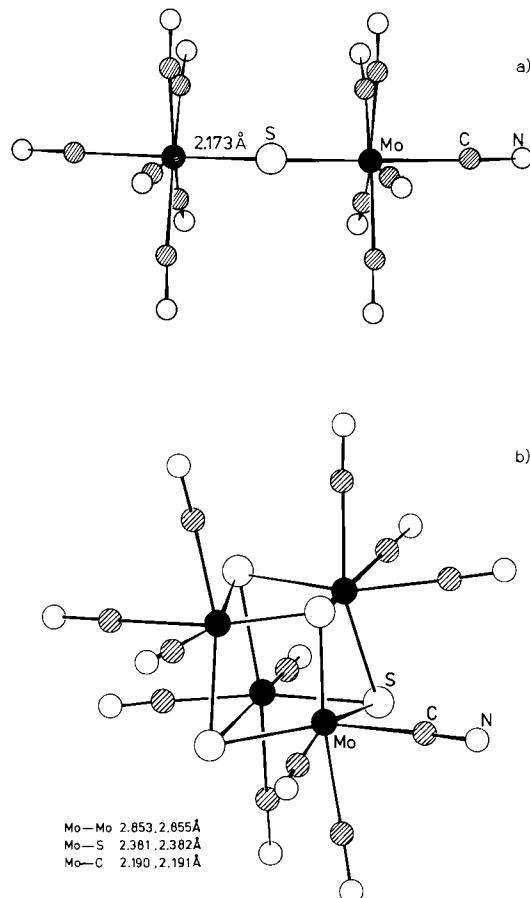
d. h. eine Schwefelatom-Transfer-Reaktion verbunden mit einer Zwei-Elektronen-Reduktion des Zentralatoms.

Mo<sub>3</sub>S<sup>2-</sup> und Mo<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>2-</sup> reagieren mit CN<sup>-</sup> unter Zwei- bzw. Vier-Elektronen-Reduktion zu Cyanokomplexen, die keinen Schwefel mehr enthalten, sowie zu SCN<sup>-</sup><sup>[100, 101]</sup>. Ein verbrückender Sulfid-Ligand ( $\mu_2$  oder  $\mu_3$ ) ist im allgemeinen vor einer Reaktion mit CN<sup>-</sup> geschützt. Dies zeigt sich sowohl bei der Umsetzung des „Thiomolybdat“ Mo<sub>3</sub>S<sub>13</sub><sup>2-</sup> mit Cyanid zu [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(CN)<sub>9</sub>]<sup>5-</sup>, wobei das triangulare Mo<sub>3</sub>S<sub>3</sub>-System mit Schwefelbrücken zwischen den Mo-Atomen sowie das apicale Schwefelatom nicht angegriffen werden<sup>[102]</sup>, als auch bei der Reaktion von Mo<sub>2</sub>S<sub>12</sub><sup>2-</sup> zu [Mo<sub>2</sub>S<sub>2</sub>(CN)<sub>8</sub>]<sup>6-</sup><sup>[103]</sup>. Möglicherweise reagiert dabei die zentrale Mo<sub>2</sub>S<sub>4</sub><sup>2+</sup>-Einheit eines Zwischenproduktes nach Typ (a)<sup>[103]</sup>.

Umsetzungen von Oxometallaten mit H<sub>2</sub>S in Gegenwart von Cyanid verlaufen möglicherweise ebenfalls nach Reaktionstyp (a) (Thiomolybdate konnten allerdings als Zwischenprodukte bisher nicht nachgewiesen werden). Diese Reaktionen sind interessant, weil sie entweder zu neuartigen  $\mu_n$ -Thio(cyano)-Komplexen oder präparativ schwer zugänglichen Cyano-Komplexen führen.

VO<sub>4</sub><sup>3-</sup> setzt sich mit H<sub>2</sub>S<sup>[104]</sup> in Gegenwart von Cyanid zu [V(CN)<sub>7</sub>]<sup>4-</sup> um<sup>[105-107]</sup>, enthält das System außerdem noch Hydroxylamin, so entsteht [V(NO)(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup><sup>[105, 108, 109]</sup>. MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> reagiert mit H<sub>2</sub>S und CN<sup>-</sup> zu

[Mo<sub>2</sub>S<sub>2</sub>(CN)<sub>8</sub>]<sup>6-</sup><sup>[100, 110]</sup>, [(CN)<sub>6</sub>MoSMo(CN)<sub>6</sub>]<sup>6-</sup><sup>[111]</sup> (Abb. 7a), [Mo<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(CN)<sub>12</sub>]<sup>8-</sup><sup>[223]</sup> (Abb. 7b), aber auch zu [Mo(CN)<sub>7</sub>]<sup>5-</sup><sup>[100]</sup>. Unter entsprechenden Bedingungen bil-



den  $\text{ReO}_4^-$  bzw.  $\text{WO}_4^{2-}$  die Komplexe  $[\text{Re}_2\text{S}_2(\text{CN})_8]^{4-}$ <sup>[112]</sup> bzw. wahrscheinlich ein Cyano(thiocyanato)wolframat<sup>[113]</sup>. In  $[(\text{CN})_6\text{MoSMo}(\text{CN})_6]^{6-}$  liegt interessanterweise eine nahezu lineare MoSMo-Brücke mit sehr kurzen Abständen vor (Abb. 7a)<sup>[114]</sup>. Eigene MO-Rechnungen ergeben delokalisierte  $\pi(\text{S}) \rightarrow \text{d}(\text{Mo})$ -Donorbindungen positivieren den Schwefel und bewirken damit einen ungewöhnlichen CT-Übergang Mo  $\rightarrow$  S (Bande bei  $27100 \text{ cm}^{-1}$ ).

Thio(cyano)molybdate werden als wesentliche Spezies für die Evolution von Metall-Enzymen angesehen<sup>[98]</sup>. Der zuletzt genannte Komplex bildet sich nämlich z. B. aus MoS<sub>2</sub> und CN<sup>-</sup><sup>[98, 101]</sup>. Wichtig in diesem Zusammenhang ist, daß in Cyanomolybdaten CN<sup>-</sup> leicht gegen S-haltige Liganden ausgetauscht werden kann<sup>[210]</sup>.

Während also bei Vanadium bevorzugt Schwefel abstrahiert wird, erhält man bei Molybdän wegen seiner hohen S-Affinität hauptsächlich Komplexe, die noch verbrückende S<sup>2-</sup>-Liganden enthalten. In diesem Zusammenhang sollten auch die bemerkenswerten Spezies  $[\text{Mo}_4(\text{NO})_4\text{S}_{13}]^{4-}$ <sup>[59, 115a]</sup> und  $[\text{Mo}_4(\text{NO})_4\text{S}_{12}\text{O}]^{2-}$ <sup>[116]</sup> erwähnt werden (Abb. 8), die unter ähnlichen Bedingungen wie  $[\text{V}(\text{NO})(\text{CN})_6]^{4-}$  entstehen. Die Komplexität der Bildungsweisen dieser Verbindungen ist bekannt; für das System MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/H<sub>2</sub>S/CN<sup>-</sup> gibt es Vorschläge<sup>[114]</sup>.

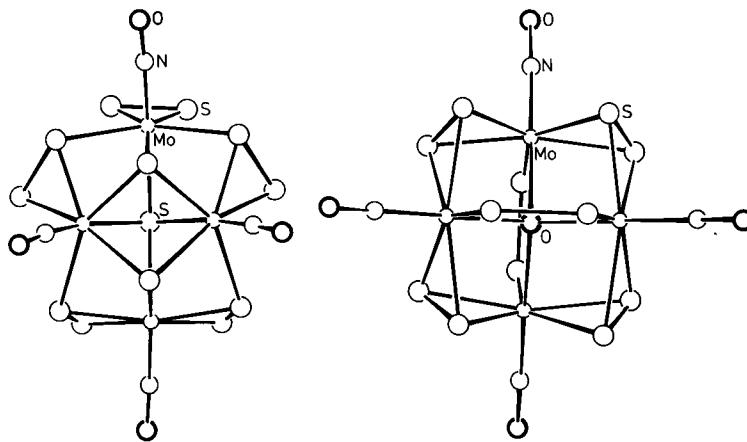


Abb. 8. Struktur von  $[\text{Mo}_4(\text{NO})_4\text{S}_{13}]^{4-}$  und  $[\text{Mo}_4(\text{NO})_4\text{S}_{12}\text{O}]^{2-}$ , zwei ungewöhnlichen polynuklearen Komplexen mit vier Koordinationsarten der  $\text{S}^{2-}$ -Liganden [59, 115a, 116].

Die Umsetzung von  $\text{MoS}_4^{2-}$  mit  $\text{H}^+$  zu  $\text{MoS}_3$  erfolgt formal nach Typ (b). Auch bei der Reaktion von  $\text{MoS}_4^{2-}$ <sup>[115b]</sup> oder  $\text{MoOS}_3^{2-}$ <sup>[115c]</sup> mit Schwefel scheint dieser Typ (d. h.  $E = \text{S}_x$ ) für die Entstehung von  $\text{S}^{2-}$ -Liganden wesentlich zu sein. Bei der Bildung von  $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{S}_4)_2]^{2-}$  (vgl. Abb. 12) aus  $\text{MoOS}_3^{2-}$  und  $\text{S}_8$  findet wahrscheinlich die Reduktion nach Gl. (c) oder (d) mit  $r = 6 +$  statt. Das mögliche Zwischenprodukt  $[\text{OMo}^{\text{IV}}(\text{S}_2^{2-})_2\text{S}^{2-}]^{2-}$  (oder  $[\text{OMo}^{\text{IV}}\text{S}^0(\text{S}_2^{2-})_2]^{2-}$ ) könnte mit Schwefel unter Ringerweiterung (oder Ringbildung) reagieren. Als Nebenprodukt (oder aus  $[\text{MoO}(\text{S}_4)_2]^{2-}$ ) erhält man auch  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2)_2]^{2-}$ <sup>[115c]</sup> (vgl. Abb. 12). Zur Deutung ist in diesem Zusammenhang wichtig, daß sich  $\text{MoOS}_3^{2-}$  in Lösung auch ohne Zusatz von Schwefel bei Raumtemperatur sehr schnell „zersetzt“, und zwar ebenfalls unter Beteiligung intramolekularer Redox-Kondensationen<sup>[115c]</sup>. Hierbei bilden sich (möglicherweise über die angegebenen Zwischenprodukte) Zweikern-Komplexe des Typs  $[\text{Mo}_2\text{X}_2\text{S}_2(\text{S}_2)_2]^{2-}$  (vgl. Abb. 12) mit statistisch durch O und S besetzten X-Positionen (PPh<sub>4</sub><sup>+</sup>-Salz durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert<sup>[115c]</sup>) sowie Dreikern-Komplexe des Typs  $\text{W}_3\text{OX}_8^{2-}$  (vgl. Abb. 9)<sup>[115c]</sup>.

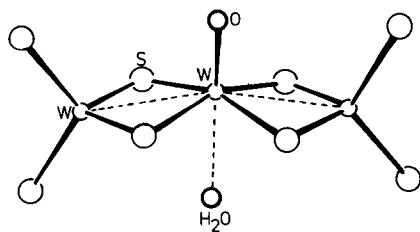


Abb. 9. Struktur von  $[\text{W}_3\text{OS}_8(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  (Cs<sup>+</sup>-Salz [120]; Fehlordnung wie in Abb. 10 angegeben).

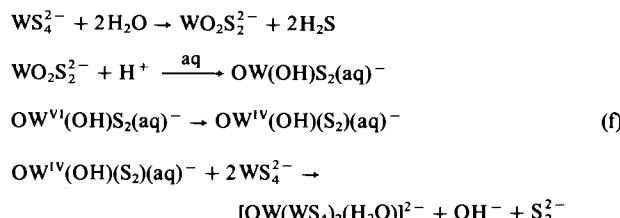
### 3. Bildung von Poly(thiomallaten); Thiometallate mit gemischten Valenzen

Während zahlreiche Untersuchungen zum Kondensations-Verhalten von Oxometallaten in wässriger Lösung durchgeführt worden sind, gibt es nur wenige entsprechende Arbeiten über Thiometallate (vgl. <sup>[117]</sup>). Von den

Autoren wurde jedoch bei der Interpretation der Meßergebnisse nicht berücksichtigt, daß neben Kondensationsreaktionen auch intramolekulare Redox-Prozesse ablaufen können<sup>[118, 119]</sup>. Kondensationsreaktionen nach Protonierung von Thiometallat-Ionen erfolgen bei niedrigeren pH-Werten als bei Oxometallat-Ionen, da die Protonenaffinität von S deutlich geringer ist als die von O. Untersuchungen des Kondensationsverhaltens von Thiometallat-Ionen werden durch komplexe Zersetzungsvorgänge erschwert. Bisher konnte z. B. aus einer wässrigen  $\text{MoS}_4^{2-}$ -haltigen Lösung kein definiertes Kondensationsprodukt isoliert werden.

$\text{WS}_4^{2-}$  verhält sich wiederum deutlich anders als  $\text{MoS}_4^{2-}$ - und Oxothiomallate: Eine Protonierung findet erst bei relativ niedrigen pH-Werten statt (die Protonenaffinität von  $\text{WS}_4^{2-}$  ist geringer als die von  $\text{MoS}_4^{2-}$ , da die Elektronendichte an den S-Atomen bei  $\text{MoS}_4^{2-}$  größer ist; vgl. Abschnitt 2 und 4). Beim Ansäuern wässriger  $\text{WS}_4^{2-}$ -Lösungen bilden sich kondensierte Spezies neben  $[(\text{HS})\text{WS}_3]^{2-}$  (Abschnitt 2). Aus der Lösung können  $[\text{W}_3\text{OS}_8(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ -Ionen (Abb. 9; eine Spezies mit gemischten Valenzen) mit Kationen wie  $\text{Cs}^+$ <sup>[120]</sup>,  $\text{PPh}_4^+$ <sup>[121]</sup> und  $\text{NMe}_4^+$ <sup>[118, 122]</sup> ausgefällt werden<sup>[212]</sup>.

$[\text{W}_3\text{OS}_8(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ , das ebenso als  $\text{W}_3\text{OS}_8^{2-}$  formuliert werden kann, da sich das sehr schwach gebundene  $\text{H}_2\text{O}$  auch als Kristallwasser auffassen läßt (im  $\text{PPh}_4^+$ -Salz ist der W—O(H<sub>2</sub>O)-Abstand noch länger als im Cs-Salz), enthält wie  $\text{W}_3\text{S}_9^{2-}$ <sup>[123]</sup> formal 2 W<sup>VI</sup> und 1 W<sup>IV</sup> und entsteht möglicherweise wie folgt:



Die Kondensation findet nach partieller Hydrolyse statt. Die reine Schwefelverbindung  $\text{W}_3\text{S}_9^{2-}$  (Abb. 10) läßt sich wahrscheinlich nicht direkt aus wässriger Lösung erhalten, aber z. B. einfach durch Erhitzen einer Lösung von  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  in organischen Solventien<sup>[124]</sup>. Kürzlich wurde auch die homologe Spezies  $\text{W}_4\text{S}_{12}^{2-}$  isoliert (Abb. 11)<sup>[125]</sup>, die formal die zentrale Einheit  $\text{W}_2^{\text{V}}\text{S}_4^{2+}$  und zwei  $\text{W}^{\text{VI}}\text{S}_4^{2-}$ -Liganden enthält. (Unter Abstraktion der „ $\text{WS}_4^{2-}$ -Liganden“ reagieren  $\text{W}_3\text{S}_9^{2-}$  und  $\text{W}_4\text{S}_{12}^{2-}$  mit  $\text{FeCl}_2$  zu  $[\text{Cl}_2\text{FeWS}_4]^{2-}$ <sup>[211]</sup>.) Während die  $\text{Mo}_2\text{X}_2\text{S}_2^{2+}$ -Einheiten (X = O, S) für die Chemie von Mo<sup>V</sup> charakteristisch sind (Abb. 12 und 13), ist über die entsprechenden W-Einheiten bisher wenig bekannt. Aus  $\text{W}_3\text{S}_9^{2-}$  entsteht in organischen Lösungsmitteln, die etwas Wasser enthalten, leicht  $\text{W}_3\text{OS}_8^{2-}$ <sup>[211]</sup>. Dies muß bei der Herstellung (durch Erhitzen von  $\text{WS}_4^{2-}$  in organischen Lösungsmitteln) beachtet werden. Das Poly(thiomallat) hat eine hohe Bildungstendenz<sup>[215]</sup>.

EH-SCCC-MO-Rechnungen an den neuartigen Poly(thiomallaten)  $\text{W}_3\text{XS}_8^{2-}$  (X = O, S) zeigen auch, daß diese näherungsweise als Koordinationsverbindungen von  $\text{W}^{\text{IV}}\text{X}^{2+}$  mit  $\text{WS}_4^{2-}$ -Liganden beschrieben werden können. Ein besetztes MO ist zu etwa 50% am zentralen W-Atom

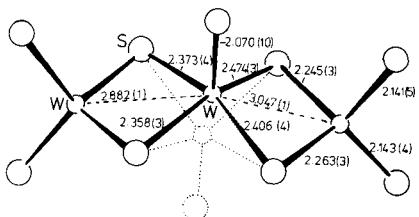


Abb. 10. Struktur von  $\text{W}_3\text{S}_9^{2-}$  ( $\text{PPh}_4^+$ -Salz) [124]. Die zentrale  $\text{WS}_5$ -Einheit ist fehlgeordnet; im Mittelpunkt des  $\text{W}-\text{W}$ -Vektors befindet sich das Symmetriezentrum (vgl. [120, 123, 124]).

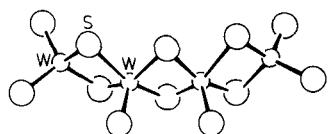


Abb. 11. Struktur von  $\text{W}_4\text{S}_{12}^{2-}$  [125].

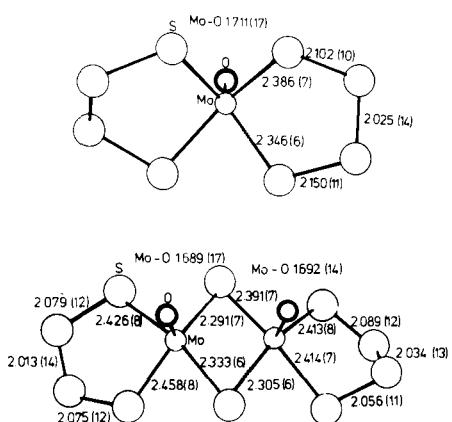


Abb. 12. Spezies mit  $\text{S}_n^{2-}$ -Liganden, bei deren Bildung aus Thiomolybdaten intramolekulare Redox-Prozesse beteiligt sind:  $[\text{MoO}(\text{S}_4)_2]^{2-}$  [115c],  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_4)_2]^{2-}$  und  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2)_2]^{2-}$  [115c] ( $\text{PPh}_4^+$ -Salze).

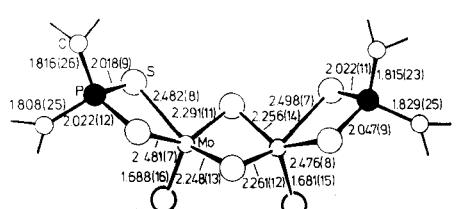


Abb. 13. Struktur von  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2\text{PPh}_2)_2]$  [129b] und  $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{dtc})_2]^{2-}$  [129a]; dtc = Diethyldithiocarbamat.

lokalisiert, zeigt aber durch nicht zu vernachlässigende Beteiligung von Orbitalen der äußeren W-Atome deutliche Metall-Metall-Wechselwirkung an [126]. Nach diamagnetischer Korrektur für die W-Zentren ergibt sich ein schwacher Paramagnetismus. Entsprechend findet man bei  $\text{W}_4\text{S}_{12}^{2-}$  eine Metall-Metall-Bindung in der zentralen  $\text{W}_2\text{S}_4^{2+}$ -Einheit [126].

Eine ausgeprägte Polymerisationstendenz sollten gemischte Oxo\text{MoO}\_2\text{S}\_2^{2-}-Ionen sind z. B. nur bei hohen pH-Werten stabil. Bereits in ungefähr neutralen wässrigen Lösungen tritt sehr schnell „Zersetzung“ bzw. Kondensation unter wahrscheinlicher Beteiligung folgender intramolekularer Redox-Prozesse ein (vgl. Abschnitt 2.5):



Initialschritt der Reaktion sollte auch hier eine Protonierung des Sauerstoffs sein. Die Protonierung begünstigt sowohl die Kondensation als auch den intramolekularen Redox-Prozess, da hierdurch die effektive Elektronendichte am Mo-Zentrum durch Verminderung der Mo—O- $\pi$ -Bindungsordnung verringert und somit die oxidierende Wirkung von Mo erhöht wird. (Zu ähnlichen Redox-Kondensationen von  $\text{MoOS}_3^{2-}$  in Methanol, die auch zur Bildung von Poly(thiomolybdaten) führen, vgl. Abschnitt 2.5.)

Aus einer  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ -Lösung konnte bisher das Anion  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2)_2]^{2-}$  (vgl. Abb. 12) isoliert werden [127]. Bei der Reaktion wird also formal ein  $\text{S}_2^{2-}$ -Ligand durch Oxidation von zwei  $\text{S}^{2-}$ -Liganden (unter Reduktion von Mo) erzeugt. In Gegenwart anderer schwefelhaltiger Liganden entstehen auch Komplexe mit der zentralen  $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2^{2+}$ -Einheit, z. B.  $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{dtc})_2$  [119].

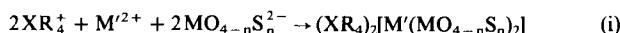
Zahlreiche Untersuchungen sind an  $\text{Mo}^{\text{V}}$ -Komplexen mit der zentralen Einheit  $\text{Mo}_2\text{X}_2\text{S}_2^{2+}$  ( $\text{X}=\text{O}, \text{S}$ ), vor allem mit biorelevanten Liganden wie Cystein, durchgeführt worden [128]. Die angegebene Einheit mit  $\text{X}=\text{O}$  ist für die Chemie von  $\text{Mo}^{\text{V}}$  wegen ihrer großen Bildungstendenz von Bedeutung [128]. Die Einheit mit  $\text{X}=\text{S}$  entsteht z. B. bei Reaktionen des Thiomolybdat-Mo<sub>2</sub>S<sub>12</sub><sup>2-</sup> mit S-haltigen Liganden wie dtc<sup>-</sup> [129a] in organischen Lösungsmitteln. In Abbildung 13 sind die Strukturen von  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2\text{PPh}_2)_2]$  [129b] und  $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{dtc})_2]^{2-}$  [129a] mit Abständen angegeben. Die letztgenannte Verbindung enthält MoS-Einfach- und -Doppelbindungen, die länger bzw. kürzer sind als die Bindungen in  $\text{MoS}_4^{2-}$  (Abschnitt 2.4).

#### 4. Multi-Metall-Komplexe mit Thiometallat-Liganden

Thiomolybdat-Ionen haben bemerkenswerte Ligandeneigenschaften, z. B. vielseitiges Koordinationsverhalten und sehr niedrig liegende unbesetzte Orbitale. Daher weisen

die Komplexe starke Metall-Liganden-Wechselwirkungen auf (vgl. [144]). Komplexe mit diesen Liganden haben wir erstmals vor ca. zehn Jahren beschrieben<sup>[117, 130]</sup>. Bemerkenswert ist, daß Multi-Metall-Komplexe dieser Art mit unterschiedlicher Elektronenpopulation existieren (vgl. Abschnitt 5.2) und daß einige Spezies wie  $[\text{Fe}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$  koordinativ nicht abgesättigte Metallzentren enthalten. Einige Komplexe katalysieren die Photoreduktion von  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>[213]</sup>.

Mehrere zweiwertige Übergangsmetall-Ionen reagieren mit Thiometallat-Ionen in Lösung (z. B. in  $\text{H}_2\text{O}$ ) nach



$\text{X} = \text{P, As; M}' = \text{Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Zn, Cd, Hg; M} = \text{Mo, W; n} = 2, 3, 4$

zu Bis(thiometallato)-Komplexen (Multi-Metall-Komplexen mit zweizähnigen Liganden), die sich z. B. als quartäre Phosphoniumsalze isolieren lassen (vgl. Tabelle 2; Ausnahme: die Kombination  $\text{M}' = \text{Fe, M} = \text{Mo}$ ). Nach spektroskopischen Untersuchungen können in Lösung vor der Ausfällung andere Spezies vorliegen: So zeigen z. B. Lösungen von  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{WO}_{4-n}\text{S}_n^{2-}$  ( $n=4, 3$ ) in Wasser nicht (wohl aber in organischen Lösungsmitteln) die

charakteristischen Elektronenanregungs-Spektren der  $[\text{Co}(\text{WO}_{4-n}\text{S}_n)_2]^{2-}$ -Komplexe<sup>[131]</sup>; aus einer orange Lösung von  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{WS}_4^{2-}$  in Wasser läßt sich grünes  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{WS}_4)_2]$  ausfällen.

Besonders aus Tetrathiometallat-Ionen können – bedingt durch die hohe Elektronendichte an den S-Atomen – Spezies entstehen, in denen der Ligand verbrückend wirkt, z. B. doppelt verbrückend. (Diese Eigenschaft des Liganden wird durch die Existenz der eindeutig charakterisierten und später diskutierten Spezies  $[\text{Cl}_2\text{Fe}(\text{MoS}_4)\text{FeCl}_2]^{2-}$ <sup>[132]</sup> (vgl. auch [150]) und  $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{MoS}_4)_2$ <sup>[133]</sup> bewiesen.) Diese Tendenz ist besonders bei Cu ausgeprägt. Es können sich sowohl einheitliche als auch nicht einheitliche und röntgenamorphe Produkte bilden. Bei  $\text{Ni}^{2+}$  treten z. B. neben den Spezies  $(\text{XR}_4)_2[\text{Ni}(\text{MS}_4)_2]$  ( $\text{M} = \text{Mo, W}$ ) bei der Reaktion in Wasser auch amorphe Produkte auf, die im Gegensatz zum Komplex nicht in Nitromethan löslich sind und so abgetrennt werden können<sup>[134, 136]</sup>. In  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  entsteht jedoch nur der Komplex<sup>[192a]</sup>. Dioxodithiometallate bilden in Wasser erwartungsgemäß keine Nebenprodukte, jedoch muß hier wegen der großen Zersetzungsgeschwindigkeit der Anionen (vgl. Abschnitt 3) sehr schnell gearbeitet werden<sup>[135]</sup>.

Tabelle 2. Anionen des Typs  $[\text{M}'(\text{MO}_{4-n}\text{S}_n)_2]^{m-}$  und  $[\text{LM}'(\text{MS}_4)_n]^{2-}$  sowie ihre Eigenschaften [a].

Anion	Farbe	NIR/VIS/UV [ $10^3 \text{ cm}^{-1}$ ] [b, m]		IR [ $\text{cm}^{-1}$ ] [p]			$-E_{1/2}^{\text{I}}$ [o] [V]	Lit.
		L → d( $\text{M}'$ )	L → L*	d → d	$\nu(\text{MO}_{\text{term}})$	$\nu(\text{MS}_{\text{term}})$	$\nu(\text{MS}_{\text{br}})$	
$[\text{Fe}(\text{MoS}_4)_2]^{3-}$	violett	15.9 (17.3 [c])	19.7, 24.4	—	495/472	438	—	[148, 149]
$[\text{Fe}(\text{WS}_4)_2]^{3-}$	orange	18 (20 [c])	23, 27	—	—	—	—	[d]
$[\text{Fe}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$	grün	16.2	23.4, 26.7	8.7	493/484	438	0.25	[144, 180, 188]
$[\text{Co}(\text{MoO}_2\text{S}_2)_2]^{2-}$	grün	14.7 (22.6 [c])	29.1, 33.1	≈ 8.3	903/884	453/447	0.64	[135, 139]
$[\text{Co}(\text{WS}_2)_2]^{2-}$	olivgrün	12.2	25.8	≈ 8.6	500/491	450/442	0.48	[136, 142, 187]
$[\text{Co}(\text{WOS}_2)_2]^{2-}$	olivgrün	13.8	27.2, 30.3	≈ 8.3	917/907	490/485	0.52	[137, 180]
$[\text{Co}(\text{WO}_2\text{S}_2)_2]^{2-}$	blaugrün	16.4 (27.9 [c])	31.7	≈ 7.5	927/892	—	0.68	[135, 138]
$[\text{Ni}^{(75)}\text{MoS}_4]^{2-}$	dunkelbraun	19.5, 25.3, 30.0	—	—	513/494.0	455.5/442.5	0.52	[134, 180, 182] [g, l]
$[\text{Ni}(\text{MoOS}_3)_2]^{2-}$	braun	21.8, 27.6, 31.0	—	896/884	500/492	458/446	0.58	[139, 180]
$[\text{Ni}(\text{MoO}_2\text{S}_2)_2]^{2-}$	braun	27.0, (31.0), 34.7	14.3	896/880	—	463/453	0.62	[135, 139]
$[\text{Ni}^{(75)}\text{WS}_4]^{2-}$	rotbraun	23.8, 26.3	—	≈ 14.3	496/490	449	0.54	[136, 183] [l]
$[\text{Ni}(\text{WOS}_3)_2]^{2-}$	braun	26.3, 30.1	—	14.5	921/908	496/486	0.58	[137, 180]
$[\text{Ni}^{(75)}\text{WO}_2\text{S}_2]^{2-}$	braungelb	31.5, 34.7	15.0	916.1/882.4	—	451.1	0.68	[135, 138, 184] [l, q]
$[\text{Pd}(\text{MoS}_4)_2]^{2-}$	rot	21.2, 26.1, 28.6, 31.6	—	—	513/497	450/435	1.09	[191, 192a, 180]
$[\text{Pd}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$	braunrot	25.2, 27.2, 31.9	—	—	499/491	440	1.05	[191, 192a, 180]
$[\text{Pt}(\text{MoS}_4)_2]^{2-}$	rot	19.5, 24.3, ≈ 27.5, 32.5	—	—	510/496	454/433	—	[191, 192a, 180]
$[\text{Pt}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$	braunorange	24.0, 32.0	—	—	498/489	446/438	—	[180] [f]
$[\text{Zn}^{(75)}\text{MoS}_4]^{2-}$	braun	—	17.5, 21.4, 31.9, 40.5, 42.9 [j]	—	—	516/499	456/434.5	[134, 185, 186b] [l]
$[\text{Zn}(\text{MoOS}_3)_2]^{2-}$	orange	—	≈ 21.7, 25.1, 33.0	—	898	502	456/437	[139, 186b]
$[\text{Zn}^{(75)}\text{WS}_4]^{2-}$	orange	—	21.7, 25.3	—	—	492.4/487.2/445.5/435	—	[136, 141, 186b] [l]
$[\text{Zn}(\text{WOS}_3)_2]^{2-}$	gelb	—	≈ 25.3, 29.5	—	918/904	495/485	440	[137, 186b]
$[\text{Cd}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$	orange	—	21.0, 25.3 [e]	—	—	493/486	435	[178, 186b]
$[\text{Hg}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$	orange	—	≈ 21, 25.3 [e]	—	—	493/486	431	[178, 186b]
$[\text{Cl}_2\text{Fe}^{(75)}\text{MoS}_4]^{2-}$ [h, i]	dunkelrot	17.1, 19.2	21.2, 23.0, 31.9, 35.2	9.5	—	503/488	452/(427)	[188] [k]
$[\text{Cl}_2\text{Fe}^{(100)}\text{MoS}_4]^{2-}$ [h, i]	s. o.	s. o.	s. o.	s. o.	—	496/483.5	447.5/(427)	[188] [k, l]
$[\text{Cl}_2\text{Fe}(\text{WS}_4)]^{2-}$ [h]	rot	19.4, 22.6	24.1, 26.8	8.7	—	492/482	443/438	[188]
$[(\text{NO})_2\text{Fe}(\text{WS}_4)]^{2-}$	dunkelrot	22.5	25.6	(15.6)	—	487	450/443	[144, 180] [n]
$[(\text{dmf})_2\text{Fe}(\text{WS}_4)]^{2-}$	rot	—	—	—	—	484/472	462/446	[178, 180]
$[\text{NCCu}^{(75)}\text{MoS}_4]^{2-}$	rot	—	21.2, ≈ 22.2, 31.5, 40.5, 44.6 [j]	—	—	500/486	447/416	[186b] [k, l]
$[\text{NCCu}^{(100)}\text{MoS}_4]^{2-}$	s. o.	—	s. o.	—	—	493/481	443/415	[186b] [k, l]

[a]  $\text{M} = \text{Mo, W; M}' = \text{Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cu, Zn, Cd, Hg; n} = 2, 3, 4$ . [b] Zuordnung der Elektronenspektren bei starken  $\text{M}'-\text{L}$ -Wechselwirkungen approximativ (vgl. Text). [c] Möglicherweise Bande vom Typ  $d(\text{M}') \rightarrow L^*$ . [d] W. E. Newton, persönliche Mitteilung. [e] Festkörper-Reflexionsspektren [f] A. Müller, M. C. Chakravorti, H. Dornfeld, Z. Naturforsch. B 30, 162 (1975). [g] Die in [192a] angegebenen Spektren der Komplexe  $[\text{M}'(\text{MS}_4)_2]^{2-}$  ( $\text{M}' = \text{Ni, Pd, Pt}$ ) sind nicht alle richtig, da sich einige  $\text{NET}_4^+$ -Salze in Lösung schnell zersetzen, z. B.  $(\text{NET}_4)_2[\text{Ni}(\text{MoS}_4)_2]$ , bei dem die in [192a] nicht angegebenen längerwelligen Bandenmaxima schwer zu messen sind. Die von uns angegebenen Bandenmaxima der Lösungsspektren stimmen mit denen der Festkörper-Reflexions-Spektren überein. [h] Repräsentativ für Komplexe des Typs  $[\text{X}_2\text{Fe}(\text{MS}_4)]^{2-}$  (vgl. Tabelle 3). [i]  $\text{PPh}_4^+$ -Salz. [j] Messungen an  $\text{NMe}_4^+$ -Salzen (vgl. Abb. 23 sowie Text). [k] Vgl. auch Tabelle 1 (Isotopenpanden und Normalkoordinaten-Analyse: A. Müller, E. Krickemeyer, W. Jaegermann, Sun Che, unveröffentlicht). [l] Die Isotopenangaben beziehen sich auf die IR-Daten; vgl. entsprechende Literatur. [m] Die noch nicht publizierten Spektren wurden von  $\text{PPh}_4^+$ -Salzen (wenn nicht besonders vermerkt) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{CH}_3\text{CN}$  gemessen (häufig nur Hauptabsorptionsmaxima angegeben). [n] Das  $\text{PPh}_4^+$ -Salz ist isostрукturell mit dem des entsprechenden Co-Komplexes [144]. [o] Cyclovoltammetrische Werte der Ni- (vgl. auch [192a]), Co- und Fe-Komplexe:  $\text{PPh}_4^+$ -Salze in Dimethylformamid ( $10^{-3} \text{ M}$ ): Leitsalz  $\text{NET}_4\text{I}$  oder  $\text{NPr}_4^+(\text{PF}_6^-)$ ; Pt-Elektrode; gegen  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{LiCl}(\text{sat})\text{EtOH}$  ( $E_{\text{N}} = +0.143 \text{ V}$ ); 200 [mV/s]; Pd-Komplexe gegen SCE [191, 192a];  $E_{1/2}^{\text{I}}$ -Werte entsprechend Gl. (l). [p]  $\nu(\text{M}'\text{S}) \approx 270-330 \text{ cm}^{-1}$ . [q]  $\text{PPh}_4^+$ -Salz/Nujol;  $\nu(\text{WS})$  mit  $\Delta\nu = \nu^{(75)}\text{Ni} - \nu^{(62)}\text{Ni} \approx 0$ ;  $\nu(\text{NiS}) = 315.0$  ( $\Delta\nu = 6.1$ ) und 322.5 ( $1.3 \text{ cm}^{-1}$ ).

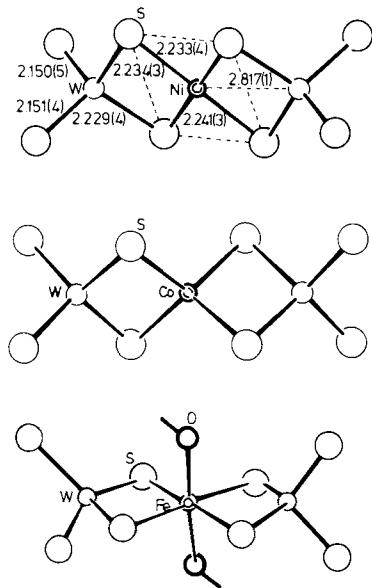


Abb. 14. Bis(tetrathiometallato)-Komplexe:  $[\text{Ni}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$  (AsPh<sub>4</sub><sup>+</sup>-Salz),  $[\text{Co}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$  und  $[\text{Fe}(\text{dmso})_2(\text{WS}_4)_2]^{2-}$  (PPh<sub>4</sub><sup>+</sup>-Salz) mit quadratisch-planar, tetraedrisch bzw. oktaedrisch koordiniertem Zentralatom (vgl. Tabelle 2 und 3) [121, 142, 178, 180].

In allen Komplexen der Tabelle 2 koordinieren  $\text{MO}_{4-n}\text{S}_n^{2-}$ -Liganden zweizähnig über Schwefel<sup>[137-139]</sup>. Die von uns früher spektroskopisch nachgewiesenen Strukturtypen der Bis(thiomettallato)-Komplexe mit verschiedener Koordination des Zentralatoms M' sind in Abbildung 14 dargestellt (Bestätigung durch Einkristall-Strukturanalyse für  $[\text{Ni}(\text{MoS}_4)_2]^{2-}$ <sup>[140]</sup>,  $[\text{Co}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ <sup>[142]</sup>,  $[\text{Ni}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ <sup>[121]</sup>,  $[\text{Zn}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ <sup>[141]</sup> und  $[\text{Hg}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ <sup>[143]</sup> (vgl. Tabelle 3)).

Einige Bis(thiomettallato)-Komplexe existieren mit unterschiedlicher Elektronenpopulation, z. B.  $[\text{Co}(\text{WS}_4)_2]^{n-}$  ( $n = 2, 3, 4$ ) und  $[\text{Fe}(\text{WS}_4)_2]^{n-}$  ( $n = 2, 3$ ). Die Fe-Komplexe konnten kristallin als  $\text{XR}_4^+$ -Salze isoliert werden. Die Existenz von  $[\text{Fe}(\text{WS}_4)_2]^{3-}$  war zu erwarten, da das zweifach negative Anion im Cyclovoltammogramm reversible Ein-Elektronen-Reduktion mit nur relativ schwach negativem  $E_{1/2}^1$ -Wert zeigt (Abschnitt 5.2).

Die Reaktionen im System  $\text{Fe}^{2+}/\text{MS}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ), das von bioanorganischem Interesse ist, sind sehr kompliziert. Während  $[\text{Fe}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$  (wie auch z. B.  $[\text{Co}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$  und andere zweifach negativ geladene Komplexe (Tabelle 2)) aus Wasser isoliert werden kann<sup>[144]</sup>, erhält man bei der entsprechenden Reaktion von  $\text{Fe}^{2+}$  mit

Tabelle 3. Multi-Metall-Komplexe mit Thiometallat-Liganden (gemittelte M—S- und M...M'-Abstände in Å) [a].

Verbindung	Farbe	M—S <sub>br</sub>	M—S <sub>term</sub>	M...M'	Lit.
$(\text{PPh}_3)_2\text{N}(\text{Et}_4)_2[\text{Fe}(\text{MoS}_4)_2]$	violett	2.256	2.171	2.740	[148]
$(\text{Et}_4)_2[\text{PhS}_2\text{Fe}(\text{MoS}_4)]$	dunkelrot	2.246	2.154	2.750	[151]
$(\text{Et}_4)_2[\text{PhS}_2\text{Fe}(\text{MoS}_4)]$	dunkelrot	2.255	2.153	2.756	[152]
$(\text{Et}_4)_2[\text{Cl}_2\text{Fe}(\text{MoS}_4)]$	dunkelbraun	[e]	[e]	2.786	[152]
$[\text{Fe}(\text{dmso})_3][\text{Cl}_2\text{Fe}(\text{MoS}_4)]$	dunkelrot	[e]	[e]	2.775	[155]
$(\text{PPh}_4)_2(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Me}_3)[\text{Cl}_2\text{Fe}(\text{MoS}_4)]$	dunkelrot	[e]	[e]	2.775	[154, 157]
$[\text{Fe}(\text{dmso})_3][\text{Cl}_2\text{Fe}(\text{WS}_4)]$	braun	[e]	[e]	≈ 2.77	[158]
$(\text{PPh}_4)_2(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Me}_3)[\text{Cl}_2\text{Fe}(\text{WS}_4)]$	rot	[e]	[e]	2.808	[157]
$[\text{Fe}(\text{dmso})_3][\text{Cl}_2\text{Fe}(\text{MoS}_4)]$	dunkelbraun	[e]	[e]	≈ 2.78	[156]
$(\text{PPh}_4)_2[\text{S}_2\text{Fe}(\text{MoS}_4)]$	dunkelbraun	2.253	2.145	2.731	[153]
$(\text{PPh}_4)_2[\text{S}_2\text{Fe}(\text{WS}_4)]$	dunkelrot	2.255	2.157	2.753	[153]
$(\text{PPh}_4)_2[\text{FeCl}_2(\text{MoS}_4)]$	braun	2.204	—	2.775	[132]
$(\text{PPh}_4)_2[\text{Co}(\text{WS}_4)_2]$	olivgrün	2.219	2.139	2.798	[142]
$(\text{PPh}_4)_2[\text{Ni}(\text{MoS}_4)_2]$	dunkelbraun	2.227	2.151	2.798	[140]
$(\text{AsPh}_3)_2[\text{Ni}(\text{WS}_4)_2]$	rotbraun	2.232	2.151	2.817	[121]
$(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{WS}_4)_2]$	orange	2.233	2.156	2.927	[141]
$(\text{PPh}_4)_2[\text{Hg}(\text{WS}_4)_2]$	orange	2.246	2.173	3.088	[143]
$\text{NH}_4\text{Cu}(\text{MoS}_4)$	rot	2.19	—	2.70	[133]
$\text{NH}_4\text{Cu}(\text{WS}_4)$	hellrot	[d]	—	2.72 [b]	[160]
$[\text{Cu}_3\text{MoS}_3\text{Cl}](\text{PPh}_3)_3\text{S}$	rot	2.254	2.118	2.700	[165] [o]
$[\text{Cu}_3\text{MoS}_3\text{Cl}](\text{PPh}_3)_3\text{O}$	dunkelrot	2.259	1.769 [c]	2.718	[154] [o]
$[\text{Cu}_3\text{WS}_3\text{Cl}](\text{PPh}_3)_3\text{S}$	gelb	2.251	2.131	2.717	[166] [o]
$[\text{Cu}_3\text{WS}_3\text{Cl}](\text{PPh}_3)_3\text{O}$	gelb	2.241	1.754 [c]	2.738	[164] [o]
$[\text{Cu}_4\text{W}_2\text{S}_6](\text{PPh}_3)_4\text{O}_2$	orangerot	2.251	1.696 [c]	2.780	[172]
$[\text{Cu}_4\text{W}_2\text{S}_6](\text{P}_2\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{O}_2$	orange	2.248	1.70 [c]	2.784	[i]
$[\text{Ag}_4\text{Mo}_2\text{S}_6](\text{PPh}_3)_4\text{S}_2$	violett	2.227	2.108	2.975	[167] [j, n]
$[\text{Ag}_4\text{W}_2\text{S}_6](\text{PPh}_3)_4\text{S}_2$	orangerot	2.234	2.121	2.997	[167] [k, n]
$[\text{Ag}_4\text{W}_2\text{S}_6](\text{PMePh}_2)_4\text{S}_2$	orange	2.225	2.131	3.002	[170]
$(\text{PMePh}_2)_2\text{Au}_2(\text{WS}_4)$	[d]	2.219	—	2.840	[l]
$(\text{PPh}_3)_2\text{Ag}_2(\text{MoS}_4) \cdot 0.8\text{CH}_2\text{Cl}_2$	rot	2.205	—	2.945	[169]
$(\text{PPh}_3)_2\text{Ag}_2(\text{WS}_4) \cdot 0.8\text{CH}_2\text{Cl}_2$	gelb	2.207	—	2.971	[168]
$(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}_2(\text{MoS}_4) \cdot 0.8\text{CH}_2\text{Cl}_2$	rot	2.208	—	2.709	[154] [m]
$(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}_2(\text{WS}_4) \cdot 0.8\text{CH}_2\text{Cl}_2$	gelb	2.214	—	2.740	[169]
$(\text{PPh}_3)_2[\text{NCCu}(\text{MoS}_4)]$	rot	2.245	2.163	2.630	[155]
$(\text{NMe}_3)_2\text{NCCu}(\text{MoS}_4)[\text{CuCN}]$	dunkelbraun	2.218	—	—	[174]
$(\text{PPh}_3)_2[\text{Au}_2(\text{WS}_4)_2]$	dunkelrot	[e, h]	2.136 [h]	—	[175]
$(\text{PPh}_3)_2[\text{Au}_2(\text{WOS}_3)_2]$	orange	[e, h]	1.745 [c]	—	[176]
$(\text{PPh}_3)_2[\text{Sn}_2(\text{WS}_4)_4]$	orange	2.231 [f]	2.154 [f]	2.168 [g]	[177]
		2.199 [g]	2.168 [g]	—	

[a]  $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \text{M}' = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Hg}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Sn}$ . [b] Entspricht der halben Länge der c-Achse. [c]  $\text{M}—\text{O}$ -Abstand. [d] Nicht angegeben. [e] Wegen statistischer Fehlordnung nicht bestimmt. [f] Werte für den zweizähnigen Liganden. [g] Werte für den „dreizähnigen“ Liganden. [h] Vgl. Abb. 20. [i] R. Doherty, C. R. Hubbard, A. D. Mighell, A. R. Siedle, J. Stewart, Inorg. Chem. 18, 2991 (1979). [j] A. Müller, H. Böggel, E. König-Ahlborn, W. Hellmann, ibid. 18, 2301 (1979). [k] A. Müller, H. Böggel, E. König-Ahlborn, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 739. [l] J. C. Huffmann, R. S. Roth, A. R. Siedle, J. Am. Chem. Soc. 98, 4340 (1976). [m] A. Müller, H. Böggel, E. König-Ahlborn, Inorg. Chem. Acta 45, L249 (1980). [n] Die Kristallstrukturen der entsprechend hergestellten Ag-Komplexe mit den Liganden  $\text{MOS}_3^{2-}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) und  $\text{WO}_2\text{S}_2^{2-}$  konnten mangels geeigneter Einkristalle bisher nicht bestimmt werden. [o] A. Müller, H. Böggel, U. Schimanski, T. K. Hwang, Inorg. Chim. Acta, im Druck.

$\text{MoS}_4^{2-}$  nach Gl. (i) im allgemeinen uneinheitliche und von den Fällungsbedingungen abhängige Produkte<sup>[144, 145]</sup> (ungefähre Zusammensetzung  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{MoS}_4)_2]$ ), die nach unseren Angaben<sup>[144]</sup> aber keine diskreten  $[\text{Fe}(\text{MoS}_4)_2]^{2-}$ -Ionen enthalten und wegen des amorphen Zustandes nicht eindeutig charakterisiert werden können. Im System  $\text{Fe}^{2+}/\text{MoS}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$  bildet sich jedoch nach dem Mössbauer-Spektrum der eingefrorenen Lösung<sup>[149]</sup> (vgl. Abschnitt 5.2 sowie Abb. 26) vorwiegend das dreifach negativ geladene Anion  $[\text{Fe}(\text{MoS}_4)_2]^{3-}$ <sup>[147]</sup>, das bisher nur aus Fe-Komplexen mit S-haltigen Liganden und  $\text{MoS}_4^{2-}$  erhalten werden konnte<sup>[148]</sup>. Diese Reaktion zeigt die große Stabilität von  $[\text{Fe}(\text{MoS}_4)_2]^{3-}$  und beweist, daß für die Reduktion nicht wie bisher angenommen<sup>[148, 221]</sup> organische, schwefelhaltige Liganden notwendig sind. Daher gelang es auch,  $[\text{Fe}(\text{MoS}_4)_2]^{3-}$  direkt aus einer Lösung von  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  und  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  (1:1) als  $\text{NMe}_4^+$ -Salz zu isolieren (Fällung mit Isopropylalkohol)<sup>[149]</sup>. (Die reduzierte Spezies bildet sich auch durch Umsetzung einer Suspension von  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)$  in Dimethylformamid mit  $\text{MoS}_4^{2-}$ <sup>[149]</sup>.) Während die größere Stabilität des dreifach negativ geladenen Komplexes gegenüber dem zweifach geladenen Komplex anhand des MO-Schemas verständlich wird (Abschnitt 5), ist der Mechanismus der Reduktion noch nicht geklärt. (Bei der Reaktion von  $\text{Cu}^{II}$  mit  $\text{MoS}_4^{2-}$ , aber auch mit  $\text{WS}_4^{2-}$ , bilden sich analog  $\text{Cu}^I$ -Komplexe.) Der hier erwähnte Befund ist auch im Hinblick auf Versuche zur Herstellung von FeSMo-Clustern mit niederwertigem Mo von Interesse (Abschnitt 6), da die Ein-Elektronen-Reduktion im obigen System ohne zusätzliches Reduktionsmittel abläuft.

Die beschriebene Neigung des  $\text{MoS}_4^{2-}$ -Liganden, verbrückend zu fungieren (durch die hohe  $\text{Fe} \rightarrow \text{MoS}_4$ -Elektronen delokalisation erfolgt leicht weitere Koordination; vgl. Abschnitt 5), wird durch die Reaktion<sup>[150]</sup>



veranschaulicht. Im so erhaltenen Dreikern-Komplex (Abb. 15) wirkt  $\text{MoS}_4^{2-}$  (wie auch in den ersten beiden Komplexen in Abb. 18) als doppelt verbrückender Ligand.

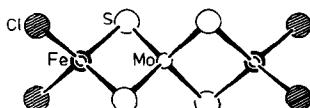


Abb. 15. Struktur von  $[(\text{Cl}_2\text{Fe})_2(\text{MoS}_4)]^{2-}$ . Dieser Komplex enthält einen doppelt verbrückenden  $\text{MoS}_4^{2-}$ -Liganden (weitere Beispiele in Abb. 18) [132].

Der diskrete Bis(tetrathiomolybdato)-Komplex von (formal)  $\text{Fe}^{II}$  ist nicht stabil. Beispiele für stabile isolierte Komplexe des Typs  $[\text{X}_2\text{Fe}(\text{MS}_4)]^{2-}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ), die formal  $\text{Fe}^{II}$  und einen Thiometallat-Liganden enthalten (Grund: die untere Gruppe von Orbitalen mit vorwiegend d-Charakter liegt hier bei einer signifikant höheren Energie; vgl. Abb. 25 und Abschnitt 5.2), sind  $(\text{NEt}_4)_2[(\text{PhS})_2\text{Fe}(\text{MoS}_4)]^{151, 152}$ ,  $(\text{PPh}_4)_2[(\text{S}_5)\text{Fe}(\text{MoS}_4)]^{153}$ ,  $(\text{PPh}_4)_2[(\text{S}_5)\text{Fe}(\text{WS}_4)]^{153}$ ,  $(\text{PPh}_4)(\text{N}(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Me}_3)[\text{Cl}_2\text{Fe}(\text{MoS}_4)]^{154, 157}$  (vgl. Abb. 16),

$(\text{NEt}_4)_2[\text{Cl}_2\text{Fe}(\text{MoS}_4)]^{152}$ ,  $[\text{Fe}(\text{dmso})_6]\text{Cl}_2\text{Fe}(\text{MoS}_4)]^{155}$ ,  $[\text{Fe}(\text{dmso})_6]\text{Cl}_2\text{Fe}(\text{MoOS}_3)]^{156}$ ,  $(\text{PPh}_4)(\text{N}(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Me}_3)\text{Cl}_2\text{Fe}(\text{WS}_4)]^{157}$  und  $[\text{Fe}(\text{dmso})_6]\text{Cl}_2\text{Fe}(\text{WS}_4)]^{158}$ . (Zur Herstellung von  $(\text{NEt}_4)_2[(\text{PhS})_2\text{FeS}_2\text{Fe}(\text{MoS}_4)]$  vgl. [159].) Alle Verbindungen (mit Ausnahme der zuletzt genannten) wurden durch Einkristall-Strukturanalyse charakterisiert (vgl. Tabelle 3).  $\text{MS}_4^{2-}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) wirkt in allen Komplexen als zweizähniger Ligand (vgl. Abb. 16). Die Verbindungen mit dem Kation  $[\text{Fe}(\text{dmso})_6]^{2+}$  sind möglicherweise wegen ihres höheren Fe-Gehaltes als Edukte interessant.

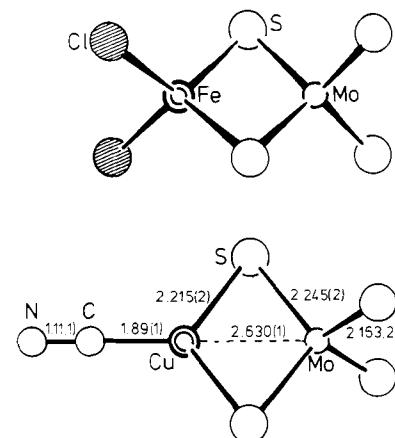


Abb. 16. Struktur von  $[\text{Cl}_2\text{Fe}(\text{MoS}_4)]^{2-}$  und  $[\text{NCCu}(\text{MoS}_4)]^{2-}$ , zwei einfachen Komplexen mit nur einem zweizähnigen  $\text{MoS}_4^{2-}$ -Liganden [152, 155, 157].

Die Reaktion von  $\text{Cu}^{2+}$ - mit  $\text{MS}_4^{2-}$ -Ionen ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) führt zu Produkten mit polymeren Anionen wie  $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{MoS}_4)$ <sup>[133]</sup> und  $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{WS}_4)$ <sup>[160]</sup>. In diesen Verbindungen liegen Ketten aus kantenverknüpften  $\text{CuS}_4$ - und  $\text{MS}_4$ -Tetraedern vor. Das Thiometallat-Ion wirkt hier formal als doppelt verbrückender Ligand. Abbildung 17 zeigt einen weiteren kettenförmigen Komplex mit  $\text{Cu}^{+}$ - und  $\text{MoS}_4^{2-}$ -Ionen.

Kantenverknüpfte  $\text{CuX}_4$ - und  $\text{MX}_4$ -Tetraeder liegen ebenfalls in den Verbindungen  $\text{Cu}_3\text{MX}_4$  ( $\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}$ )<sup>[161-163]</sup> mit Sulfvanit-Struktur vor. Die „Polymerisation“ eines Kupfer-Thiomallat-Systems kann durch zu-

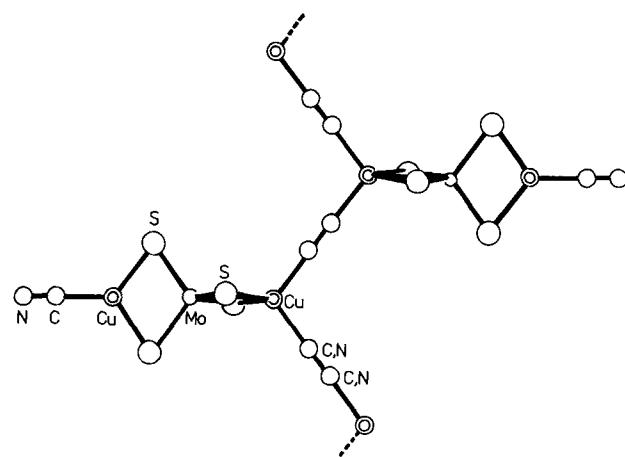


Abb. 17. Struktur des polymeren Anions in  $(\text{NMe}_4)_2\text{NCCu}(\text{MoS}_4)[\text{CuCN}]$ .

sätzliche Liganden an Cu, z. B.  $\text{PPh}_3$  oder  $\text{CN}^-$ , verhindert werden. Im Reaktionssystem  $\text{M}'^+/\text{MO}_{4-n}\text{S}_n^{2-}/\text{PR}_3$  ( $\text{M}'=\text{Cu, Ag, Au}; \text{M}=\text{Mo, W}; n=4, 3; \text{R}_3=\text{Ph}_3, (\text{C}_7\text{H}_7)_3, \text{MePh}_2$ ) bilden sich folgende strukturchemisch interessante Verbindungstypen mit zweifach, dreifach und quasi-vierfach verbrückenden Thiometallat-Liganden:

a) *Verbindungen mit zentraler Kubuseinheit*  $\{\text{Cu}_3\text{MS}_3\text{Cl}\}(\text{PPh}_3)_3\text{X}$  ( $\text{M}=\text{Mo, W}; \text{X}=\text{S, O}$ ): Der zentrale Kubus ist stark verzerrt (vgl. Abb. 18 und 19). Der  $\text{MXS}_3^{2-}$ -Ligand wirkt hier dreifach verbrückend. Die Koordinationspolyeder der drei Cu-Atome sind nicht äquivalent. Während ein Cu-Atom verzerrt tetraedrisch umgeben ist, liegt bei den beiden anderen ein Übergang zu trigonal-planarer Koordination vor (vgl. Tabelle 3).

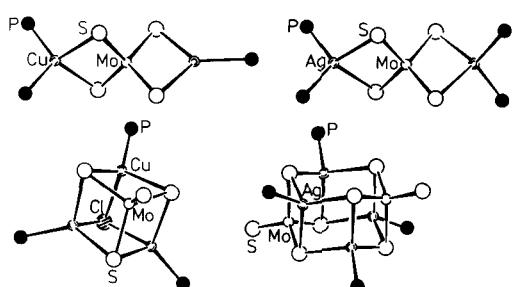


Abb. 18. Beispiele für Multi-Metall-Komplexe im System  $\text{M}'^+/\text{MO}_{4-n}\text{S}_n^{2-}/\text{PPh}_3$  ( $n=3, 4; \text{M}'=\text{Cu, Ag}; \text{M}=\text{Mo, W}$ ):  $(\text{PPh}_3)_3\text{Cu}_2(\text{MoS}_4)$ ,  $(\text{PPh}_3)_4\text{Ag}_2(\text{MoS}_4)$ ,  $[\text{Cu}_3\text{MoS}_3\text{Cl}](\text{PPh}_3)_3\text{S}$ ,  $[\text{Ag}_4\text{Mo}_2\text{S}_6](\text{PPh}_3)_2\text{S}_2$  (Literatur vgl. Tabelle 3).

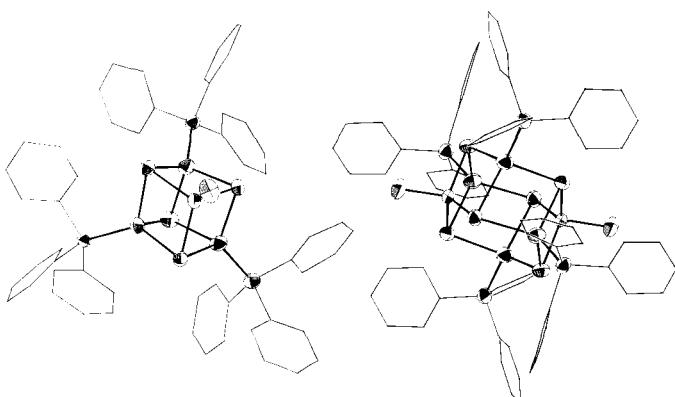


Abb. 19. ORTEP-Zeichnung der Gesamtstruktur von  $[\text{Cu}_3\text{WS}_3\text{Cl}](\text{PPh}_3)_3\text{S}$  und  $[\text{Ag}_4\text{W}_2\text{S}_6](\text{PPh}_3)_4\text{S}_2$  (vgl. Abb. 18).

b) *Verbindungen mit neuartiger Käfigstruktur*  $\{\text{M}'_4\text{M}_2\text{S}_6\}(\text{PR}_3)_4\text{X}_2$  ( $\text{M}'=\text{Cu, Ag}; \text{M}=\text{Mo, W}; \text{X}=\text{S, O}; \text{R}_3=\text{Ph}_3, (\text{C}_7\text{H}_7)_3, \text{MePh}_2$ ): Der neuartige Käfig entsteht formal durch Verknüpfung von zwei  $\text{MS}_2\text{M}_2\text{S}$ -Ringen (vgl. Abb. 18 und 19). Der  $\text{MXS}_3^{2-}$ -Ligand wirkt in diesem Verbindungstyp quasi-vierfach verbrückend (Bindungen zu allen vier  $\text{M}'$ -Atomen; vgl. Tabelle 3).

c) *Dreikern-Komplexe*  $(\text{PR}_3)_n\text{M}'_2(\text{MS}_4)$  ( $\text{M}'=\text{Cu, Ag, Au}; \text{M}=\text{Mo, W}; \text{R}_3=\text{Ph}_3, \text{MePh}_2; n=2, 3, 4$ ): Jeweils zwei  $\text{M}'$ -Atome werden von einem zweifach verbrückenden  $\text{MS}_4^{2-}$ -Liganden verknüpft. Die  $\text{M}'$ -Atome haben einen oder zwei  $\text{PR}_3$ -Liganden, so daß für  $n=4$  beide Atome verzerrt tetraedrisch, für  $n=2$  beide annähernd trigonal-planar umgeben sind und für  $n=3$  ein Atom tetraedrisch, das andere trigonal-planar koordiniert ist (vgl. Abb. 18 und Tabelle 3). Die Strukturen der Verbindungen mit  $n=4$ ,

$(\text{PPh}_3)_4\text{Ag}_2(\text{WS}_4)^{[168]}$ ,  $(\text{PPh}_3)_4\text{Ag}_2(\text{MoS}_4)^{[155, 169]}$  und  $(\text{PMePh}_2)_4\text{Ag}_2(\text{WS}_4)^{[170]}$  sind bisher nicht durch Einkristall-Strukturanalyse gesichert, jedoch ist der in Abbildung 18 dargestellte Strukturtyp in Einklang mit spektroskopischen Befunden ( $^{31}\text{P}$ -NMR-, IR-, Raman- und besonders Resonanz-Raman-Spektren)<sup>[171]</sup>.

In den Verbindungen mit Käfig- und Kubus-Struktur geht ein Thiometallat-Ligand bemerkenswerterweise sechs Bindungen zu Cu- oder Ag-Atomen ein (vgl. Tabelle 3).

Die unter a) bis c) aufgeführten Verbindungstypen haben Bildungstendenzen in etwa gleicher Größenordnung; daher entstehen leicht mehrere Verbindungen nebeneinander<sup>[167, 172, 173]</sup>. Geringfügige Änderungen der Konzentrationsverhältnisse der Reaktionspartner können das Gleichgewicht stark zugunsten einer Verbindung verschieben. So wird z. B. durch Erniedrigung der Cu-Konzentration erwartungsgemäß die Bildung von  $[\text{Cu}_4\text{W}_2\text{S}_6](\text{PPh}_3)_4\text{O}_2$  gegenüber der von  $[\text{Cu}_3\text{WS}_3\text{Cl}](\text{PPh}_3)_3\text{O}$  begünstigt<sup>[172]</sup>.

Im System  $\text{Cu}^+/\text{MoS}_4^{2-}/\text{CN}^-/\text{XR}_4^+$  existieren ebenfalls mindestens zwei Verbindungen:  $(\text{PPh}_4)_2[\text{NCCu}(\text{MoS}_4)]^{[214]}$  (Abb. 16) und  $(\text{NMe}_4)_2\text{NCCu}(\text{MoS}_4)[\text{CuCN}]$  (Abb. 17). Die letzte Substanz ist bemerkenswert, weil hier der Komplex  $[\text{NCCu}(\text{MoS}_4)]^{2-}$  an die Cu-Atome einer unendlichen zickzackförmigen CuCN-Kette koordiniert ist<sup>[174]</sup>. Es sei hervorgehoben, daß sich  $\text{MoS}_4^{2-}$  sowohl an das CuCN-Molekül als auch an eine CuCN-Kette anlagern kann.

Thiomallat-Liganden koordinieren speziell mit weichen Kationen wie  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  und  $\text{Au}^+$  bevorzugt über Schwefel. So konnte bisher keine Verbindung des unter c) aufgeführten Strukturtyps mit  $\text{MOS}_3^{2-}$ -Liganden hergestellt werden. Diesem Prinzip folgend, haben wir mit Oxo-trithiomallaten gezielt Verbindungen mit Kubus-Struktur synthetisiert<sup>[164]</sup>.

Als bisher einzige nicht polymere Thiometallate mit 1B-Elementen ohne zusätzliche Liganden konnten  $[\text{Au}_2(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ <sup>[175]</sup> und  $[\text{Au}_2(\text{WOS}_3)_2]^{2-}$ <sup>[176]</sup>, d. h. reine Metall-Schwefel-Ringsysteme ohne organische Liganden, isoliert werden. Die Anionen bestehen jeweils aus zwei Au-Atomen, die über zwei Thiowolframat-Liganden verbrückt sind (vgl. Abb. 20).

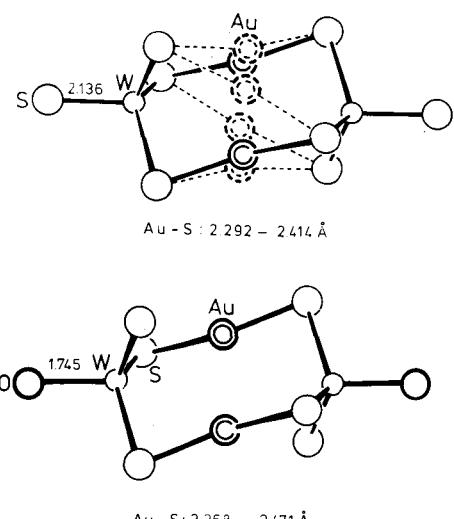


Abb. 20. Struktur von  $[\text{Au}_2(\text{WS}_4)_2]^{2-}$  und  $[\text{Au}_2(\text{WOS}_3)_2]^{2-}$ . In beiden Ionen liegt eine Fehlordnung vor, wobei sich die Au-Atome über drei Positionen verteilen [175, 176].

Verbindungen mit Thiometallat-Liganden sind auch von Elementen der 4. Hauptgruppe bekannt. In den neuartigen polynuklearen Komplexen des Typs  $[M'_2(MS_4)_4]^{4-}$  ( $M' = Sn, Pb; M = Mo, W$ ) koordinieren nichtäquivalente Thioanionen, und zwar verbrückende und zweizähnige (Abb. 21). In den Verbindungen  $(PPh_4)_4[Pb_2(MS_3)_4]$  liegen sehr wahrscheinlich entsprechende Anionen vor<sup>[177, 178]</sup>.

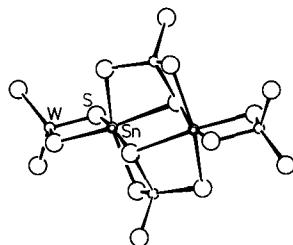


Abb. 21. Struktur von  $[Sn_2(WS_4)_4]^{4-}$  [177].

Bisher ist lediglich ein Selenometallato-Komplex bekannt, nämlich  $[Zn(WSe_4)_2]^{2-}$  [134, 179].

Bis(thiomettallato)-Komplexe von Co und besonders von Fe haben eine starke Tendenz, weitere Liganden anzulagern<sup>[144, 178, 180]</sup>,  $[(Fe(WS_4)_2)_2]^{2-}$  z. B. ein  $N_3^-$ - oder  $NCS^-$ -Ion sowie Dimethylformamid unter Bildung von  $[Fe(dmfs)_2(WS_4)_2]^{2-}$  [178, 180], das nach Schwingungs- und Mössbauer-Spektren die in Abbildung 14 angegebene Struktur hat, wobei die Art der Aufspaltung der  $\nu(WS)$ -Banden auf eine geringere  $Fe-WS_4^{2-}$ -Wechselwirkung als in den reinen Bis(thiomettallato)-Komplexen (Abb. 14) hindeutet (keine eindeutige Unterscheidung zwischen  $\nu(WS_{br})$  und  $\nu(WS_{term})$ ; Tabelle 2). In wässriger Lösung liegt möglicherweise oranges  $[Fe(H_2O)_x(WS_4)_2]^{2-}$  vor.  $[Fe(WS_4)_2]^{2-}$  und  $[Co(WS_4)_2]^{2-}$  reagieren außergewöhnlich schnell mit NO zu den Mononitrosyl-Komplexen  $[M'(NO)-(WS_4)_2]^{2-}$  [144, 181]. Ihre  $PPh_4^+$ -Salze sind isostrukturell<sup>[181]</sup>.

## 5. Spektroskopische Untersuchungen und Bindungsverhältnisse in Thiometallato-Komplexen

Spektroskopische Untersuchungen wurden sowohl zur Bestimmung der Molekülstruktur als auch zur Untersuchung der interessanten elektronischen Eigenschaften durchgeführt (vgl. Tabelle 2).

### 5.1. Schwingungsspektren und Molekülstruktur

Durch IR-spektroskopische Untersuchungen konnten die Strukturen von Komplexen des Typs  $[M'(MO_{4-n}S_n)_2]^{2-}$  bestimmt werden<sup>[117, 134-139]</sup>. Die Isotopen-Substitutions-Technik ( $^{54}Fe/^{56}Fe$ ,  $^{58}Ni/^{62}Ni$ ,  $^{63}Cu/^{65}Cu$ ,  $^{64}Zn/^{68}Zn$ ,  $^{92}Mo/^{100}Mo$ ) ermöglichte es, die Spektren der Komplexe  $[Ni(MoS_4)_2]^{2-}$  [182],  $[Ni(WS_4)_2]^{2-}$  [81, 183],  $[Ni(WO_2S_2)_2]^{2-}$  [180, 184],  $[Zn(MoS_4)_2]^{2-}$  [81, 185],  $[Zn(WS_4)_2]^{2-}$  [141],  $[NCCu(MoS_4)]^{2-}$  [186a] und  $[Cl_2Fe(MoS_4)]^{2-}$  [186a] detailliert zu interpretieren und zu zeigen, daß die  $\nu(WS_{br})$ - und besonders die  $\nu(WS_{term})$ -Schwingungen relativ charakteri-

stisch sind<sup>[182, 183, 185]</sup>. Daher sind entsprechende Bindungen schwingungsspektroskopisch leicht nachzuweisen (vgl. Abb. 22).

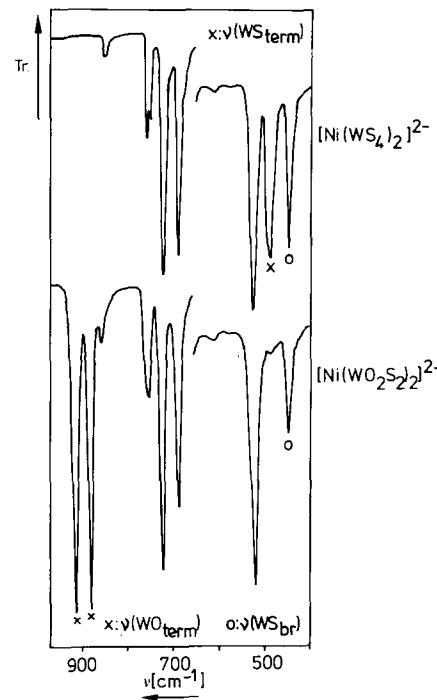


Abb. 22. IR-Spektren von  $(PPh_4)_2[Ni(WS_4)_2]$  und  $(PPh_4)_2[Ni(WO_2S_2)_2]$  im Bereich der  $WO$ - und  $WS$ -Valenzschwingungen (Beweis der Zweizähnigkeit der Liganden und der S-Koordination).

Da in Thiomolybdato-Komplexen die ligandeninternen Übergänge etwa denen in freiem  $MoS_4^{2-}$  entsprechen, gelang es auch, von fast allen in den Tabellen 2 und 3 angegebenen Komplexen Resonanz-Raman-Spektren<sup>[150, 155]</sup> (vgl. auch [193a]) zu erhalten (vgl. das Spektrum des  $MoS_4^{2-}$ -Ions; Abschnitt 2.4), in denen die Linien totalsymmetrischer Schwingungen des  $MoS_4$ -Chromophors (meist  $\nu(MoS)$ -Valenzschwingungen) deutlich verstärkt sind. Der Resonanz-Raman-Effekt ermöglicht somit einen empfindlichen Nachweis von  $MoS_4^{2-}$ -Liganden, z. B. an Cu- oder Fe-Zentren in biologischem Material (vgl. Abschnitt 6). Hierbei kann u. a. signifikant zwischen verbrückenden und zweizähnigen Liganden unterschieden werden<sup>[155]</sup> (Abb. 6).

### 5.2. Elektronenstruktur und Stabilität

Mit mehreren physikalischen Methoden wurde gefunden, daß in Thiometallato-Komplexen, die Zentralatome mit offenen d-Schalen haben, starke Metall-Liganden-Wechselwirkungen, d. h. delokalisierte Molekülorbitale vorliegen. Daher ist die Zuordnung der Elektronenübergangs-Banden (Tabelle 2) für solche Systeme nur approximativ. Die elektronischen Wechselwirkungen in  $M'S_2M$ -Systemen haben bioanorganische Relevanz (Abschnitt 6).

Die bekannten Komplexe des Typs  $[M'(MO_{4-n}S_n)_2]^{2-}$  ( $M' = Fe, Co, Ni, Pd, Pt$ ) zeigen charakteristische Absorptionsbanden, deren Lage mit der in den freien Thiometallaten grob vergleichbar ist (daher Zuordnung:  $L \rightarrow L^*$ ). Die Symmetrierniedrigung bei der Komplexbildung führt

häufig zu Aufspaltungen der Banden, wobei die Gesamtintensität praktisch unverändert bleibt. Wegen der starken M-L-Wechselwirkungen hängen die Spektren im Bereich der ligandeninternen Übergänge jedoch deutlich von der Art des Zentralatoms ab (d. h. der unterschiedliche Einfluß macht sich signifikant bemerkbar).

Eine charakteristische Aufspaltung der  $\nu_1$ -Bande von  $WS_4^{2-}$  (Tabelle 2) findet man z. B. beim Ni-Komplex. Dagegen ist die längstwellige Bande bei  $[Ni(MoS_4)_2]^{2-}$  sehr deutlich langwellig verschoben. Dies beweist unterschiedliche Wechselwirkungen, die im  $MoS_4^{2-}$ -Komplex besonders groß sein sollten.

Nach EH-SCCC-MO-Rechnungen liegen in den Komplexen  $[Ni(MS_4)_2]^{2-}$  ( $M = Mo, W$ ) starke  $3d_{xz}(Ni)$ - und  $3d_{yz}(Ni)$ - $\pi$ -Wechselwirkungen mit Ligandenorbitalen vor<sup>[126]</sup>. Bei den Multi-Metall-Komplexen mit quadratisch-planarer Koordination des Zentralatoms bewirkt die Koordinationsgeometrie eine erhebliche Störung der Elektronenstruktur der Liganden. Da die gegenüberliegenden Brücken-S-Atome der beiden Thiometallat-Liganden nur etwa 2.8 Å voneinander entfernt sind, werden die Energien der besetzten nichtbindenden 3p(S)-Ligandenorbitale zum Teil stark angehoben. Die Ni- $MS_4^{2-}$ -Wechselwirkung ist insbesondere im  $MoS_4^{2-}$ -Komplex so stark, daß eine Formulierung als  $Ni^{II}$ - $Mo^{VI}$ -Komplex die Bindungsverhältnisse nicht mehr hinreichend genau beschreibt und eine formale Reduktion des Ni-Zentrums sowie eine partielle Disulfid-Bindung zwischen den verbrückenden S-Atomen diskutiert werden muß.

Die Spektren von Komplexen mit  $d^{10}$ -Zentralatomen zeigen im wesentlichen<sup>[222]</sup> ligandeninterne Übergänge, die denen der freien Thiometallat-Ionen entsprechen. Bemerkenswert ist, daß z. B. bei  $[NCCu(MoS_4)]^{2-}$  und  $[Zn(MoS_4)_2]^{2-}$  von den drei längstwülligen Banden die erste ( $\nu_1$ ) und dritte ( $\nu_3$ ) in ihrer Struktur deutlich durch Komplexbildung verändert werden, während die zweite ( $\nu_2$ ) in Lage, Intensität und Halbwertsbreite praktisch unverändert bleibt (vgl. Abb. 23)<sup>[186b]</sup>. (Daß dies nicht für  $MoS_4^{2-}$ -Komplexe mit offenen d-Schalen gilt, z. B. Kom-

plexe mit Fe und Ni, läßt sich MO-theoretisch erklären<sup>[126]</sup>.) MO-Rechnungen ergeben, daß durch Komplexbildung die  $t_1$ -Orbitale der  $MS_4^{2-}$ -Liganden erwartungsgemäß viel stärker gestört werden als die  $3t_2$ -, 2e- und  $4t_2$ -MOs<sup>[126]</sup>. Hieraus folgt, daß an dem der  $\nu_2$ -Bande entsprechenden Übergang in  $MoS_4^{2-}$  das  $t_1$ -Orbital nicht beteiligt ist; dadurch wird die Zuordnung<sup>[90]</sup>  $\nu_2 \cong 3t_2 \rightarrow 2e$  und  $\nu_3 \cong t_1 \rightarrow 4t_2$  gestützt<sup>[186b]</sup>. Dies ist wahrscheinlich ein wesentlicher Beitrag zum alten Zuordnungsproblem der Elektronenanregungs-Banden von tetraedrischen Chalkogenometallaten der Übergangsmetalle<sup>[44]</sup>.

Die Fe- und Co-Komplexe des oben angegebenen Typs zeigen eine bemerkenswerte Bande hoher Intensität ( $\varepsilon \approx 10^3 - 10^4 [M^{-1} \text{cm}^{-1}]$ ) im NIR/VIS-Bereich (Abb. 24), die bei klassischen Komplexen ohne starke Metall-Liganden-Wechselwirkung nicht auftritt.

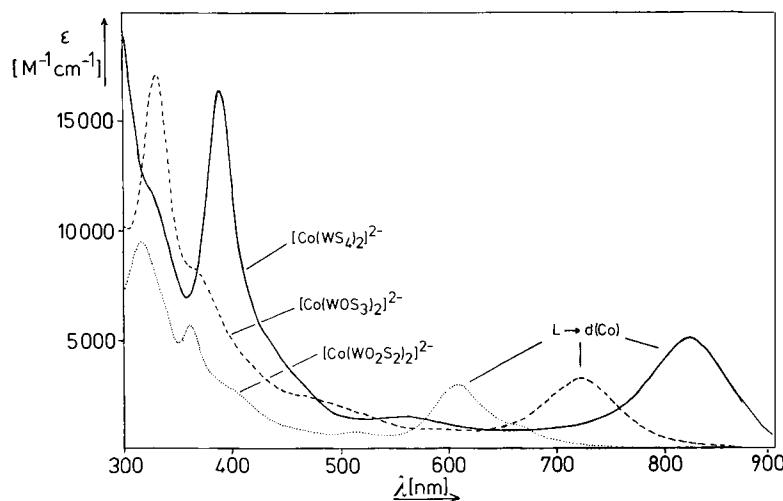


Abb. 24. Elektronenanregungs-Spektren der Komplexe  $[Co(WO_{4-n}S_n)_2]^{2-}$  in  $CH_2Cl_2$  ( $PPh_4^+$ -Salze).

Eine Zuordnung kann anhand empirischer Gesetzmäßigkeiten und durch MO-Rechnungen getroffen werden. Für analoge Komplexe nimmt die Übergangsenergie wie folgt ab<sup>[187]</sup>:

Fe- > Co-Komplex ( $X_{\text{opt}}(\text{Fe}) < X_{\text{opt}}(\text{Co})$ )  
Wolframato- > Molybdato-Komplexe  
Dithio- > Tritio- > Tetrathiometallato-Komplexe (k)

Weiterhin besteht eine lineare Beziehung zwischen den Übergangsenergien der  $[Co(MoO_{4-n}S_n)_2]^{2-}$ - und denen der entsprechenden  $[Co(WO_{4-n}S_n)_2]^{2-}$ -Komplexe. Wegen der angegebenen Befunde sollten die intensiven Banden Charge-Transfer-Übergängen des Typs  $L \rightarrow d(M')$  zuzuordnen sein.

Diese Zuordnung wird durch EH-SCCC-MO-Rechnung an entsprechenden Komplexen von Fe und Co<sup>[126]</sup> gestützt, die zu dem in Abbildung 25 gezeigten qualitativen MO-Schema führen<sup>[126, 154, 180, 187]</sup>. (Die Problematik der Reihenfolge der MOs bei diesen komplizierten Systemen ist evident; das angegebene MO-Schema vermag aber interessante Stabilitätsfragen (Abschnitt 4 sowie weiter unten) zu beantworten.) In Abbildung 25 sind folgende Klassen von MOs etwa gleicher Energie zusammengefaßt: 1. nichtbindende L-MOs mit vornehmlich 3p(S)-Charakter, 2. abge-

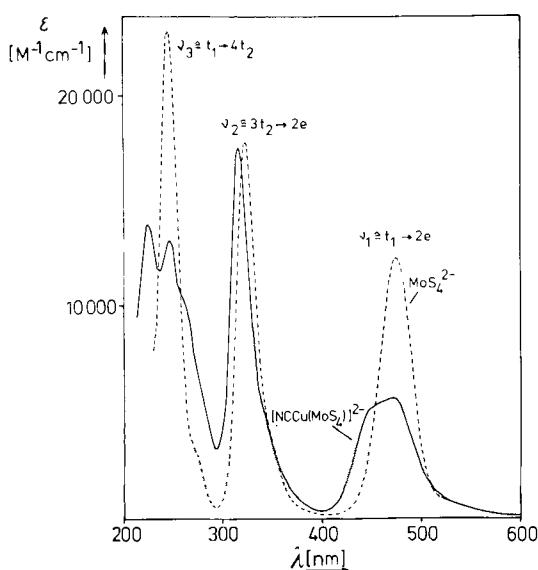


Abb. 23. Einfluß eines Koordinationszentrums auf die längstwülligen Banden von  $MoS_4^{2-}$  (Spektren von  $(NMe_4)_2[NCCu(MoS_4)]$  und  $(NMe_4)_2MoS_4$  in Acetonitril).

schlossene und nichtabgeschlossene MOs mit vornehmlich 3d(M)-Charakter (entsprechend den  $e$ - und  $t_2$ -Orbitalen in einer kristalfeldtheoretischen Beschreibung) und 3. unbesetzte  $L^*$ -MOs mit vornehmlich 4d(Mo)- bzw. 5d(W)-Charakter (entstanden aus den 2e-MOs der freien Thiometallat-Ionen<sup>[44, 117]</sup>). Charge-Transfer-Übergänge des Typs

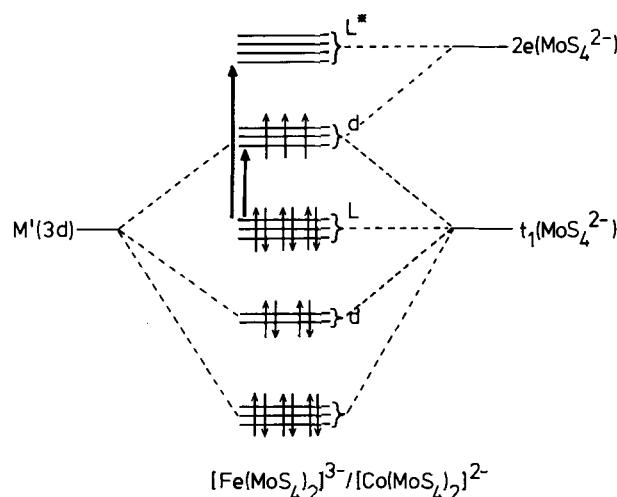


Abb. 25. Qualitatives MO-Schema der isoelektronischen Komplexe  $[Fe(MoS_4)_2]^{3-}$  und  $[Co(MoS_4)_2]^{2-}$  sowie analoger Bis(thiometallato)-Komplexe von Fe und Co mit halb bzw. voll besetzten „d-Niveaus“. Die geschweiften Klammern fassen MOs etwa gleicher Energie zusammen; zur wahrscheinlichen Reihenfolge der MOs bei anderen Fe- und Co-Komplexen vgl. Text.

$d(M') \rightarrow L^*$  sind wahrscheinlich bei höherer Energie, möglicherweise im Bereich der ersten ligandeninternen Übergänge, zu erwarten. (Die Zuordnung der Banden ist jedoch, wie in Tabelle 2 vermerkt, wegen der starken Zentralatom-Liganden-Wechselwirkung approximativ. Dies gilt auch für die in der Tabelle 2 getroffene Zuordnung zu  $d \rightarrow d$ -Übergängen.)

Die Rechnungen beweisen auch die bemerkenswerten Eigenschaften der Thiometallat-Liganden: Die MO-Koeffizienten der MOs mit 3d(M')-Charakter zeigen hohe Elektronendelokalisation (die mit zunehmendem Schwefelgehalt der Liganden zunimmt) und damit starkes  $\pi$ -Acceptorvermögen (erklärbar durch energetisch niedrig liegende unbesetzte  $L^*$ -Orbitale). Da die 3d-(M')-Niveaus sich bei ähnlicher Energie wie die nichtbindenden MOs der Liganden ( $t_1$  der freien  $MoS_4^{2-}$ -Ionen<sup>[44, 117]</sup>) befinden, folgt ebenfalls eine starke  $M'-L-\sigma$ -Wechselwirkung. Die Überlappungsintegrale zwischen 3d(M')- und 4d(M)- oder 5d(M)-Funktionen zeigen, daß bei einem  $M'-M$ -Abstand von etwa 2.8 Å auch direkte Metall-Metall-Wechselwirkungen berücksichtigt werden müssen.

Die Rechnungen ergeben weiterhin, daß bei der Komplexbildung die Elektronendichte am  $M'$ -Zentrum verringert und am M-Zentrum im Vergleich zum freien  $MoS_4^{2-}$  erhöht wird. Die Elektronendichte an terminalen S-Atomen wird durch die Elektronendelokalisation insbesondere bei Fe-Mo-Komplexen gegenüber freiem  $MoS_4^{2-}$  kaum verändert. Dies erklärt die Fähigkeit dieses Anions, als Brückenligand zu fungieren (z. B. in  $[Cl_2Fe(MoS_4)FeCl_2]^{2-}$ ).

Über die Metallzentren  $M'$  und M delokalisierte (besetzte) MOs treten besonders deutlich bei Komplexen mit  $M'S_2MS_2M'$ -Einheiten in Erscheinung, z. B.  $M' = Fe$ , bemerkenswerterweise auch bei  $M' = Cu$  trotz abgeschlosse-

ner d-Schale<sup>[126]</sup> (vgl. hierzu unten Diskussion der Resonanz-Raman-Spektren).

Die Elektronenspektren von Komplexen des Typs  $[X_2Fe(MoS_4)]^{2-}$  ( $X = Cl$ <sup>[152, 154, 188]</sup>,  $PhS$ <sup>[151, 152],  $p$ - $CH_3-C_6H_4S$ <sup>[152]</sup>,  $\frac{1}{2}S_5$ <sup>[153]</sup>) sind wie erwartet sehr ähnlich. Entsprechendes gilt für die  $[X_2Fe(WS_4)]^{2-}$ -Komplexe. Die  $Fe \rightarrow WS_4^{2-}$ -Elektronendelokalisation ist z. B. in  $[Fe(WS_4)_2]^{2-}$  größer als in  $[Cl_2Fe(WS_4)]^{2-}$ . Dies bewirkt im erstgenannten Komplex eine niedrigere Energie sowohl für den längstwelligen ligandeninternen als auch für den  $L \rightarrow d(Fe)$ -Charge-Transfer-Übergang (Tabelle 2).</sup>

Die Stabilität der Komplexe<sup>[180]</sup>  $[Fe(MS_4)_2]^{n-}$  und  $[Co(MS_4)_2]^{2-}$  ( $M = Mo, W$ ) und das besondere Verhalten der Fe-Verbindungen lassen sich wie folgt erklären: Die niedrigerenergetischen MOs mit 3d(M')-Charakter liegen für die Co-Komplexe (hier sind diese aber im Gegensatz zu den Fe-Komplexen mit  $n = 2$  besetzt) und  $[Fe(MoS_4)_2]^{2-}$  niedriger und für  $[Fe(WS_4)_2]^{2-}$  bei etwa gleicher Energie wie die nichtbindenden L-Orbitale (Abb. 25). Daher wird das instabile diskrete  $[Fe(MoS_4)_2]^{2-}$  durch Aufnahme eines Elektrons als  $[Fe(MoS_4)_2]^{3-}$  stabilisiert, und  $[Fe(WS_4)_2]^{n-}$  existiert mit  $n = 2$  und 3.

Die  $^{57}Fe$ -Mössbauer-Spektren von Spezies des Typs  $[X_2Fe(MS_4)]^{2-}$  zeigen außergewöhnlich niedrige Werte für die Isomerieverschiebung (IS), und zwar im Bereich von  $0.5 \text{ mm s}^{-1}$ <sup>[152-154, 188]</sup> (alle Werte relativ gegen  $\alpha$ -Fe bei Raumtemperatur). Hiermit wird ebenfalls die starke Elektronendelokalisation  $Fe \rightarrow MS_4^{2-}$  bewiesen. Die Delokalisation ist, wie erwartet, bei Mo-Komplexen größer als bei analogen W-Komplexen<sup>[188]</sup>. Die Wirkung eines Thiometallat-Liganden wird deutlich durch die Abnahme der IS-Werte in der Reihe  $[Cl_2FeCl_2]^{2-}$  ( $IS = 0.76 \text{ mm s}^{-1}$ <sup>[189a]</sup>),  $[Cl_2Fe(WS_4)]^{2-}$  ( $IS = 0.52 \text{ mm s}^{-1}$ <sup>[188]</sup>),  $[(WS_4)Fe(WS_4)]^{2-}$  ( $IS = 0.43 \text{ mm s}^{-1}$ <sup>[189b]</sup>). Das Mössbauer-Spektrum von  $[Fe(MoS_4)_2]^{3-}$  zeigt mit einer Isomerieverschiebung von  $0.38 \text{ mm s}^{-1}$ , daß die Elektronendichte am Fe-Zentrum viel niedriger ist als für eine formale Oxidationsstufe +1 zu erwarten wäre<sup>[148]</sup>; es ist praktisch identisch mit dem einer eingefrorenen Lösung von  $Fe^{2+}$  und  $MoS_4^{2-}$  in  $H_2O$  (Abb. 26, Deutung Abschnitt 4).

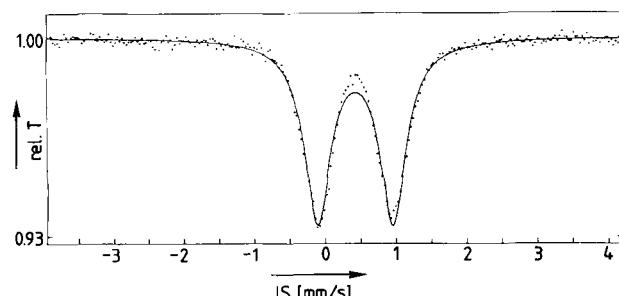


Abb. 26.  $^{57}Fe$ -Mössbauer-Spektrum einer eingefrorenen Lösung von  $Fe^{2+}$  und  $MoS_4^{2-}$  in Wasser [146] (1.2 mmol  $(NH_4)_2MoS_4$ , 0.5 mmol  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , 10 ml  $H_2O$ , 77 K.  $IS = 0.423 \pm 0.035 \text{ mm/s}$ ;  $QS = 1.060 \pm 0.070 \text{ mm/s}$ ).

Das  $^{197}Au$ -Mössbauer-Spektrum von  $[Au_2(WS_4)_2]^{2-}$ <sup>[175]</sup> läßt sich so interpretieren, daß sich auf  $Au^1$  mit abgeschlossener d-Schale das  $\pi$ -Acceptorvermögen der  $WS_4^{2-}$ -Liganden nicht stark auswirkt.

Das ESR-Spektrum von  $[Fe(MoS_4)_2]^{3-}$  hat Ähnlichkeit mit dem des MoFe-Cofaktors<sup>[148]</sup>, und das von  $[Co(WS_4)_2]^{2-}$  in  $(PPh_4)_2[Zn(WS_4)_2]$  ergibt einen  $g_{\perp}$ -Wert  $\approx 4.1$ <sup>[190]</sup>.

Mehrere Komplexe des Typs  $[M'(MO_{4-n}S_n)_2]^{2-}$  ( $M' = Fe, Co, Ni, Pd$ ) sowie  $[(FeCl_2)_2MoS_4]^{2-}$ <sup>[180]</sup> zeigen ein reversibles Redoxverhalten<sup>[135, 180, 187, 191, 192a]</sup>. Die Komplexe lassen sich nach cyclovoltammetrischen Untersuchungen in einem (I) und zum Teil auch in einem zweiten (II) Ein-Elektronen-Prozeß reversibel reduzieren (vgl. Abb. 27):

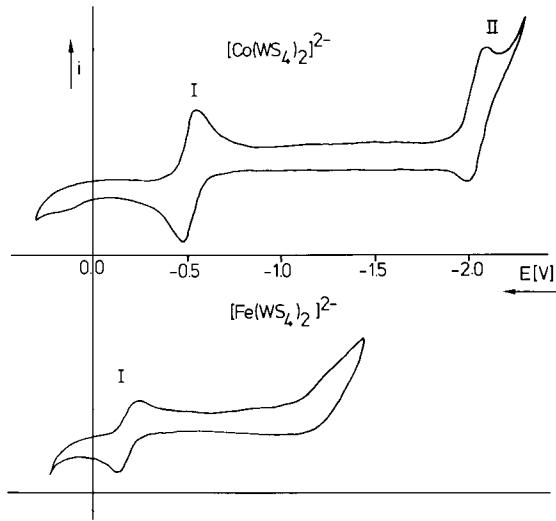
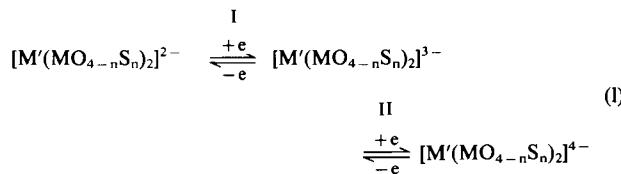


Abb. 27. Cyclovoltammogramme von  $[Co(WS_4)_2]^{2-}$  ( $NEt_4^+$ -Salz in Dimethylformamid/Et<sub>4</sub>NI) [187] und  $[Fe(WS_4)_2]^{2-}$  ( $PPh_4^+$ -Salz in  $CH_3CN/NPr_4(PF_6)$ ) gegen  $Ag/AgCl/LiCl(sat)EtOH$ -Elektrode [180].

(Der zweite Prozeß ist häufig nur quasireversibel oder irreversibel.) Da bei den Fe- und Co-Komplexen die Halbstufenpotentiale  $E_{1/2}^r$  merkbar ligandenabhängig sind, sollten



die zusätzlichen Elektronen in nicht voll besetzte Niveaus, die neben 3d( $M'$ )-Charakter auch Ligandenanteile haben, aufgenommen werden. Für Oxothiomolybdato- und -wolframato-Komplexe von Co nimmt die Energie des L $\rightarrow$ d-Charge-Transfer-Überganges [vgl. (k)] etwa linear mit  $|E_{1/2}^r|$  zu. (Durch Austausch S $\rightarrow$ O werden die obersten besetzten Liganden-Orbitale abgesenkt und die nicht voll besetzten Orbitale mit 3d(Co)-Charakter durch geringere Delokalisation angehoben.) Bei den Ni-Komplexen sind die entsprechenden Halbstufenpotentiale etwas weniger ligandenabhängig (doch ist die zweite Reduktionsstufe stärker ligandenabhängig als die erste). Die Reduktion sollte hier zumindest für die erste Stufe vorwiegend im Chromophor  $NiS_4$  ablaufen, wobei sich die Ladungsdichte auch an den S-Atomen erhöhen sollte; dies führt zur Verringerung des partiellen Disulfid-Charakters (vgl. oben diskutierte Ergebnisse der MO-Rechnungen).  $[Fe(MoS_4)_2]^{3-}$  zeigt eine einzige reversible Reduktionsstufe<sup>[148]</sup>, die nur formal dem Übergang  $Fe^{\text{I}} \rightarrow Fe^0$  entspricht.

Diese experimentellen Befunde veranschaulichen ebenfalls die starke Elektronendelokalisation  $M' \rightarrow MO_{4-n}S_n^{2-}$  ( $M' = Fe, Co$ ), da die Stabilisierung der formalen Oxidationsstufen 0 und +1 der Metalle  $M'$  zum Teil nur durch

starke  $\pi$ -Acceptor-eigenschaften der Thiometallato-Liganden zu erklären ist.

Durch Resonanz-Raman-Spektroskopie lassen sich beispielhaft die Bindungsverhältnisse in den Komplexen untersuchen. Während man in den Raman-Spektren von Bis(tetrathiometallato)-Komplexen ( $[M'(WS_4)_2]^{2-}$  mit  $M' = Pt, Zn$  siehe Abb. 28) für die Intensitäten  $I_R$  der  $\nu(MS)$ -Banden grundsätzlich

$$I_R(\nu(MS_{\text{term}})) > I_R(\nu(MS_{\text{br}}))$$

findet (Grund: höhere  $\pi$ -Bindungsordnung in  $M-S_{\text{term}}$ ), können sich in den Prä- und Resonanz-Raman-Spektren deutliche Abweichungen von dieser Regel ergeben. (Bei der Interpretation der Spektren sollte berücksichtigt werden, daß  $\nu(MS_{\text{term}})$ -Schwingungen (besonders  $\nu_{\text{as}}$ ) charakteristischer sind als  $\nu(MS_{\text{br}})$ -Schwingungen;  $\nu_s(MS_{\text{br}})$  enthält einen signifikanten Beitrag der  $\nu_s(MS_{\text{term}})$ -Koordinate<sup>[186]</sup>.) Erste Ergebnisse sollen hier kurz zusammengefaßt werden<sup>[192b]</sup>.

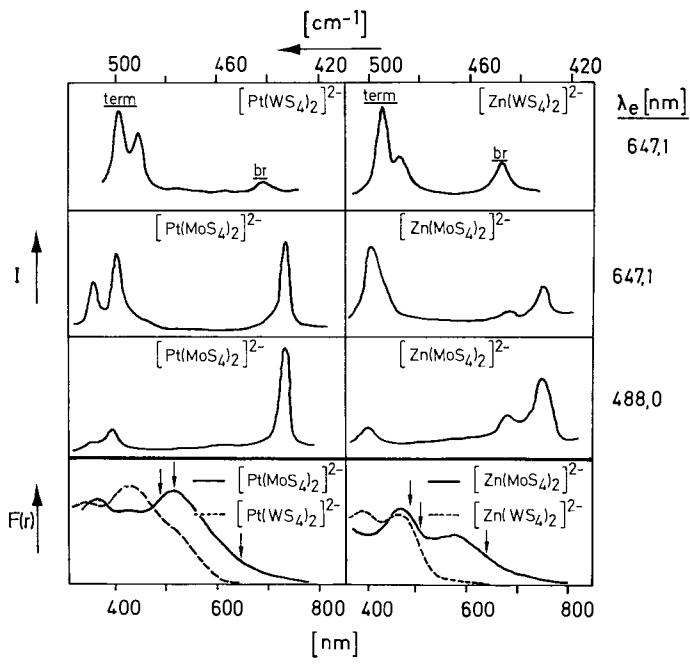


Abb. 28. Raman-, Prä- und Resonanz-Raman-Spektren (letztere ohne Obertron-Bereich) sowie Elektronenspektren der  $PPh_3$ -Salze von  $[M'(MS_4)_2]^{2-}$ -Komplexen (term =  $\nu(MS_{\text{term}})$ , br =  $\nu(MS_{\text{br}})$ ).

Strahlt man bei  $[Zn(MoS_4)_2]^{2-}$  in die kürzerwellige Bande des  $\nu_1$ -Dublette oder bei  $[Ni(MoS_4)_2]^{2-}$  sowie  $[Pt(MoS_4)_2]^{2-}$  in die längstwellige Bande oder deren Ausläufer (auch 514,5 nm-Linie; in Abb. 28 nicht angegeben) ein, so ändert sich das Intensitätsverhältnis.

Beim Einstrahlen in den Ausläufer der niederen energetischen Bande des  $\nu_1$ -Dublette von  $[Zn(MoS_4)_2]^{2-}$  findet man dagegen das bisherige Intensitätsverhältnis. Dies legt nahe, daß man beim Zn-Komplex beide Banden des Doublette grob Übergängen in den beiden Chromophoren  $MoS_2$ (term) und  $MoS_2$ (br) zuordnen kann. Bei  $[Ni(MoS_4)_2]^{2-}$  und  $[Pt(MoS_4)_2]^{2-}$  kann zwischen den entsprechenden Chromophoren (einschließlich der  $M'S_4$ -Chromophore) wahrscheinlich nicht deutlich unterschieden werden. Zur endgültigen Klärung könnte eventuell ein

Anregungsprofil beitragen. (Die Elektronenübergänge, die den hier beobachteten Resonanz-Raman-Effekt bewirken, sollten jedoch vorwiegend im zentralen  $\text{MoS}_2\text{M'S}_2\text{Mo}$ -Teil lokalisiert sein<sup>[192b]</sup>.) Im Resonanz-Raman-Spektrum von  $[\text{Pt}(\text{MoS}_4)_2]^{2-}$  ( $\lambda = 488.0$  nm) erhält man auch verstärkte Banden folgender Schwingungen:  $\nu(\text{MoS}_{\text{br}})$ ,  $\nu(\text{PtS})$ ,  $\nu(\text{MoS}_{\text{br}}) + \nu(\text{MoS}_{\text{term}})$ ,  $\nu(\text{MoS}_{\text{br}}) + \nu(\text{PtS})$ <sup>[192b]</sup>. Dies deutet auf ein stark delokalisiertes Bindungssystem hin.

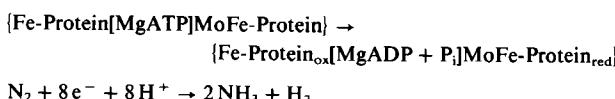
Das Auftreten von Interkombinationstönen von  $\nu(\text{CuS})$  mit  $\nu_s(\text{MoS})$  in Cu-Komplexen mit verbrückenden  $\text{MoS}_4^{2-}$ -Liganden beweist, daß selbst im Fragment  $\text{Cu}'\text{S}_2\text{MoS}_2\text{Cu}'$ , wie auch die MO-Rechnung ergibt (vgl. oben), delokalisierte MOs vorliegen (Abb. 6)<sup>[155, 192b]</sup>.

Magnetische Messungen sind in erster Linie zur Strukturaufklärung der Ni- und Co-Komplexe benutzt worden. Die isolierten Ni-Komplexe sind, wie man für pseudo-quadratisch-planar koordiniertes  $\text{Ni}^{11}$  erwartet, diamagnetisch. Die Werte für die magnetischen Momente der Co-Komplexe sind aufgrund der starken Elektronendelokalisation  $\text{M}' \rightarrow \text{MO}_{4-n}\text{S}_n^{2-}$  wesentlich näher am „spin-only“-Wert als die Werte „typischer“ Verbindungen mit tetraedrischem  $\text{CoS}_4$ -Chromophor<sup>[135, 180, 187]</sup>. Dieses Verhalten ist noch deutlicher ausgeprägt bei  $[\text{Fe}(\text{MoS}_4)_2]^{3-}$ <sup>[148]</sup>.

## 6. Bedeutung von Thiometallat-Ionen und besonders von $\text{MoS}_4^{2-}$ für bioanorganische Probleme

### 6.1. Relevanz für das Nitrogenase-Problem

In allen Mo-Enzymen spielen schwefelhaltige Liganden eine dominierende Rolle<sup>[97a, b, 193a]</sup>. Letzteres gilt besonders für die Nitrogenase, in der Mo wahrscheinlich nur von S-Liganden umgeben ist<sup>[97a]</sup>. Das Enzym bewirkt die Bindung von Luftstickstoff, die neben der Photosynthese der wichtigste Elementarprozeß für das Leben auf der Erde ist. Verschiedene Mikroorganismen reduzieren unter Beteiligung dieses Enzyms etwa nach dem folgenden Schema Stickstoff zu Ammoniak:

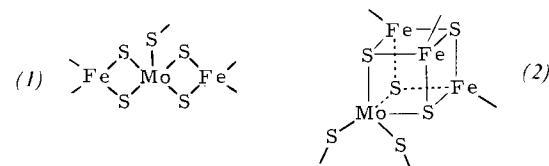


Bereits 1930 erkannte *Bortels* (vgl. <sup>[97c]</sup>), daß *Azotobacter N<sub>2</sub>* nicht in Abwesenheit von Mo fixieren kann. Die exakte biochemische Bedeutung des Molybdäns ist noch nicht bekannt, wenn auch in den letzten Jahren wichtige Erkenntnisse gewonnen werden konnten<sup>[216, 217]</sup>.

Die Nitrogenase besteht aus zwei separaten Proteinen, dem MoFe-Protein (dem eigentlichen Reaktionsträger) und dem Fe-Protein (dem Elektronenträger)<sup>[97d, 193b]</sup>. Das Fe-Protein ist ein Dimer mit identischen Untereinheiten und einem Molekulargewicht von ca. 60 000. Jede Untereinheit enthält einen 4Fe-4S-Cluster<sup>[97d, 193b]</sup>. Das MoFe-Protein mit einem Molekulargewicht von ca. 220 000 ist tetramer mit zwei Paaren verschiedener Untereinheiten (mit 2 Mo, 32–33 Fe und 27–32 säurelabilen S pro Tetramer)<sup>[193b]</sup>; es konnte aus *A. vinelandii* in kristalliner Form erhalten werden<sup>[194]</sup>. Folgende weitere Fakten scheinen für die Aufklärung von Struktur und Funktion des aktiven Zentrums von Bedeutung zu sein: *Shah* und *Brill*<sup>[195]</sup> gelang es, aus dem MoFe-Protein (aus verschiedenen Mikro-

organismen) den niedermolekularen *N*-Methylformamidlöslichen MoFe-Cofaktor (MoFe-co) zu isolieren (mit  $\text{Fe} : \text{Mo} : \text{S} \approx 8 : 1 : 6$ ; nach neueren Untersuchungen etwa  $7 : 1 : 4$ <sup>[216, 217]</sup>), der nach ESR-<sup>[196]</sup> und EXAFS-Untersuchungen<sup>[196, 197]</sup> das aktive Zentrum des Proteins ist<sup>[198]</sup>. Dies wird dadurch bestätigt, daß MoFe-co das denaturierte MoFe-Protein zu reaktivieren vermag und die Reduktion von Acetylen zu Ethylen katalysiert<sup>[199]</sup>. MoFe-co enthält ca. 50% des Eisens der Nitrogenase und alles Mo; ein wesentlicher weiterer Fe-Anteil ist in 4Fe-4S-Clustern gebunden.

*Cramer* et al.<sup>[196, 197]</sup> machten aufgrund von EXAFS-Daten die Strukturvorstellungen (1) und (2) für die Mo-Umgebung (drei oder vier kürzere Mo–S-Abstände bei ca. 2.36 Å, zwei oder drei Fe-Atome bei 2.72 Å). Das Problem der Art der Mo-Umgebung ist jedoch noch nicht gelöst<sup>[216, 217]</sup>.



Zumft<sup>[200]</sup> konnte zeigen, daß bei Säure-Base-Hydrolyse des Proteins auch  $\text{MoS}_4^{2-}$  entsteht.

Es ist nun das Ziel einiger Arbeitsgruppen, MoFeS-Cluster (wegen des Mo-W-Antagonismus auch WFeS-Cluster) zu synthetisieren, die ähnlich aufgebaut sind wie MoFe-co und das denaturierte Protein zu reaktivieren vermögen. Alle bisher publizierten Synthesen gehen von  $\text{MoS}_4^{2-}$  aus. Grundsätzlich ist es jedoch auch möglich, andere Mo-S-Verbindungen, z. B.  $[\text{Mo}(\text{SR})_4]^{2-}$ <sup>[220]</sup>, zu verwenden.

Fe-Komplexe, in denen der  $\text{MS}_4^{2-}$ -Ligand ( $\text{M} = \text{Mo, W}$ ) intakt vorhanden ist, z. B.  $[\text{Fe}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ , wurden erstmals von *Müller* et al. und später von *Averill* et al., *Coucouvanis* et al. und *Newton* et al. hergestellt (vgl. Abschnitt 4 sowie <sup>[144]</sup>). Diese werden als Vorläufer für MoFe-co angesehen<sup>[97a]</sup>. Besondere Beachtung verdient die Einheit (3), die aus Komplexen mit der Gruppe (4) entsteht (vgl. Abschnitt 4). Bei Elektronenzufuhr vermag Molybdän mehr Bindun-



gen einzugehen. So entstehen im Reaktionssystem  $\text{MoS}_4^{2-} / 3\text{-}3\text{-}5\text{-FeCl}_3 / 9\text{-}12\text{-NaSR}$  in Methanol die Dicuban-Clusteranionen<sup>[201]</sup>  $[(\text{MoFe}_3\text{S}_4)_2\text{S}(\text{SR})_8]^{3-}$  (Typ 1),  $[(\text{MoFe}_3\text{S}_4)_2(\text{SR})_9]^{3-}$  (Typ 2),  $[(\text{MoFe}_3\text{S}_4)_2\text{Fe}(\text{SR})_{12}]^{3-}$  (Typ 3) und  $[(\text{MoFe}_3\text{S}_4)_2\text{Fe}(\text{SR})_{12}]^{4-}$  (Typ 4), die sich als quartäre Ammoniumsalze isolieren lassen (vgl. Abb. 29). Von mehreren Verbindungen konnten auch die W-Analoga erhalten werden<sup>[201]</sup>. Das EXAFS-Spektrum von Typ 1 stimmt relativ gut mit dem des MoFe-Proteins aus *C. pasteurianum* überein<sup>[201a]</sup>. Die Cluster lassen sich in mehreren Ein-Elektronen-Schritten reversibel reduzieren. In allen Spezies sind  $\text{MoFe}_3\text{S}_4$ -Cluster verschiedenartig verknüpft. Nach den  $^{57}\text{Fe}$ -Isomerieverschiebungen eignen sich folgende formale elektronische Beschreibungen

für die zentralen Cluster:  $[\text{Mo}^{4+}\text{Fe}_2^{3+}\text{Fe}^{2+}\text{S}_4]^{4+}$ , +  $[\text{Mo}^{3+}\text{Fe}_2^{3+}\text{Fe}^{2+}\text{S}_4]^{3+}$  (für Typ 1) und  $2[\text{Mo}^{3+}\text{Fe}_2^{3+}\text{Fe}^{2+}\text{S}_4]^{3+}$  für die Typen 2, 3 und 4<sup>[201]</sup>.

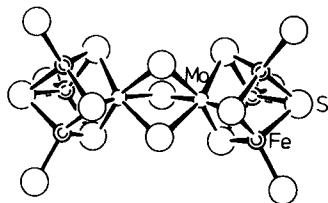


Abb. 29. Gerüst von  $[(\text{RS})_3\text{Fe}_3\text{MoS}_4(\mu\text{-SR})_3\text{Fe}_3\text{MoS}_4(\text{SR})_3]^{3-}$ .

Die Reduktion von  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  in  $\text{MoS}_4^{2-}$  erfolgt wahrscheinlich sowohl durch Reaktion mit dem Nucleophil  $\text{SR}^-$  als auch intramolekular [nach den Angaben in Abschnitt 2.5; Reaktionstyp (a), (c) oder (d)]. In diesem Zusammenhang ist es bemerkenswert, daß S-haltige Liganden  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  reduzieren können (z. B. reduziert  $\text{S}_2^{2-}$   $\text{Mo}^{\text{VI}}$  zu  $\text{Mo}^{\text{V}}$  und  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  (Abschnitt 2.1)).

Es muß in Zukunft versucht werden, Verbindungen zu synthetisieren, in denen die Oxidationsstufe von Mo zwischen der in den Clustern mit Dicuban-Struktur und der in den Thiomolybdato-Komplexen liegt und in denen koordinativ nicht abgesättigte Mo-Zentren enthalten sind (Annahme, daß im Enzym  $\text{N}_2$  am Mo koordiniert ist)<sup>[218, 219]</sup>.

Aus Bakterien des Genus *Desulphovibrio* wurden zwei nicht nitrogenaseartige MoFeS-Proteine isoliert<sup>[202]</sup>. Bemerkenswerterweise ähnelt das Elektronenspektrum des einen Proteins dem von Komplexen des Typs  $[\text{X}_2\text{Fe}(\text{MoS}_4)]^2-$ <sup>[97a]</sup>.

## 6.2. Relevanz für den Cu-Mo-Antagonismus

Kühe, die auf Böden mit hohem Mo-Gehalt weiden, zeigen Krankheitssymptome (Anämie, Diarrhoe und retardiertes Wachstum), die durch Cu-Mangel ausgelöst werden.

den<sup>[203-209]</sup> („Secondary trace element deficiency“<sup>[207]</sup>). Diese Mangelkrankung verursacht in mehreren Gegenenden der Erde einen substantiellen Verlust am Tierbestand<sup>[207]</sup>, der nur durch zusätzliche Cu-Gaben verringert werden kann. Folgende Fakten sind zu diesem Cu-Mo-Antagonismus bekannt:  $\text{MoS}_4^{2-}$ , das als stärkster Cu-Antagonist angesehen wird<sup>[207]</sup>, bildet sich bei in-vitro-Versuchen im Panseninhalt unter physiologischen Bedingungen (18 h und 39 °C) aus Ammoniummolybdat und -sulfat (oder organischen Schwefelverbindungen<sup>[208]</sup>). Die antagonistische Wechselwirkung zwischen  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{MoS}_4^{2-}$  ist eindrucksvoll durch Bestimmung des Gewebegehaltes an Cu und Mo von Ratten, die variierende Mengen von radioaktivem  $^{64}\text{CuCl}_2$  oder  $(\text{NH}_4)_2^{99}\text{MoS}_4$  in der Nahrung erhielten, bewiesen<sup>[205]</sup> (vgl. Tabelle 4). Da Mo den Cu-Metabolismus sowohl vor als auch nach Resorption beeinflußt (Abb. 30), ist die Aufklärung der Wechselwirkung schwierig. Nach *Mills* bildet sich nach Resorption ein „[Cu]TM-Protein-Komplex“ (TM = Thiomolybdat)<sup>[207]</sup>, der Cu dem

Tabelle 4. Geweberückstände von Cu und Mo in Ratten nach unterschiedlichen Gaben von CuCl<sub>2</sub> und  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  [205] [a].

Einfluß unterschiedlicher Cu-Gaben in der Nahrung auf den Rückstand an Nahrungs-Mo (6 mg Mo/kg Nahrung)

Nahrungs-Cu [mg/kg]	3	8	16
Kadaver-Rückstand an $^{99}\text{Mo}$ [Bruchteil der oralen Aufnahme]	$0.40 \pm 0.02$	$0.22 \pm 0.01$	$0.15 \pm 0.02$
Leber-Mo, gesamt [mg/kg Trockenmasse]	1.2	0.8	0.4

Einfluß unterschiedlicher Mo-Gaben in der Nahrung auf den Rückstand an Nahrungs-Cu (3 mg Cu/kg Nahrung)

Nahrungs-Mo [mg/kg]	0	12
Kadaver-Rückstand an $^{64}\text{Cu}$ [Bruchteil der oralen Aufnahme]	$0.34 \pm 0.02$	$0.04 \pm 0.01$
Leber-Cu, gesamt [mg/kg Trockenmasse]	23	12

[a] Den Ratten wurde entweder  $^{99}\text{Mo}$  (als  $(\text{NH}_4)_2^{99}\text{MoS}_4$ ) oder  $^{64}\text{Cu}$  (als  $^{64}\text{CuCl}_2$ ) verabreicht, wobei sie wenigstens eine Woche lang mit Cu oder Mo angereicherte halbsynthetische Nahrung erhalten hatten.

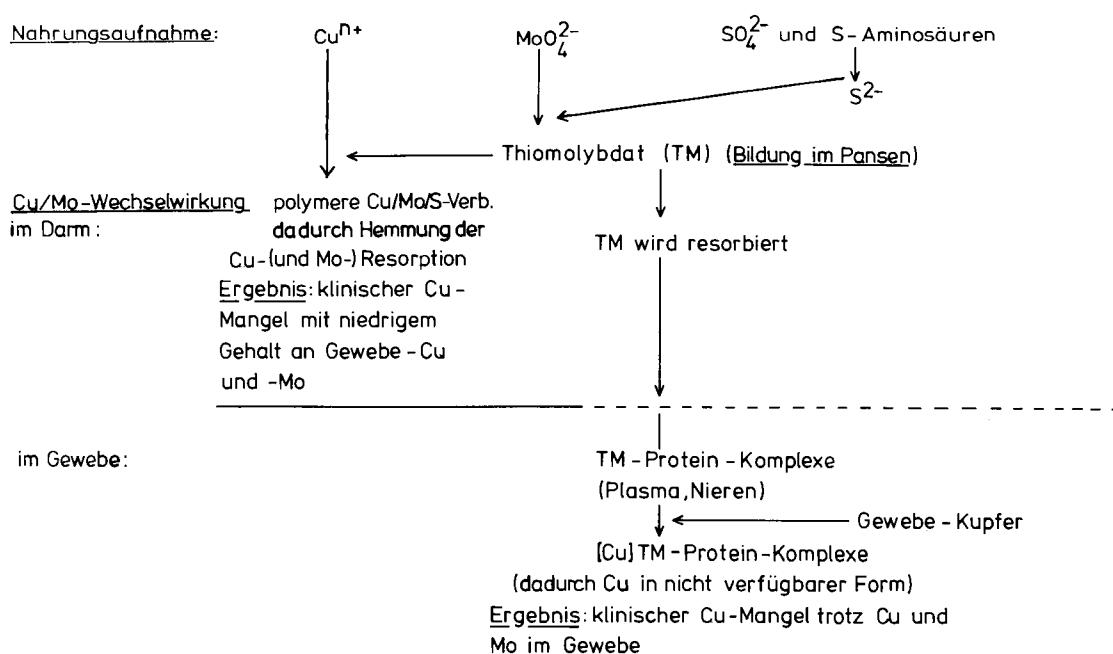


Abb. 30. Inhibierende Wirkung von  $\text{MoS}_4^{2-}$  auf den Cu-Metabolismus von Weidetieren (nach [205]).

Metabolismus entzieht. Hierfür spricht die Beobachtung, daß klinische Zeichen eines Cu-Mangels trotz hohen Cu-Plasma-Gehaltes bei Tieren beobachtet werden, die auch  $\text{MoS}_4^{2-}$  resorbiert hatten (vgl. auch [224]).

*Wir danken dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für ihre finanzielle Unterstützung.*

Eingegangen am 4. Mai 1981 [A 389]

- [1] J. J. Berzelius, Poggendorffs Ann. Phys. Chem. 7, 262 (1826); 8, 269 (1826).
- [2] A. C. Ranade, A. Müller, E. Diemann, Z. Anorg. Allg. Chem. 373, 258 (1970).
- [3] E. Diemann, A. Müller, Spectrochim. Acta A 26, 215 (1970).
- [4] J. Locke, Am. Chem. J. 20, 373 (1898).
- [5] A. Müller, E. Diemann, Chem. Phys. Lett. 9, 369 (1971).
- [6] G. Krüss, K. Ohnmais, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23, 2547 (1890); Justus Liebigs Ann. 263, 39 (1891).
- [7] A. Müller, K. H. Schmidt, K. H. Tytko, J. Bouwma, F. Jellinek, Spectrochim. Acta A 28, 381 (1972).
- [8] H. Schäfer, P. Moritz, A. Weiss, Z. Naturforsch. B 20, 603 (1965).
- [9] W. P. F. A. M. Olmo, F. Jellinek, A. Müller, E. Diemann, Z. Naturforsch. B 25, 1302 (1970).
- [10] C. Crevecoeur, Acta Crystallogr. 17, 757 (1964).
- [11] A. Müller, A. C. Ranade, V. V. K. Rao, Spectrochim. Acta A 27, 1973 (1971).
- [12] A. Müller, E. Diemann, Chem. Ber. 102, 945 (1969).
- [13] A. Müller, E. Diemann, A. C. Ranade, P. J. Aymonino, Z. Naturforsch. B 24, 1247 (1969).
- [14] a) A. Müller, H. Dornfeld, H. Schulze, R. C. Sharma, Z. Anorg. Allg. Chem. 468, 193 (1980); b) O. Lutz, A. Nolle, P. Kroneck, Z. Naturforsch. A 32, 505 (1977).
- [15] A. Müller, B. Krebs, W. Rittner, M. Stockburger, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 71, 182 (1967).
- [16] G. Krüss, Justus Liebigs Ann. Chem. 225, 1 (1884).
- [17] A. Müller, B. Krebs, R. Kebabcioğlu, M. Stockburger, O. Glemser, Spectrochim. Acta A 24, 1831 (1968).
- [18] K. H. Schmidt, A. Müller, Spectrochim. Acta A 28, 1829 (1972).
- [19] A. Müller, N. Weinstock, K. H. Schmidt, K. Nakamoto, C. W. Schläpfer, Spectrochim. Acta A 28, 2289 (1972).
- [20] A. Müller, E. Diemann, F. Neumann, R. Menge, Chem. Phys. Lett. 16, 521 (1972); weitere Angaben siehe [70].
- [21] A. Müller, E. Diemann, U. Heidborn, Z. Anorg. Allg. Chem. 371, 136 (1969).
- [22] A. Müller, N. Weinstock, H. Schulze, Spectrochim. Acta A 28, 1075 (1972).
- [23] B. Krebs, A. Müller, E. Kindler, Z. Naturforsch. B 25, 222 (1970).
- [24] A. Müller, M. Dartmann, N. Mohan, unveröffentlicht.
- [25] A. Müller, A. C. Ranade, W. Rittner, Z. Anorg. Allg. Chem. 380, 76 (1971).
- [26] A. Müller, E. Diemann, Z. Naturforsch. B 23, 1605 (1968).
- [27] A. Müller, B. Krebs, E. Diemann, Angew. Chem. 79, 1065 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 1081 (1967).
- [28] A. Müller, E. Diemann, Chem. Ber. 102, 3277 (1969).
- [29] A. Müller, B. Krebs, E. Diemann, Angew. Chem. 79, 245 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 257 (1967).
- [30] A. Müller, K. H. Schmidt, U. Zint, Spectrochim. Acta A 32, 901 (1976).
- [31] a) E. Corleis, Justus Liebigs Ann. Chem. 232, 244 (1886); b) M. J. F. Leroy, M. Burgard, A. Müller, Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, 1183.
- [32] W. Gonschorek, Th. Hahn, A. Müller, Z. Kristallogr. Mineral. 138, 380 (1973).
- [33] A. Müller, N. Weinstock, B. Krebs, B. Buss, A. Ferwanah, Z. Naturforsch. B 26, 268 (1971).
- [34] V. Lenher, A. Fruehan, J. Am. Chem. Soc. 49, 3077 (1927).
- [35] a) A. Müller, E. Diemann, Chem. Ber. 102, 2044 (1969); b) A. Müller, B. Krebs, H. Beyer, Z. Naturforsch. B 23, 1537 (1968).
- [36] A. Müller, E. Diemann, Chem. Ber. 102, 2603 (1969); vgl. auch A. Müller, E. Diemann, H. Schulze, Z. Anorg. Allg. Chem. 376, 120 (1970) sowie J. R. Guenter, H. R. Oswald, Z. Naturforsch. B 24, 1481 (1969).
- [37] A. Müller, E. Diemann, Z. Anorg. Allg. Chem. 373, 57 (1970).
- [38] W. Feit, Z. Anorg. Allg. Chem. 199, 262 (1931).
- [39] A. Müller, K. H. Schmidt, E. Ahlborn, C. J. L. Lock, Spectrochim. Acta A 29, 1773 (1973).
- [40] B. Krebs, A. Müller, H. Beyer, Z. Anorg. Allg. Chem. 362, 44 (1968).
- [41] B. Krebs, E. Kindler, Z. Anorg. Allg. Chem. 368, 293 (1969).
- [42] A. Müller, E. Diemann, V. V. K. Rao, Chem. Ber. 103, 2961 (1970).
- [43] E. Diemann, A. Müller, Z. Naturforsch. B 31, 1287 (1976).
- [44] A. Müller, E. Diemann, C. K. Jørgensen, Struct. Bonding (Berlin) 14, 23 (1973), zit. Lit.
- [45] J. M. van den Berg, R. de Vries, Proc. K. Ned. Akad. Wet. Ser. B 67, 178 (1964).
- [46] M. Müller, M. J. F. Leroy, R. Rohmer, C. R. Acad. Sci. Ser. C 270, 1458 (1970).
- [47] A. Müller, C. K. Jørgensen, E. Diemann, Z. Anorg. Allg. Chem. 391, 38 (1972).
- [48] J. C. Bernard, G. Tridot, C. R. Acad. Sci. 249, 1520 (1959); Bull. Soc. Chim. Fr. 1961, 810, 813.
- [49] G. Tridot, J. C. Bernard, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 34, 179 (1962).
- [50] P. J. Aymonino, A. C. Ranade, A. Müller, Z. Anorg. Allg. Chem. 371, 295 (1969).
- [51] P. J. Aymonino, A. C. Ranade, E. Diemann, A. Müller, Z. Anorg. Allg. Chem. 371, 300 (1969).
- [52] M. Harmer, A. G. Sykes in W. E. Newton, S. Otsuka: Molybdenum Chemistry of Biological Significance, Plenum Press, New York 1980, S. 401.
- [53] M. A. Harmer, A. G. Sykes, Inorg. Chem. 19, 2881 (1980).
- [54] A. Neumann, Dissertation, Universität Göttingen 1979; W. Rittner, A. Neumann, A. Müller, unveröffentlicht.
- [55] E. Diemann, A. Müller, Z. Anal. Chem. 257, 116 (1971).
- [56] A. Müller, W. O. Nolle, B. Krebs, Angew. Chem. 90, 286 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 279 (1978); Inorg. Chem. 19, 2835 (1980).
- [57] A. Müller, S. Sarkar, R. G. Bhattacharyya, S. Pohl, M. Dartmann, Angew. Chem. 90, 564 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 535 (1978); A. Müller, S. Pohl, M. Dartmann, J. P. Cohen, J. M. Bennet, R. M. Kirchner, Z. Naturforsch. B 34, 434 (1979).
- [58] A. Müller, R. G. Bhattacharyya, B. Pfefferkorn, Chem. Ber. 112, 778 (1979).
- [59] A. Müller, R. G. Bhattacharyya, W. Eltzner, N. Mohan, A. Neumann, S. Sarkar in H. F. Barry, P. C. H. Mitchell: Proc. 3rd Int. Conf. Molybdenum, Ann Arbor 1979, S. 59. Diese Arbeit enthält experimentelle Details zur Herstellung von  $\text{Mo}_2\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{Mo}_3\text{S}_3^{2-}$  sowie  $[\text{Mo}_4(\text{NO})_4\text{S}_{13}]^{4-}$  (Abschnitt 2.5) und  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2)]^{2-}$  (Abschnitt 3); A. Müller, W. Jaegermann, Inorg. Chem. 18, 2631 (1979).
- [60] A. Müller, R. Jostes, W. Jaegermann, R. G. Bhattacharyya, Inorg. Chim. Acta 41, 259 (1980).
- [61] A. Müller et al., unveröffentlicht.
- [62] a) E. Diemann, A. Müller, P. J. Aymonino, Z. Anorg. Allg. Chem. 479, 191 (1981); b) A. Müller, W. Jaegermann, R. R. Filgueira, A. Loewenschuss, D. Kuck, F. König, unveröffentlicht.
- [63] F. Jellinek, Ark. Kemi 20, 447 (1963).
- [64] H. K. Hofmeister, O. Glemser, Angew. Chem. 72, 584 (1960).
- [65] H. K. Hofmeister, Dissertation, Universität Göttingen 1960.
- [66] A. Müller, O. Glemser, E. Diemann, H. Hofmeister, Z. Anorg. Allg. Chem. 371, 74 (1969).
- [67] O. Lutz, A. Nolle, P. Kroneck, Z. Naturforsch. A 31, 454 (1976).
- [68] O. Lutz, A. Nolle, P. Kroneck, Z. Phys. A 282, 157 (1977).
- [69] E. König-Ahlborn, H. Schulze, A. Müller, Z. Anorg. Allg. Chem. 428, 5 (1977).
- [70] G. Gattow, A. Franke, Z. Anorg. Allg. Chem. 352, 11, 246 (1967).
- [71] A. Müller et al., unveröffentlicht; Daten vgl. [117].
- [72] R. Bock, P. Langrock, Naturwissenschaften 49, 279 (1962); Z. Anal. Chem. 219, 23 (1966).
- [73] A. Müller, W. Sievert, Z. Anorg. Allg. Chem. 403, 251 (1974).
- [74] a) A. Müller, W. Sievert, Z. Anorg. Allg. Chem. 403, 267 (1974); b) A. Müller, H. Schulze, W. Sievert, N. Weinstock, ibid. 403, 310 (1974).
- [75] A. Müller, E. Diemann, E. J. Baran, Z. Anorg. Allg. Chem. 375, 87 (1970).
- [76] A. Müller, E. J. Baran, R. O. Carter, Struct. Bonding (Berlin) 26, 81 (1976).
- [77] T. P. Prasad, E. Diemann, A. Müller, J. Inorg. Nucl. Chem. 35, 1895 (1973).
- [78] R. J. H. Voorhoeve, H. B. M. Wolters, Z. Anorg. Allg. Chem. 376, 165 (1970).
- [79] a) C. Wildervanck, F. Jellinek, Z. Anorg. Allg. Chem. 328, 309 (1964); b) E. Diemann, A. Müller, ibid. 444, 181 (1978).
- [80] G. Spengler, A. Weber, Chem. Ber. 92, 2163 (1959).
- [81] Übersicht: K. H. Schmidt, A. Müller, Coord. Chem. Rev. 14, 115 (1974); vgl. auch N. Mohan, A. Müller, K. Nakamoto in R. J. H. Clark, R. E. Hester: Advances in Infrared and Raman Spectroscopy, Vol. 1, Heyden, London 1975.
- [82] K. H. Schmidt, A. Müller, J. Mol. Struct. 18, 135 (1973).
- [83] A. Müller, N. Weinstock, N. Mohan, C. W. Schläpfer, K. Nakamoto, Appl. Spectrosc. 27, 257 (1973).
- [84] A. Müller, E. Diemann, M. J. F. Leroy, Z. Anorg. Allg. Chem. 372, 113 (1970).
- [85] H. Schulze, A. Müller, Adv. Raman Spectrosc. 1, 546 (1972).
- [86] R. Kebabcioğlu, A. Müller, Chem. Phys. Lett. 8, 59 (1971).
- [87] R. Kebabcioğlu, A. Müller, W. Rittner, J. Mol. Struct. 9, 207 (1971).
- [88] S. S. L. Surana, S. P. Tandon, W. O. Nolle, A. Müller, Can. J. Spectrosc. 24, 18 (1979).
- [89] A. Müller, B. Krebs, Spectrochim. Acta A 23, 1591 (1967).
- [90] R. H. Petit, B. Briat, A. Müller, E. Diemann, Mol. Phys. 27, 1373 (1974).

- [91] E. Diemann, A. Müller, *Chem. Phys. Lett.* **27**, 351 (1974).
- [92] A. Müller, E. Diemann, *J. Chem. Phys.* **61**, 5469 (1974).
- [93] A. Müller, E. Ahlborn, *Spectrochim. Acta A31*, 75 (1975).
- [94] A. Müller, W. Jaegermann, unveröffentlicht. Geeignete Spektren erhält man besonders von Salzen mit großen organischen Kationen, in denen eine geringe Wechselwirkung zwischen den Thioanionen vorliegt. In den Spektren von Salzen mit den Ionen  $\text{ReS}_4^-$  und  $\text{MoS}_4^{2-}$  treten auch Progressionen von Kombinationstönen auf, z.B.  $v_2 + nv_1$  bis  $n=7$  bzw. 4.
- [95] A. C. Ranade, W. Krasser, A. Müller, E. Ahlborn, *Spectrochim. Acta A30*, 1341 (1974).
- [96] E. König-Ahlborn, A. Müller, *Spectrochim. Acta A33*, 273 (1977).
- [97] M. P. Coughlan: Molybdenum and Molybdenum Containing Enzymes, Pergamon Press, Oxford 1980; Beiträge von a) E. I. Stiefel, S. 41; b) M. P. Coughlan, S. 119; c) P. T. Pienkos, V. K. Shah, W. J. Brill, S. 385; d) W. H. Orme-Johnson, E. Münck, S. 427; e) C. F. Mills, I. Bremner, S. 517.
- [98] M. T. Beck, J. Ling, *Naturwissenschaften* **64**, 91 (1977); M. T. Beck: Prebiotic Coordination Chemistry: The Possible Role of Transition Metal Complexes in the Chemical Evolution in H. Sigel: Metal Ions in Biological Systems, Vol. 7, Dekker, New York 1978.
- [99] V. Massey, D. Edmondson, *J. Biol. Chem.* **245**, 6595 (1970).
- [100] M. G. B. Drew, P. C. H. Mitchell, C. F. Pygall, *Angew. Chem.* **88**, 855 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 784 (1976); vgl. auch [114].
- [101] P. C. H. Mitchell, C. F. Pygall, *J. Inorg. Biochem.* **11**, 25 (1979).
- [102] A. Müller, U. Reinsch, *Angew. Chem.* **92**, 69 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19**, 72 (1980).
- [103] A. Müller, E. Krickemeyer, U. Reinsch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **470**, 35 (1980).
- [104] Bei der Reaktion von Vanadat(V) in  $\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  (in Gegenwart von  $\text{SCN}^-$ ) erhält man ein Polyanadat mit niederwertigem Vanadium, d.h.  $\text{H}_2\text{S}$  wirkt nur als reduzierendes Agens; P. Werle, Diplomarbeit, Universität Göttingen 1970.
- [105] A. Müller, P. Werle, E. Diemann, P. J. Aymonino, *Chem. Ber.* **105**, 2419 (1972).
- [106] Vgl. auch R. A. Levenson, R. L. R. Towns, *Inorg. Chem.* **13**, 105 (1974).
- [107] Vgl. auch R. A. Levenson, R. J. G. Dominguez, M. A. Willis, F. R. Young, III, *Inorg. Chem.* **13**, 2761 (1974).
- [108] M. G. B. Drew, C. F. Pygall, *Acta Crystallogr. B33*, 2838 (1977).
- [109] S. Jagner, E. Ljungström, *Acta Crystallogr. B34*, 653 (1978).
- [110] A. Müller, P. Christophliemk, unveröffentlicht; P. Christophliemk, Diplomarbeit, Universität Göttingen 1969.
- [111] A. Müller, P. Christophliemk, *Angew. Chem.* **81**, 752 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8**, 753 (1969).
- [112] M. Laing, J. M. Bregeault, W. P. Griffith, *Inorg. Chim. Acta* **26**, L27 (1978).
- [113] K.-H. Stück, Dissertation, Universität Dortmund 1978.
- [114] M. G. B. Drew, P. C. H. Mitchell, C. F. Pygall, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1213.
- [115] a) A. Müller, W. Eltzner, N. Mohan, *Angew. Chem.* **91**, 158 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 168 (1979); b) D. Coucouvanis, persönliche Mitteilung; c) A. Müller, U. Reinsch-Vogell, H. Böggel, unveröffentlicht.
- [116] A. Müller, W. Eltzner, H. Böggel, S. Sarkar, *Angew. Chem.* (im Druck).
- [117] E. Diemann, A. Müller, *Coord. Chem. Rev.* **10**, 79 (1973).
- [118] A. Müller, W. Rittner, A. Neumann, E. König-Ahlborn, R. G. Bhattacharyya, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **461**, 91 (1980).
- [119] A. Müller, W. Rittner, A. Neumann, R. C. Sharma, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **472**, 69 (1981).
- [120] A. Müller, R. G. Bhattacharyya, E. König-Ahlborn, R. C. Sharma, W. Rittner, A. Neumann, G. Henkel, B. Krebs, *Inorg. Chim. Acta* **37**, L493 (1979).
- [121] A. Müller, N. Mohan, H. Böggel, M. Dartmann, E. Krickemeyer, unveröffentlicht.
- [122] Auch im  $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ -Salz ist  $\text{H}_2\text{O}$  (wie in der  $\text{Cs}^+$ - und  $\text{PPh}_4^+$ -Verbindung) am zentralen W-Atom sehr schwach koordinativ gebunden; A. Müller, M. Dartmann, unveröffentlicht.
- [123] E. König-Ahlborn, A. Müller, *Angew. Chem.* **87**, 598 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 573 (1975).
- [124] Vollständige Struktur: A. Müller, E. Krickemeyer, unveröffentlicht;  $\text{P}1$ ;  $a=9.130(1)$ ,  $b=10.601(2)$ ,  $c=13.339(2)$  Å;  $\alpha=87.11(1)$ ,  $\beta=85.18(1)$ ,  $\gamma=83.67(1)$ °;  $R=0.76$ ; Herstellung durch die in [123] angegebene Festkörperreaktion und Erhitzen bzw. Umkristallisation in  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ; dadurch Vermeidung von Verunreinigungen durch geringe O-Anteile.
- [125] F. Sécheresse, J. Lefebvre, J. C. Daran, Y. Jeannin, *Inorg. Chim. Acta* **45**, L45 (1980); A. Müller, H. Tölle, unveröffentlicht; die angegebenen Abstandsdaten von F. Sécheresse zeigen, daß im Kristall S partiell durch O ersetzt war.
- [126] A. Müller, R. Jostes, unveröffentlicht.
- [127] W. Rittner, A. Müller, A. Neumann, W. Bäther, R. C. Sharma, *Angew. Chem.* **91**, 565 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 530 (1979); W. Clegg, N. Mohan, A. Müller, A. Neumann, W. Rittner, G. M. Sheldrick, *Inorg. Chem.* **19**, 2066 (1980).
- [128] E. I. Stiefel, *Prog. Inorg. Chem.* **22**, 3 (1977).
- [129] a) A. Müller, R. G. Bhattacharyya, N. Mohan, B. Pfefferkorn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **54**, 118 (1979); b) A. Müller, N. Mohan, E. Krickemeyer, unveröffentlicht.
- [130] Der erste publizierte Komplex war  $[\text{Ni}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$  [136].
- [131] Komplexe des Typs  $[\text{Co}(\text{MO}_{4-n}\text{S}_n)_2]^{2-}$  ( $n=3, 4$ ) bilden sich auch aus  $\text{CoCl}_2$  und  $(\text{PPh}_4)_2\text{MO}_{4-n}\text{S}_n$  in Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid. Die Komplexbildung (eindeutig nachweisbar bei  $\text{WO}_{4-n}\text{S}_n^{2-}$ ) kann durch NIR/UV/VIS-Spektren und Cyclovoltammogramme nachgewiesen werden; A. Müller, R. Jostes, unveröffentlicht.
- [132] D. Coucouvanis, N. C. Baenziger, E. D. Simhon, P. Stremple, D. Swenson, A. Simopoulos, A. Kostikas, V. Petrouleas, V. Papaefthymiou, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1732 (1980).
- [133] W. P. Binnie, M. J. Redman, W. J. Mallio, *Inorg. Chem.* **9**, 1449 (1970).
- [134] A. Müller, E. Ahlborn, H. H. Heinsen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **386**, 102 (1971).
- [135] A. Müller, E. König-Ahlborn, E. Krickemeyer, R. Jostes, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [136] A. Müller, E. Diemann, *Chem. Commun.* **1971**, 65; A. Müller, E. Diemann, H. H. Heinsen, *Chem. Ber.* **104**, 975 (1971).
- [137] A. Müller, H. H. Heinsen, *Chem. Ber.* **105**, 1730 (1972).
- [138] A. Müller, H. H. Heinsen, G. Vandish, *Inorg. Chem.* **13**, 1001 (1974).
- [139] E. König-Ahlborn, A. Müller, *Angew. Chem.* **86**, 709 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13**, 672 (1974).
- [140] I. Søtofte, *Acta Chem. Scand.* **A30**, 157 (1976).
- [141] I. Paulat-Böschen, B. Krebs, A. Müller, E. König-Ahlborn, H. Dornfeld, H. Schulz, *Inorg. Chem.* **17**, 1440 (1978).
- [142] A. Müller, N. Mohan, H. Böggel, *Z. Naturforsch. B* **33**, 978 (1978).
- [143] A. Müller, U. Schimanski, unveröffentlicht.
- [144] A. Müller, S. Sarkar, *Angew. Chem.* **89**, 748 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16**, 705 (1977). In dieser Arbeit wurden die ersten Thiometallato-Komplexe des Eisens beschrieben ( $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{WS}_4)_2]$  rein isoliert und mit diskretem komplexem Anion) und erstmals auf eine mögliche Relevanz zum Nitrogenase-Problem aufmerksam gemacht. Weiterhin wurde hier auch erstmals auf die starke  $\text{M}' \rightarrow \text{MS}_4^{2-}$ -Elektronendelokalisierung hingewiesen, was z. B. die Tendenz der Fe- und Co-Komplexe, weitere Liganden anzulagern, verständlich macht.
- [145] E. Ahlborn, Diplomarbeit, Universität Göttingen 1971. In dieser Arbeit ist bereits das UV/VIS-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{MoS}_4)_2]^{3-}$  abgebildet, es konnte allerdings nicht dem Komplex zugeordnet werden.
- [146] A. Müller, A. Trautwein, U. Bender, unveröffentlicht.
- [147] Das im Gleichgewicht befindliche  $[\text{Fe}(\text{MoS}_4)_2]^{3-}$  kann nicht als  $\text{PPh}_4^+$ -Salz ausgefällt werden.
- [148] D. Coucouvanis, E. D. Simhon, N. C. Baenziger, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6644 (1980); J. W. McDonald, G. D. Friesen, W. E. Newton, *Inorg. Chim. Acta* **46**, L79 (1980).
- [149] A. Müller, A. Trautwein, W. Hellmann, S. Sarkar, unveröffentlicht.
- [150] A. Müller, S. Sarkar, A. M. Dommröse, R. Filgueira, *Z. Naturforsch. B* **35**, 1592 (1980).
- [151] D. Coucouvanis, E. D. Simhon, D. Swenson, N. C. Baenziger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 361.
- [152] R. H. Tieckelmann, H. C. Silvis, T. A. Kent, B. H. Huynh, J. V. Wazsak, B. K. Teo, B. A. Averill, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5550 (1980).
- [153] D. Coucouvanis, N. C. Baenziger, E. D. Simhon, P. Stremple, D. Swenson, A. Kostikas, A. Simopoulos, V. Petrouleas, V. Papaefthymiou, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1730 (1980).
- [154] A. Müller, H. Böggel, H. G. Tölle, R. Jostes, U. Schimanski, M. Dartmann, *Angew. Chem.* **92**, 665 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19**, 654 (1980).
- [155] A. Müller, A. M. Dommröse, C. Römer, E. Krickemeyer, S. Sarkar, *Angew. Chem.* (im Druck).
- [156] A. Müller et al., unveröffentlicht.
- [157] A. Müller, H. G. Tölle, H. Böggel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **471**, 115 (1980).
- [158] A. Müller et al., unveröffentlicht.
- [159] R. H. Tieckelmann, B. A. Averill, *Inorg. Chim. Acta* **46**, L35 (1980).
- [160] A. Müller, R. Menge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **393**, 259 (1972).
- [161] K. H. Schmidt, A. Müller, J. Bouwma, F. Jellinek, *J. Mol. Struct.* **11**, 275 (1972).
- [162] A. Müller, W. Sievert, *Z. Naturforsch. B* **27**, 722 (1972).
- [163] A. Müller, W. Sievert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **406**, 80 (1974).
- [164] A. Müller, T. K. Hwang, H. Böggel, *Angew. Chem.* **91**, 656 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 628 (1979).
- [165] A. Müller, H. Böggel, U. Schimanski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 91.
- [166] A. Müller, H. Böggel, U. Schimanski, unveröffentlicht.
- [167] E. König-Ahlborn, A. Müller, *Angew. Chem.* **88**, 725 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 680 (1976).
- [168] A. Müller, H. Böggel, E. König-Ahlborn, *Z. Naturforsch. B* **34**, 1698 (1979).
- [169] A. Müller, U. Schimanski, H. Böggel, E. Krickemeyer, unveröffentlicht.
- [170] J. K. Stalick, A. R. Siedle, A. D. Mighell, C. R. Hubbard, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 2903 (1979).

- [171] Im Gegensatz zu Zwei- und Dreikernkomplexen (vgl. Abschnitt 2.5 und Abb. 6 sowie [155]) lassen sich komplizierte Strukturen von Verbindungen des Typs a) und b) nicht spektroskopisch ermitteln.
- [172] A. Müller, H. Böge, T. K. Hwang, Inorg. Chim. Acta 39, 71 (1980).
- [173] Bei der Herstellung der Kubus-Verbindungen mit  $\text{MS}_4^{2-}$  (Fußnote [o] von Tabelle 3) und der Käfig-Verbindung mit  $\text{WS}_4^{2-}$  (vgl. [167] und Fußnote [k] von Tabelle 3) entstehen auch die unter c) aufgeführten Dreikernkomplexe. Auch  $[\text{Cu}_4\text{W}_2\text{S}_6](\text{PPh}_3)_4\text{O}_2$  bildet sich zusammen mit  $[\text{Cu}_2\text{WS}_3\text{Cl}_2](\text{PPh}_3)_2\text{O}$  [172]. In allen Fällen ist jedoch eine Abtrennung möglich.
- [174] A. Müller, M. Dartmann, C. Römer, W. Clegg, G. M. Sheldrick, Angew. Chem. (im Druck).
- [175] A. Müller, H. Dornfeld, G. Henkel, B. Krebs, M. P. A. Viegers, Angew. Chem. 90, 57 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 52 (1978).
- [176] A. Müller, H. Dornfeld, M. Dartmann, H. Böge, unveröffentlicht.
- [177] A. Müller, I. Paulat-Böschen, B. Krebs, H. Dornfeld, Angew. Chem. 88, 691 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 633 (1976).
- [178] H. Dornfeld, Dissertation, Universität Dortmund 1978.
- [179] Der Umgang mit Se-Verbindungen ist wegen ihrer  $\text{O}_2$ -Empfindlichkeit schwieriger als der mit den S-Analoga.
- [180] A. Müller, S. Sarkar, E. König-Ahborn, W. Hellmann, R. Jostes, J. Schneider, P. J. Aymonino, R. Pothast, unveröffentlicht.
- [181] Die Mononitrosyl-Verbindung von Fe mit  $\text{MoS}_4^{2-}$ -Liganden konnte nicht kristallin und rein erhalten werden [144].
- [182] Die Additivität der Isotopenverschiebungen von  $^{[58}\text{Ni}({}^{92}\text{MoS}_4)_2]^{2-}$ ,  $^{[62}\text{Ni}({}^{92}\text{MoS}_4)_2]^{2-}$ ,  $^{[58}\text{Ni}({}^{100}\text{MoS}_4)_2]^{2-}$  und  $^{[62}\text{Ni}({}^{100}\text{MoS}_4)_2]^{2-}$  (E. König-Ahborn, A. Müller, A. D. Cormier, J. D. Brown, K. Nakamoto, Inorg. Chem. 14, 2009 (1975)) hat zur Ableitung einer neuen Isotopen-Regel geführt: A. Müller in A. J. Barnes, W. J. Orville-Thomas: Vibrational Spectroscopy - Modern Trends, Elsevier, New York 1977, S. 139, 335.
- [183] A. Cormier, K. Nakamoto, E. Ahlborn, A. Müller, J. Mol. Struct. 25, 43 (1975).
- [184] E. König-Ahborn, Dissertation, Universität Dortmund 1975.
- [185] A. Müller, H. H. Heinsen, K. Nakamoto, A. D. Cormier, N. Weinstock, Spectrochim. Acta A 30, 1661 (1974).
- [186] a) A. Müller, S. Che, W. Jaegermann, E. Krickemeyer, unveröffentlicht; b) A. Müller, R. Jostes, unveröffentlicht.
- [187] A. Müller, R. Jostes, V. Flemming, R. Pothast, Inorg. Chim. Acta 44, L33 (1980).
- [188] A. Müller, R. Jostes, H. G. Tölle, A. Trautwein, E. Bill, Inorg. Chim. Acta 46, L121 (1980).
- [189] a) P. R. Edwards, C. E. Johnson, R. J. P. Williams, J. Chem. Phys. 47, 2074 (1967); b) A. Müller, A. Trautwein, unveröffentlicht.
- [190] A. Müller, G. Gatteschi, unveröffentlicht. Es ist allerdings noch nicht gelungen, ein eindeutig interpretierbares Spektrum mit Co-Hyperfeinstruktur zu erhalten.
- [191] K. P. Callahan, P. A. Piliero, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 13.
- [192] a) K. P. Callahan, P. A. Piliero, Inorg. Chem. 19, 2619 (1980); b) A. Müller, W. Jaegermann, unveröffentlicht.
- [193] a) A. Müller, E. Diemann in A. Müller, E. Diemann: Transition Metal Chemistry - Current Problems of General, Biological and Catalytical Relevance, Verlag Chemie, Weinheim 1981, S. 221; b) R. R. Eady, J. R. Postgate, Nature 249, 805 (1974).
- [194] V. K. Shah, W. J. Brill, Biochim. Biophys. Acta 305, 445 (1973).
- [195] V. K. Shah, W. J. Brill, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 74, 3249 (1977).
- [196] S. P. Cramer, W. O. Gillum, K. O. Hodgson, L. E. Mortenson, E. J. Stiefel, J. R. Chisnell, W. J. Brill, V. K. Shah, J. Am. Chem. Soc. 100, 3814 (1978).
- [197] S. P. Cramer, K. O. Hodgson, W. O. Gillum, L. E. Mortenson, J. Am. Chem. Soc. 100, 3398 (1978).
- [198] Nach kombinierten ESR- und Mössbauer-Untersuchungen (E. Münck, H. Rhodes, W. H. Orme-Johnson, L. C. Davis, W. J. Brill, V. K. Shah, Biochim. Biophys. Acta 400, 32 (1975); R. Zimmermann, E. Münck, W. J. Brill, V. K. Shah, M. T. Henzl, J. Rawlings, W. H. Orme-Johnson, ibid. 537, 185 (1978); B. E. Smith, G. Lang, Biochem. J. 137, 169 (1974)) gibt es insgesamt vier Klassen von Fe-Umgebungen im MoFe-Protein. Eines davon,  $M_{\text{ESR}}$ , ist das ESR-aktive Zentrum, das nach Orme-Johnson et al. (W. H. Orme-Johnson, W. D. Hamilton, T. L. Jones, M.-Y. W. Tso, R. H. Burris, V. K. Shah, W. J. Brill, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 69, 3142 (1972)) reversible Redoxreaktionen während des Umsatzes („turn-over“) des Enzymsystems ergibt.  $M_{\text{ESR}}$  ist nach Rawlings et al. (J. Rawlings, V. K. Shah, J. R. Chisnell, W. J. Brill, R. Zimmermann, E. Münck, W. H. Orme-Johnson, J. Biol. Chem. 253, 1001 (1978)) im MoFe-co vorhanden, dem bei der Lösung des Nitrogenase-Problems zentrale Bedeutung zukommt (detaillierte Zusammenfassung in [97c] sowie [216]).
- [199] V. K. Shah, J. R. Chisnell, W. J. Brill, Biochem. Biophys. Res. Commun. 81, 232 (1978).
- [200] G. Zumft, Eur. J. Biochem. 91, 345 (1978). Die Art der Bildung von  $\text{MoS}_4^{2-}$  ist bisher nicht geklärt. Gegen die Möglichkeit, daß es sich bei der Zersetzung des Proteins aus  $\text{S}^{2-}$  und  $\text{MoO}_4^{2-}$  bildet (über  $\text{MoS}_3$ , das bei der Säurehydrolyse entstehen könnte), spricht, daß  $\text{MoS}_3$  in Gegenwart von Alkali nur gemischte Oxothiomolybdate ergibt.
- [201] a) T. E. Wolff, J. M. Berg, C. Warrick, K. O. Hodgson, R. H. Holm, R. B. Frankel, J. Am. Chem. Soc. 100, 4630 (1978); b) T. E. Wolff, J. M. Berg, K. O. Hodgson, R. B. Frankel, R. H. Holm, ibid. 101, 4140 (1979); c) T. E. Wolff, J. M. Berg, P. P. Power, K. O. Hodgson, R. H. Holm, R. B. Frankel, ibid. 101, 5454 (1979); d) G. Christou, C. D. Garner, F. E. Mabbs, T. J. King, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 740; e) G. Christou, C. D. Garner, F. E. Mabbs, M. G. B. Drew, ibid. 1979, 91; f) S. R. Acott, G. Christou, C. D. Garner, T. J. King, F. E. Mabbs, R. M. Miller, Inorg. Chim. Acta 35, L337 (1979); g) G. Christou, C. D. Garner, R. M. Miller, T. J. King, J. Inorg. Biochem. 11, 349 (1979); h) T. E. Wolff, P. P. Power, R. B. Frankel, R. H. Holm, J. Am. Chem. Soc. 102, 4694 (1980); i) G. Christou, C. D. Garner, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1980, 2354; j) G. Christou, C. D. Garner, R. M. Miller, C. E. Johnsen, J. D. Rush, ibid. 1980, 2363.
- [202] a) J. J. G. Moura, A. V. Xavier, M. Bruschi, J. Le Gall, D. O. Hall, R. Cammack, Biochem. Biophys. Res. Commun. 72, 782 (1976); b) J. J. G. Moura, A. V. Xavier, M. Bruschi, J. Le Gall, J. M. P. Cabral, J. Less-Common Metals 54, 555 (1977); c) J. J. G. Moura, A. V. Xavier, R. Cammack, D. O. Hall, M. Bruschi, J. Le Gall, Biochem. J. 173, 419 (1978).
- [203] E. J. Underwood: Trace Elements in Human and Animal Nutrition, Academic Press, New York 1977.
- [204] W. R. Chappell, K. Kellogg Petersen: Molybdenum in the Environment, Vol. 1, Dekker, New York 1976.
- [205] C. F. Mills, Philos. Trans. R. Soc. London B 288, 51 (1979).
- [206] C. F. Mills, J. Bremner in [97].
- [207] C. F. Mills, Chem. Br. 15, 512 (1979).
- [208] C. F. Mills, Proc. 3rd Int. Symp. Trans. Element Metabolism in Man and Animals, München 1977.
- [209] N. J. Clarke, S. H. Laurie, J. Inorg. Biochem. 12, 37 (1980).
- [210] A. Müller et al., unveröffentlicht.
- [211] A. Müller, E. Krickemeyer, unveröffentlicht.
- [212] Beim Ansäuern wäßriger  $\text{WS}_4^{2-}$ -Lösungen bildet sich sehr leicht  $\text{W}_3\text{OS}_8^{2-}$ , z. B. nach einiger Zeit in einer Lösung von  $0.52 \text{ g} (\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  in  $50 \text{ mL H}_2\text{O}$ , zu der langsam  $20 \text{ mL 0.1 N HCl}$  gegeben werden; die Fällung gelingt besonders einfach als Cs-Salz durch Zugabe von  $0.17 \text{ g CsCl}$ . Obwohl die genauen Existenzbedingungen für  $\text{W}_3\text{OS}_8^{2-}$  nicht untersucht worden sind, muß angezweifelt werden, ob die kürzlich publizierten Befunde elektrochemischer Untersuchungen zum Kondensationsverhalten von  $\text{WS}_4^{2-}$  in  $\text{H}_2\text{O}$ , bei denen keine Redoxprozesse berücksichtigt wurden, vollständig richtig sind: S. Prasad, Can. J. Chem. 59, 563 (1981).
- [213] R. Battaglia, R. Henning, H. Kisch, Z. Naturforsch. B 36, 396 (1981).
- [214] Der entsprechende Silberkomplex wurde ebenfalls isoliert und röntgenographisch charakterisiert; A. Müller, U. Schimanski, unveröffentlicht.
- [215] K. Hanewald, G. Gattow, Z. Anorg. Allg. Chem. 476, 159 (1981).
- [216] A. Müller, W. E. Newton: Nitrogen Fixation: Chemical, Biochemical, Genetics Interface, Plenum Press, New York, im Druck.
- [217] A. H. Gibson, W. E. Newton: Current Perspectives in Nitrogen Fixation, Australian Academy of Science, Canberra 1981.
- [218] Synthese des neuen Mehrkern-Komplexes  $[(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})\text{MoS}_3]_2\text{Fe}^{3+}$ : P. L. Dahlstrom, S. Kumar, J. Zubietta, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981, 411.
- [219] Synthese eines Mono-Cuban-Clusters: T. E. Wolff, J. M. Berg, P. P. Power, K. O. Hodgson, R. H. Holm, Inorg. Chem. 19, 430 (1980).
- [220] S. Otsuka, M. Kamota, K. Hirotsu, T. Higuchi, J. Am. Chem. Soc. 103, 3011 (1981).
- [221] D. Coucoulakis: The Chemistry of the Fe—M—S Complexes (M = Mo, W) in [216].
- [222] Im Festkörper-Elektronenspektrum von  $(\text{NMe}_2)_2\text{NCCu}(\text{MoS}_4)\text{CuCN}$  und  $(\text{PPh}_3)_3\text{Cu}_2(\text{MoS}_4)$  tritt eine Schulter bei ca. 14 kK auf, die möglicherweise einem  $d^{10}(\text{Cu}) \rightarrow \text{MoS}_4^{2-}$ -Übergang zuzuordnen ist; vgl. entsprechende Bände bei  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ : P. Day: Intramolecular Interactions and Electronic Spectra of Metal Complexes in Crystals in F. J. Comes, A. Müller, W. J. Orville-Thomas: Spectroscopy in Chemistry and Physics: Modern Trends, Elsevier, Amsterdam 1980.
- [223] A. Müller, W. Eltzner, H. Böge, unveröffentlicht.
- [224] C. F. Mills, T. T. El-Gallad, I. Bremner, J. Inorg. Biochem. 14, 189 (1981); C. F. Mills, T. T. El-Gallad, I. Bremner, G. Wenham, ibid. 14, 163 (1981).