

Wilhelm Kuchen und Herwig Hertel¹⁾

Metallkomplexe der Phosphinsäuren, IV²⁾

Über Metallkomplexe der Diäthylthiophosphinsäure und die Assoziation von Phosphinato-Komplexen

Aus den Instituten für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen und der Universität Düsseldorf

(Eingegangen am 15. Dezember 1967)

Es wird über Darstellung und Eigenschaften von Metallkomplexen der Diäthylthiophosphinsäure berichtet. Einige Komplexe des Typs $[(C_2H_5)_2P(S)O]M/n$ sind in organischen Lösungsmitteln stark assoziiert. Faktoren, die den Assoziationsgrad beeinflussen, werden aufgezeigt, Art und Ursache der Assoziation diskutiert.

Dialkylphosphinsäuren der Formel $R_2P(X)YH$, ($X = Y = S = Se$; $X = S$, $Y = Se$) bilden mit zahlreichen Metallen Komplexe des Typs $R_2P \begin{matrix} X \\ \diagdown \\ \diagup \\ Y \end{matrix} M/n$, die zum Teil auch in technischer Hinsicht von Interesse sind^{3–6)}.

Wir fanden, daß auch Diäthylthiophosphinsäure $(C_2H_5)_2P(S)OH$ mit einigen Metallionen Innerkomplex-Nichtelektrolyte obigen Typs ($X = S$, $Y = O$) bildet. Hierbei fiel auf, daß bereits relativ verdünnte Lösungen des Co^{II} - und Zn^{II} -Komplexes in organischen Solventien hochviskos waren. Molekulargewichtsbestimmungen zeigten, daß diese Substanzen in Lösung sehr viel stärker assoziiert sind⁷⁾ als dies z. B. unter analogen Bedingungen bei Zn^{II} - und Cd^{II} -Komplexen verschiedener Dialkyldithiophosphinsäuren $R_2P(S)SH$ der Fall ist. Deren Assoziation erfolgt nach unserer Auffassung über Ligandenbrücken, wie sie inzwischen auch für Komplexe verschiede-

1) Dissertat. *H. Hertel*, Techn. Hochschule Aachen, 1967.

2) III. Mitteil.: *W. Kuchen* und *A. Judat*, Chem. Ber. **100**, 991 (1967). Wegen der Ausweitung unserer Untersuchungen ist der Titel dieser Mittelungsreihe nunmehr allgemeiner gefaßt.

3) *W. Kuchen* und *J. Metten*, Angew. Chem. **72**, 584 (1960).

4) *W. Kuchen*, *J. Metten* und *A. Judat*, Chem. Ber. **97**, 2306 (1964).

5) *W. Kuchen* und *B. Knop*, Angew. Chem. **76**, 496 (1964); **77**, 259 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 507 (1964); **4**, 244 (1965).

6) Chem. Fabrik Kalk (Erf. *W. Kuchen* und *J. Metten*), Dtsch. Bundes-Pat. 1137732, C. **135**, 34–2404 (1964); Chem. Fabrik Kalk (Erf. *W. Kuchen* und *J. Metten*), Dtsch. Bundes-Pat. 1166191, C. **136**, 4–3102 (1965); American Cyanamid Co. (Erf. *J. P. Milionis* und *F. I. Arthen*), Dtsch. Bundes-Pat. 1233134; Chem. Fabrik Kalk (Erf. *H. Jenkner*), Dtsch. Bundes-Pat. 1242857.

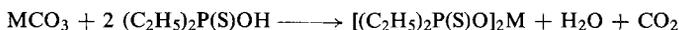
7) *W. Kuchen* und *H. Hertel*, Angew. Chem. **77**, 1087 (1965); **79**, 148 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 1091 (1965); **6**, 175 (1967).

ner Phosphinsäuren $R_2P(O)OH$ postuliert bzw. nachgewiesen wurden⁸⁾. Es war mithin zu erwarten, daß im Falle der Diäthylthiophosphinato-Komplexe der Einfluß verschiedener Faktoren auf die Assoziation besonders deutlich zutage treten würde. Unser Ziel war es, diese Faktoren aufzuzeigen, um dadurch evtl. Aufschluß über Art und Ursache der bei Phosphinato Komplexen häufig beobachteten Assoziationserscheinungen zu erhalten.

Darstellung und Eigenschaften der Diäthylthiophosphinato-Komplexe

Die Darstellung der Diäthylthiophosphinato-Komplexe kann nach zwei Methoden erfolgen:

a) Durch Umsetzung von Metallcarbonat mit Diäthylthiophosphinsäure in benzolischer Suspension nach



b) Durch Umsetzung von Natriumdiäthylthiophosphinat, $(C_2H_5)_2P(S)ONa \cdot 3H_2O$, mit Metallhalogeniden, Sulfaten oder Nitraten in wäßriger Lösung oder in einem organischen Lösungsmittel, z. B. nach



$(C_2H_5)_2P(S)ONa \cdot 3H_2O$ wurde durch Neutralisation der Säure und Umkristallisation des Abdampfrückstandes aus Aceton/Ligroin in farblosen Blättchen erhalten.

Nach einem oder beiden Verfahren wurden die Komplexe **1a** – **e** dargestellt

$[(C_2H_5)_2P(S)O]M/n$		1a	1b	1c	1d	1e
1a – e	M	Co ^{II}	Zn ^{II}	Cd ^{II}	Pb ^{II}	In ^{III}

Sie sind mit Ausnahme des intensiv-blauen Co^{II}-Komplexes **1a** farblos. Aus Ligroin oder Alkoholen lassen sie sich umkristallisieren. Bis auf den schwerlöslichen Pb^{II}-Komplex **1d** lösen sie sich alle ziemlich leicht in organischen Lösungsmitteln, z. B. in Benzol, Toluol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton und THF, von Wasser werden sie hingegen nicht benetzt. Lediglich **1a** geht nach einigem Schütteln mit Wasser in Lösung, die sodann die blaßrosa Färbung des hydratisierten Co^{II}-Ions zeigt. Die Ergebnisse von Leitfähigkeitsmessungen (Tab. 1) zeigen, daß es sich um Nicht-elektrolyte handelt.

Die gut kristallisierenden Verbindungen schmelzen, wie thermogravimetrische Untersuchungen zeigen, sämtlich unter beginnender Zersetzung. Unter Abgabe leichtflüchtiger Zersetzungsprodukte bildet sich jeweils Metallsulfid.

Der tiefblaue Komplex **1a** löst sich in wasserfreiem Pyridin unter deutlicher Erwärmung zu einer violetten Lösung, aus der bei Zugabe von Ligroin rosafarbene Kristalle von Bis(diäthylthiophosphinato)tetrapyridino-kobalt(II) (**2a**), Schmp. 63 bis

⁸⁾ B. P. Block, J. Simkin und L. R. Ocone, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1749 (1962); G. E. Coates und D. S. Golightly, J. chem. Soc. [London] **1962**, 2523; C. E. Wilkes und R. A. Jacobson, J. inorg. Chem. **4**, 99 (1965); C. F. Baes, Jr., R. A. Zingaro und C. F. Coleman, J. physic. Chem. **62**, 129 (1958); F. Giordano, L. Randaccio und A. Ripamonti, Chem. Commun. **1967**, 19.

Tab. 1. Leitfähigkeit Λ [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$] 0.01 molarer Lösungen von Diäthylthiophosphinato-Komplexen $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{O}]_2\text{M}/n$ in verschiedenen Lösungsmitteln (25°)

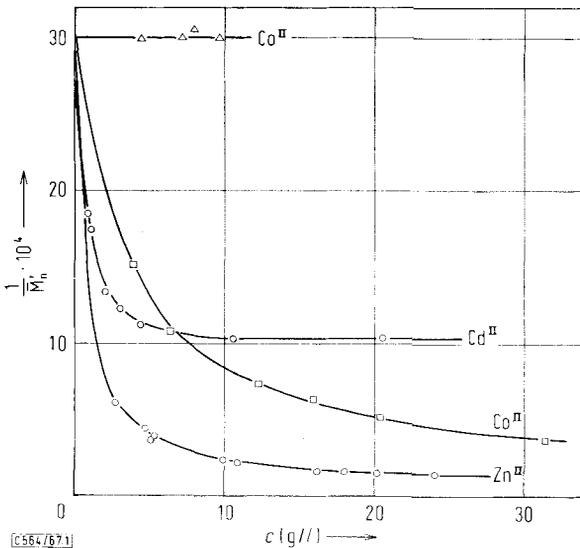
-Komplex	DMF	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	CH_3CN	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
Co^{II} (1a)	7.33	0.0615		1.000
Zn^{II} (1b)	1.34	0.0713		1.340
Cd^{II} (1c)	0.939			
Pb^{II} (1d)	1.16	0.0973	4.86	0.982
In^{III} (1e)	4.12	0.1070	3.15	0.733

64° , ausfallen, die an der Luft oder in pyridinfreien Lösungsmitteln leicht das Pyridin unter Rückbildung des intensivblauen Ausgangskomplexes abgeben. Die Lösung des Addukts in Pyridin zeigt keine Leitfähigkeit.



Untersuchungen über die Assoziation von Phosphinato-Komplexen

Dampfdruckosmometrische Bestimmungen des Molekulargewichts zeigen, daß für die von uns untersuchten Diäthylthiophosphinato-Komplexe in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff mit zunehmender Konzentration der Lösungen steigende „scheinbare Zahlenmittelmolekulargewichte“ \bar{M}'_n gefunden werden.



Abbild. 1. Dampfdruckosmometrische Ergebnisse für Lösungen verschiedener Diäthylthiophosphinato-Komplexe $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{O}]_2\text{M}$ in Benzol (\circ) und Chloroform (\square) bei 37° , in Pyridin (\triangle) bei 60°

Für die Bestimmung von Molekulargewichten nach der osmometrischen Methode gilt

$$\frac{\Delta t}{c \cdot K} = \frac{\text{Skalenteile}^9)}{c \cdot K'} = \frac{1}{\bar{M}_n} + A \cdot c + B \cdot c^2 \dots$$

Trägt man die für die Lösungen der Co^{II} -, Zn^{II} - und Cd^{II} -Komplexe nach $\frac{\text{Skalenteile}}{c \cdot K'} = \frac{1}{\bar{M}'_n}$ ermittelten reziproken „scheinbaren Zahlenmittelmolekulargewichte“ gegen die Konzentration c auf (Abbild. 1), so erhält man zunächst stark gekrümmte Kurven, die oberhalb einer bestimmten Konzentration in waagrechte Geraden auslaufen. Werden diese Kurven auf unendliche Verdünnung extrapoliert, so resultiert als Ordinatenabschnitt der Wert $\frac{1}{\bar{M}'_n}$, aus dem sich im Falle der von uns untersuchten Komplexe Zahlenmittelmolekulargewichte bzw. mittlere Assoziationsgrade \bar{P} (vgl. auch Abbild. 2, 3, 5 und 6) errechnen lassen, die den Monomeren entsprechen.

Wir schließen daraus, daß bei unendlicher Verdünnung die Komplexe als Monomere vorliegen, während sie sich jedoch mit steigender Konzentration der Lösung in zunehmendem Maße zu Oligo- bzw. Polymeren assoziieren. Wie weiterhin der Verlauf der Kurven erkennen läßt, strebt die Assoziation einem oberen Grenzwert zu.

Die Werte für die scheinbaren Zahlenmittelmolekulargewichte waren stets reproduzierbar, selbst dann, wenn die Komplexe nach unterschiedlichen Verfahren hergestellt wurden. Auch spielte es keine Rolle, ob die verschieden konzentrierten Lösungen jeweils durch Einwaage der Substanzen in eine bestimmte Menge Lösungsmittel oder aber durch entsprechendes Verdünnen einer Stammlösung bereitet wurden.

Weitere Untersuchungen zeigten, daß die für endliche Konzentrationen gefundenen Assoziationsgrade \bar{P} ($= \bar{M}'_n / M_{\text{monomer}}$) sowohl vom Zentralion der Komplexbindungen als auch vom Lösungsmittel abhängen.

Aus Abbild. 2 geht hervor, daß für die Assoziation der Komplexe die Reihenfolge $\text{Cd} < \text{Co} \cong \text{Zn}$ gilt, während der In^{III} -Komplex nicht assoziiert ist.

Der Einfluß des Lösungsmittels auf den Assoziationsgrad von **1a** ist in Abbild. 3 aufgezeigt.

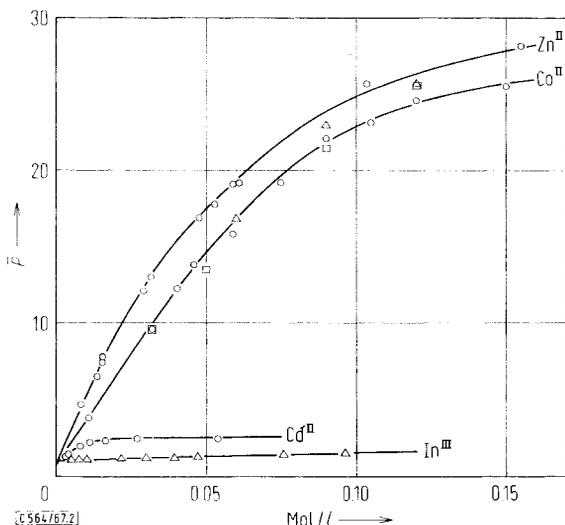
Bereits bei geringen Konzentrationen ist also der Assoziationsgrad dieses Komplexes in den verschiedenen Lösungsmitteln sehr unterschiedlich. Er nimmt, wie wir fanden, bei Diäthylthiophosphinato-Komplexen allgemein in der Reihenfolge $\text{CHCl}_3 < \text{C}_6\text{H}_6 < \text{CCl}_4$ zu.

Die Temperatur hingegen scheint keinen nennenswerten Einfluß auf die Assoziation zu haben, wie Abbild. 2 für die benzolische Lösung von **1a** zeigt. Dies trifft auch für die übrigen Komplexe zu, bei denen ebenfalls im Bereich von $37\text{--}60^\circ$ mit unserem Meßverfahren keine Abhängigkeit des Assoziationsgrades von der Temperatur erkennbar war¹⁾. Wir schließen daraus, daß die Assoziation über Bindungen beträchtlicher Stärke erfolgt.

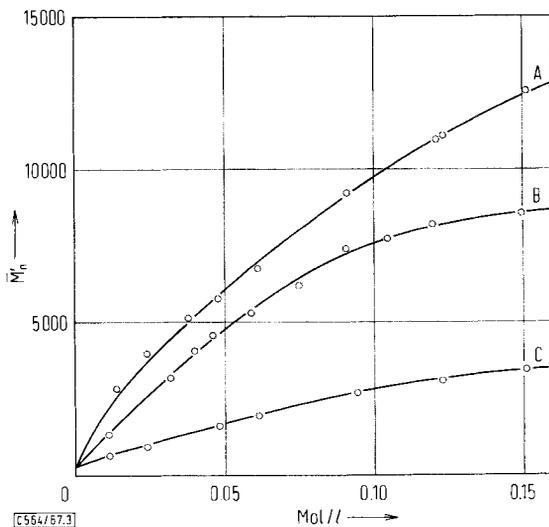
Zum Vergleich sei in diesem Zusammenhang auf eine Arbeit von *Debye* und *Coll*¹⁰⁾ über die osmometrische Untersuchung der Assoziation von α -Monoglyceriden in CCl_4 hingewiesen. Danach ist die Assoziation dieser Verbindungen bereits zwischen 30 und 38° erheblich temperaturabhängig. Aus der beobachteten Temperaturabhängigkeit der Assoziationskonstanten

⁹⁾ Das von uns benutzte Dampfdruckosmometer zeigt anstelle von Temperaturdifferenzen Δt der beiden Thermistoren entsprechende Skalenteiländerungen an.

¹⁰⁾ *P. Debye* und *H. Coll*, *J. Colloid Sci.* **17**, 220 (1962).



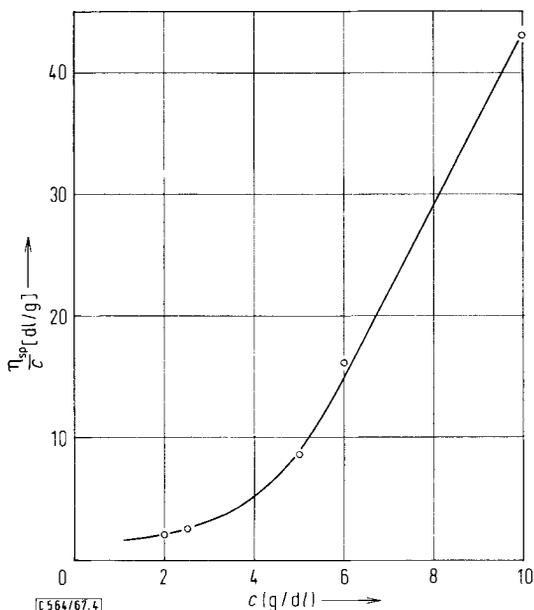
Abbild. 2. Mittlerer Assoziationsgrad \bar{P} ($= \bar{M}'_n / M_{\text{monomer}}$) von Diäthylthiophosphinato-Komplexen $[(C_2H_5)_2P(S)O]M/n$ in Benzol bei 37° (○), 45° (△) und 60° (□)



Abbild. 3. Scheinbare Zahlenmittelmolekulargewichte \bar{M}'_n von $[(C_2H_5)_2P(S)O]_2Co$ (1a) in Tetrachlorkohlenstoff (A), Benzol (B) und Chloroform (C)

berechneten die Autoren für das Monocaprin eine mittlere Assoziationswärme von 5.5 kcal/Mol, im Einklang mit der von ihnen postulierten Assoziation über Wasserstoffbrücken. Da wir, wie erwähnt, bei den Diäthylthiophosphinato-Komplexen mit unserer Versuchsanordnung auch in einem wesentlich größeren Temperaturbereich keine Änderung der Assoziation feststellen konnten, folgern wir, daß die Bindungsstärke in den Assoziaten beträchtlich größer ist als die von Wasserstoffbrücken.

Aus Abbild. 3 geht hervor, daß bereits in 0.15 *m* Lösungen für **1a** in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff scheinbare Zahlenmittelmolekulargewichte von 10000 und mehr gefunden werden. Wie bei Lösungen eines Hochpolymeren nicht anders zu erwarten, weisen diese Lösungen eine erhebliche Viskosität auf.



Abbild. 4. Reduzierte spezifische Viskosität η_{sp}/c für Lösungen von $[(C_2H_5)_2P(S)O]_2Co$ (**1a**) in Benzol (20°)

In Abbild. 4 sind die für **1a** ermittelten viskosimetrischen Daten aufgetragen. Allgemein findet man bei Lösungen hochpolymerer Substanzen mehr oder weniger stark gekrümmte Kurven, wenn man ihre reduzierte spezifische Viskosität η_{sp}/c gegen die Konzentration aufträgt¹¹⁾. Den in unserem Fall beobachteten sehr steilen Anstieg dieser Kurve führen wir auf die gleichzeitig erfolgende Assoziation zurück, so daß also der osmometrische Befund, nämlich ein Ansteigen der Molekulargewichte mit steigender Konzentration, durch die Ergebnisse der viskosimetrischen Messungen bestätigt wird.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß analoge Ergebnisse auch im Falle des Zn^{II} -Komplexes erhalten wurden, und daß das Fließverhalten der benzolischen Lösungen des Co^{II} - und Zn^{II} -Komplexes in einem Rotationsviskosimeter (Typ Rotovisko der Fa. Haake, Berlin) untersucht wurde. Diese Messungen sollten zeigen, ob und inwieweit durch verschieden starke Schubspannungen die vorliegenden Assoziate abgebaut würden und dementsprechend Strukturviskosität der Lösungen beobachtet werden könnte. Im untersuchten Scherbereich von 20 bis 2500 sec^{-1} (20°) zeigten diese Lösungen jedoch keine Abhängigkeit der Viskosität vom Schergefälle und demnach keine Strukturviskosität.

¹¹⁾ G. V. Schulz und H. J. Cantow, Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. III/1, S. 431, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

Dieser Befund spricht ebenso wie die offensichtlich geringe Temperaturabhängigkeit der Zahlenmittelmolekulargewichte für feste Bindungen in den Assoziaten, wie sie beim Vorliegen der von uns postulierten *Ligandenbrücken* zu erwarten sind. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen scheidern demnach als Ursache für die Assoziation der gelösten Molekeln aus.

Tab. 2. Lage und Intensität des Absorptionsmaximums von $[(C_2H_5)_2P(S)O]_2Co$ in verschiedenen Lösungsmitteln

	λ_{max} [m μ]	ϵ [$l \cdot Mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]
Dimethylformamid	610	228
Äthanol	630	244
Isopropylalkohol	625	280
Chloroform	610	330
Nitrobenzol	630	396
Benzol	610	400
Tetrachlorkohlenstoff	625	407

Chelatbrücken führen häufig zu einer Erhöhung der Koordinationszahl des Metalls. So erreichen z. B. die Zentralionen im Nickel(II)-acetylacetonat und in der entsprechenden Co^{II} -Verbindung durch Trimerisation bzw. Tetramerisation die KZ 6¹²⁾. Daß im vorliegenden Fall die Assoziation nicht aus dieser Tendenz heraus erfolgt, läßt sich am Beispiel des Co^{II} -Komplexes **1a** zeigen: Wie aus Tab. 2 ersichtlich, zeigt das Elektronenspektrum dieser Verbindung in verschiedenen Lösungsmitteln eine Absorptionsbande, die nach Lage und Intensität dem für Co^{II} -Ionen im tetraedrischen Ligandenfeld charakteristischen Termübergang $4A_2 \rightarrow 4T_1$ (P) entspricht¹³⁾.

Dieser Koordinationszustand des Co^{II} -Ions bleibt auch in konzentrierteren Lösungen, in denen also eine merkliche Assoziation festgestellt wurde, erhalten; denn im Bereich von 1–10 mMol/l gilt, wie wir fanden, für die Lösungen von **1a** in Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff das Lambert-Beersche Gesetz.

Im Donatorlösungsmittel Pyridin hingegen ist die im Sichtbaren liegende Absorption um eine Zehnerpotenz schwächer und nach größeren Wellenzahlen hin verschoben ($\lambda_{max} = 515$ m μ , $\epsilon = 31$). Dieser Befund ist charakteristisch für ein Co^{II} -Ion in einem oktaedrischen Ligandenfeld¹³⁾, das hier durch zusätzliche Koordination von Pyridinmolekeln resultiert. In diesem Lösungsmittel ist der Komplex, wie Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, *nicht* assoziiert (Abbild. 1).

Darüber hinaus zeigen magnetische Messungen, daß auch in der kristallinen Verbindung **1a** das Metallion tetraedrisch koordiniert ist, denn für sie wird ein magnetisches Moment $\mu_{eff} = 4.63$ B. M. (294° K) gefunden. Allgemein findet man nämlich für tetraedrische Co^{II} -Komplexe Momente von 4.3–4.7 B. M., für oktaedrische hingegen solche von 4.8–5.6 B. M.¹⁴⁾.

¹²⁾ F. A. Cotton und R. C. Elder, J. inorg. Chem. **4**, 1145 (1965).

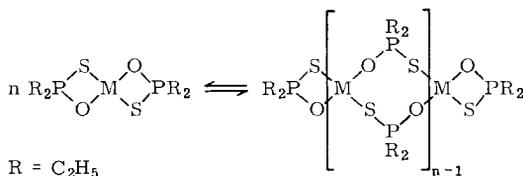
¹³⁾ F. A. Cotton, D. M. L. Goodgame und M. Goodgame, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4690 (1961).

¹⁴⁾ B. N. Figgis und R. S. Nyholm, J. chem. Soc. [London] **1954**, 2.

Das aus Lösungen von **1a** in Pyridin isolierte Addukt Bis(diäthylthiophosphinato)tetrapyridino-kobalt(II) (**2a**) zeigt dementsprechend ein magnetisches Moment $\mu_{\text{eff}} = 4.98$ B. M. (bei 294° K). Offensichtlich fungiert hier das Anion $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{O}^-$ als einzähniger Ligand. Das IR-Spektrum des Addukts läßt vermuten, daß der Ligand über das Sauerstoffatom an das Metall gebunden ist. In den Chelatkomplexen $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{O}]_n\text{M}$ tritt nämlich eine kräftige Absorption bei 550/cm auf, die wir mit der Valenzschwingung der koordinativ beanspruchten P(S)-Gruppe in Verbindung bringen. Wie zu erwarten, ist diese Absorption in den Estern $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{OCH}_3$ (578/cm), $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{OCH}_3$ (570, 558/cm) und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{OC}_3\text{H}_7$ (595/cm) sowie in der Säure $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{OH}$ (578/cm) zu größeren Wellenzahlen hin verschoben. Die im Pyridinaddukt **2a** beobachtete starke Absorption bei 578/cm spricht somit für das Vorliegen einer freien P(S)-Gruppe in dieser Verbindung. Darüber hinaus fehlt im Spektrum von **2a** die durch die P(O)-Valenzschwingung bedingte sehr intensive Absorption, die in den Estern $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{SCH}_3$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{SCH}_3$ bei 1188 bzw. 1181/cm liegt¹⁵⁾.

Da nun im Falle von **1a** die Assoziation nachweislich nicht zu einer höheren Koordinationszahl des Metallions führt, ist es naheliegend, auch bei den Assoziaten der übrigen Komplexe einen unveränderten Koordinationszustand des Metalls anzunehmen. Hierfür spricht z. B. unser Befund, daß der Zn^{II} -Komplex isomorph ist mit **1a**. Es ist jedoch unwahrscheinlich, daß die Koordinationszahl des Zinks im Kristall kleiner ist als bei der in nicht koordinierenden Lösungsmitteln gelösten Substanz.

Für unsere ursprüngliche Annahme, daß die Assoziation der Phosphinato-Komplexe aus sterischen Gründen erfolgt⁴⁾, indem z. B. im System



4gliedrige Chelatringe mit wachsendem Assoziationsgrad mehr und mehr durch 8gliedrige Brückenringe ersetzt werden, lassen sich nunmehr einige Argumente anführen:

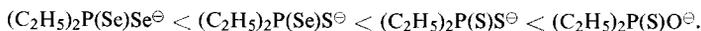
Anhand von Modellbetrachtungen läßt sich nämlich zeigen, daß die Spannung in den 4gliedrigen Chelatringen umso größer wird je kleiner die Donatoratome und je geringer der Radius des Metallions ist.

Wie aus Abbild. 1 und 2 zu ersehen, steigt tatsächlich der Assoziationsgrad der tetraedrischen Diäthylthiophosphinato-Komplexe in der Reihenfolge Cd^{2+} (0.92), Co^{2+} (0.70), Zn^{2+} (0.69) (In Klammern: Goldschmidtsche Ionenradien [Å]) an.

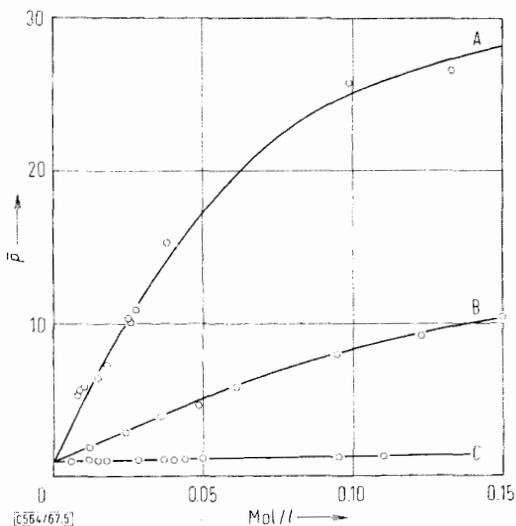
Darüber hinaus ergaben Vergleichsmessungen an Co^{II} - bzw. Cd^{II} -Komplexen verschiedener anderer Phosphinsäuren eine steigende Assoziation bei abnehmender Größe der Donatoratome entsprechend der Ligandenreihe



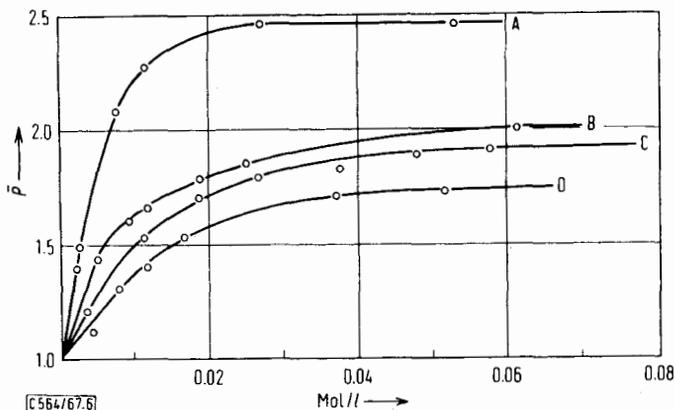
bzw.



15) W. Kuchen und G. Hägele, unveröffentlicht,



Abbild. 5. Mittlerer Assoziationsgrad \bar{P} von $[(C_2H_5)_2P(O)O]_2Co^{16)}$ (A), $[(C_2H_5)_2P(S)O]_2Co$ (B) und $[(C_2H_5)_2P(S)S]_2Co^{17)}$ (C) in Chloroform (37°)



Abbild. 6. Mittlerer Assoziationsgrad \bar{P} von $[(C_2H_5)_2P(S)O]_2Cd$ (A), $[(C_2H_5)_2P(S)S]_2Cd^{4)}$ (B), $[(C_2H_5)_2P(S)S]_2Cd^{5)}$ (C) und $[(C_2H_5)_2P(S)Se]_2Cd^{5)}$ (D) in Benzol (37°)

Auch der Hybridisierungszustand des Zentralions wird hierbei von Einfluß sein, da infolge des kleineren Bindungswinkels am Metall in oktaedrischen Komplexen die Ausbildung des Vierringes erleichtert wird. Hiermit ließe sich z. B. der Befund erklären, daß der In^{III} -Komplex $[In^{3+}(0.81)]$ im Gegensatz zu den tetraedrischen Komplexen keine Neigung zur Assoziation zeigt (Abbild. 2).

¹⁶⁾ Hergestellt in Analogie zur Propylverbindung nach *W. Kuchen, K. Strolenberg und H. Buchwald*, Chem. Ber. **95**, 1703 (1962).

¹⁷⁾ *W. Kuchen, A. Judat und J. Metten*, Chem. Ber. **98**, 3981 (1965).

Für eine befriedigende Erklärung dieser Assoziationserscheinungen sind allerdings neben sterischen sicherlich auch noch andere Faktoren in Betracht zu ziehen. Der Pb^{II} -Komplex der Diäthylthiophosphinsäure zeigt nämlich trotz des größeren Ionenradius des Metalls (1.17) eine stärkere Neigung zur Assoziation als der entsprechende Cd^{II} -Komplex. Auch sind die Diäthylthiophosphinato-Komplexe des Cadmiums und Quecksilbers stärker assoziiert als der entsprechende Zinkkomplex⁴⁾, während, wie wir fanden, Bis(diäthylthiophosphinato)-kobalt(II) in Benzol und Chloroform monomer vorliegt. Fernerhin spricht die aufgezeigte Temperaturunabhängigkeit der Assoziationsgleichgewichte nicht für energetisch wesentlich günstigere Metall-Ligand-Bindungen in den Assoziaten. Sie läßt vielmehr eher vermuten, daß für die Assoziation Entropieeffekte ausschlaggebend sind, über deren Natur auf Grund der vorliegenden Ergebnisse allerdings keine nähere Aussage gemacht werden kann. Sicherlich spielt dabei die Solvatation eine Rolle, wie aus dem Einfluß des Lösungsmittels auf den Assoziationsgrad hervorgeht.

Schließlich sei in diesem Zusammenhang noch auf eine Arbeit von Heilweil¹⁸⁾ hingewiesen, in der ähnliche Assoziationsvorgänge bei den analogen Dialkyldithiophosphato-Komplexen $[(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{S}]\text{M}/_n$ diskutiert werden und vor allem ein Zusammenhang zwischen Assoziationsgrad der Komplexe und der Polarität der Metall-Ligand-Bindung aufgezeigt ist.

Unser Dank gilt dem *Fonds der Chemie*, der diese Arbeit durch eine Sachbeihilfe unterstützte.

Beschreibung der Versuche

Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert und wurden, falls nicht anders vermerkt, mit einem Schmelzpunktbestimmungsapparat der Firma W. Büchi in offenem Schmelzpunktröhrchen bestimmt.

A. Darstellung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{ONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und den Diäthylthiophosphinato-Komplexen 1

Natriumdiäthylthiophosphinat-trihydrat: 28 g (203 mMol) *Diäthylthiophosphinsäure*¹⁹⁾ in 100 ccm Wasser und 20 ccm Aceton werden mit einer Lösung von 8.1 g (203 mMol) NaOH in 100 ccm Wasser neutralisiert. Das Neutralisat wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand anschließend i. Vak. über P_2O_5 getrocknet. Das blaßgelbe Rohprodukt wird sodann in möglichst wenig Aceton gelöst, filtriert und das Filtrat mit 11 ccm (609 mMol) *Wasser* versetzt. Bei tropfenweiser Zugabe von Ligroin (30–50°) fällt das *Trihydrat* $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{ONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ aus. Ausb. 96%, farblose Blättchen. Schmp. 58–59°.

$\text{NaC}_4\text{H}_{10}\text{OPS} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (214.2) Ber. C 22.43 H 7.53 P 14.46 S 14.97
Gef. C 22.79 H 7.58 P 14.40 S 15.01

Entwässerung des Trihydrats: 1.9436 g *Trihydrat* wurden in der Trockenpistole bei 60°/1 Torr über P_2O_5 bis zur Gewichtskonstanz (nach ca. 15 Std.n.) getrocknet.

Gewichtsverlust: Ber. 25.23%, gef. 25.24%.

Das wasserfreie Natriumsalz schmilzt im geschlossenen Röhrchen bei 188–189°. An der Luft nimmt die Substanz sehr schnell wieder Wasser auf unter Bildung des Trihydrats.

¹⁸⁾ I. J. Heilweil, Symposium on Colloid and Surface Chemistry in the Petroleum Industry, ACS Division of Petroleum Chemistry, Atlantic City, Sept. 1965, Preprints Vol. 10, No. 4-D, D-19 bis D-32.

¹⁹⁾ Darstellung nach W. Kuchen und H. Meyer, Z. anorg. allg. Chem. 333, 71 (1964).

1. *Bis(diäthylthiophosphinato)-kobalt(II) (1a)*

a) 1.1 g (10 mMol) $CoCO_3$ werden mit 2.75 g (20 mMol) *Diäthylthiophosphinsäure* in 100 ccm absol. Benzol unter Rühren zum Rückfluß erwärmt. Nach ca. 2 Stdn. ist eine klare, tiefblaue Lösung entstanden, aus der man nach Filtration das Benzol — zuletzt i. Vak. — entfernt. Als Rückstand resultiert eine pastöse tiefblaue Substanz (3.3 g), die mehrfach aus Isopropylalkohol umkristallisiert wird. Ausb. 60%, intensiv blaue Kristalle. Schmp. 186 bis 188° (Zers.).

$CoC_8H_{20}O_2P_2S_2$ (333.2) Ber. Co 17.69 P 18.58 S 19.24 Gef. Co 17.65 P 18.15 S 19.35

b) 2.8 g (10 mMol) $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ und 4.3 g (20 mMol) $(C_2H_5)_2P(S)ONa \cdot 3H_2O$ werden in 50 ccm Benzol 2 Stdn. unter Rühren zum Rückfluß erhitzt. Hierbei wird das von den Reaktionspartnern stammende Kristallwasser in einem zwischen Kolben und Rückflußkühler angebrachten Wasserabscheider aufgefangen. Nach Filtration der tiefblauen Lösung wird das Benzol abgedampft und der dunkelblaue Rückstand (3.4 g) aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Ausb. 60%. Schmp. 186–188°.

Molsuszeptibilität: $\chi_M = 8898 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$; Korrektur nach Pascal: $-208.72 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$. $\mu_{\text{eff}} = 4.63 \text{ B. M. (21}^\circ)$.

2. *Bis(diäthylthiophosphinato)-zink(II) (1b)*

a) 2.5 g (20 mMol) $ZnCO_3$ und 5.5 g (40 mMol) *Diäthylthiophosphinsäure* in 100 ccm Benzol werden analog 1a) umgesetzt. Ausb. 62%, farblose Kristalle aus Isopropylalkohol. Schmp. 186–188° (Zers.).

$ZnC_8H_{20}O_2P_2S_2$ (339.7) Ber. Zn 19.25 P 18.24 S 18.88 Gef. Zn 19.24 P 18.24 S 18.90

b) Zu einer Lösung von 8.6 g (40 mMol) $(C_2H_5)_2P(S)ONa \cdot 3H_2O$ in 20 ccm Wasser wird unter kräftigem Rühren eine Lösung von 5.75 g (20 mMol) $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ in 20 ccm Wasser getropft. Hierbei fällt der Zinkkomplex in flockiger Form aus. Nach beendeter Zugabe wird noch ca. 30 Min. gerührt, mit Wasser gewaschen, i. Vak. über P_2O_5 getrocknet und aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Ausb. 66%, farblose Kristalle. Schmp. 186–188° (Zers.).

Der Zn^{II} -Komplex **1b** bildet mit dem Co^{II} -Komplex **1a** hellblaue Mischkristalle, Schmp. 186–188° (Zers.).

3. *Bis(diäthylthiophosphinato)-cadmium(II) (1c)*

a) Analog 1a) aus 3.5 g (20 mMol) $CdCO_3$ und 5.5 g (40 mMol) *Diäthylthiophosphinsäure* in 100 ccm Benzol. Ausb. 65%, farblose Kristalle aus Isopropylalkohol. Schmp. 119–122° (Zers.).

$CdC_8H_{20}O_2P_2S_2$ (386.7) Ber. Cd 29.06 P 16.02 S 16.58 Gef. Cd 28.99 P 15.78 S 16.65

b) Analog 1b) aus 12.85 g (60 mMol) $(C_2H_5)_2P(S)ONa \cdot 3H_2O$ in 25 ccm Wasser und 7.69 g (30 mMol) $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ in 25 ccm Wasser. Ausb. 65%. Schmp. 119–122° (Zers.).

4. *Bis(diäthylthiophosphinato)-blei(II) (1d)*: 4.3 g (20 mMol) $(C_2H_5)_2P(S)ONa \cdot 3H_2O$ in 20 ccm Wasser werden mit 3.3 g (10 mMol) $Pb(NO_3)_2$ in 50 ccm Wasser, wie unter 2b) beschrieben, umgesetzt. Ausb. 65%, farblose Kristalle aus Isopropylalkohol. Schmp. 99–102° (Zers.).

$PbC_8H_{20}O_2P_2S_2$ (481.5) Ber. Pb 43.03 C 19.96 H 4.19 P 12.87 S 13.32

Gef. Pb 42.94 C 19.80 H 4.16 P 12.52 S 13.05

Tab. 3. Scheinbare Zahlenmittelmolekulargewichte von $[(C_2H_5)_2P(S)O]_2Pb$ (osmometr. in Chlf., 37°)

$c \text{ [g/l]}$	2.0	4.3	6.0	10.0	15.0	20.0	30.0	50.0
\bar{M}'_n	654	855	877	990	1099	1176	1267	1389

5. *Tris(diäthylthiophosphinato)-indium(III)* (**1e**): 6.5 g (30 mMol) $(C_2H_5)_2P(S)ONa \cdot 3H_2O$ in 20 ccm Wasser werden analog **2b**) mit 2.2 g (10 mMol) $InCl_3$ in 50 ccm Wasser umgesetzt. Ausb. 62%, farblose Blättchen aus Benzol, nach Zugabe von Ligroin (30–50°). Schmp. 133° (Zers.).

$InC_{12}H_{30}O_3P_3S_3$ (526.2) Ber. In 21.82 C 27.39 H 5.75 S 18.28
Gef. In 21.89 C 27.29 H 5.76 S 18.23

6. *Bis(diäthylthiophosphinato)-tetrapyridino-kobalt(II)* (**2a**): 3.3 g (10 mMol) **1a** werden in 30 ccm *Pyridin* gelöst. Sodann wird durch Zutropfen von Ligroin (30–50°) das entstandene Pyridinaddukt ausgefällt, abgesaugt und mit wenig Ligroin (30–50°) gewaschen. Ausb. 95%, rosafarbene Kristalle. Schmp. 63–64° (geschlossenes Röhrchen).

Der *Pyridinkomplex* besitzt bereits bei Raumtemperatur eine merkliche Pyridintension und muß in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden. An der Luft wird der blaue Ausgangskomplex zurückgebildet.

$CoC_{28}H_{40}N_4O_2P_2S_2$ (649.7) Ber. C 9.07 S 9.87 Gef. C 9.09 S 9.92

1.05035 g des Pyridinadduktes zeigen nach 48 Stdn. bei 100° i. Vak. über P_2O_5 einen Gewichtsverlust von 48.3%. Berechnet bei vollständiger Pyridinabgabe 48.7%.

Molsuszeptibilität: $\chi_M = 10205 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$. Korrektur nach Pascal: $-325.76 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$. $\mu_{\text{eff}} = 4.98 \text{ B. M. (21}^\circ\text{)}$.

B. Meßmethoden

Als Lösungsmittel wurden Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Pyridin, Isopropylalkohol und Dimethylformamid in „Uvasol“-Qualität sowie Äthanol p. A. und Benzol p. A. der Firma E. Merck verwendet.

Die *Molekulargewichte* wurden mit einem Dampfdruckosmometer der Firma H. Knauer, Berlin, ermittelt. Geeicht wurde das Gerät mit Lösungen von mehrfach umkristallisiertem Azobenzol sowie von Stearinsäure-methylester und n-Octadecan (beides „Bezugssubstanzen für die Gaschromatographie“ der Firma E. Merck).

Die Messungen nahmen wir in der von *Cantow*, *Porter* und *Johnson*²⁰⁾ beschriebenen Weise vor: Nach Anbringung je eines Tropfens Lösung und Lösungsmittel an die Thermistoren wurde während eines Zeitraums von 15–20 Min. in Abständen von 60 Sek. der sich am Gerät einstellende Skalenwert abgelesen. Die ermittelten Werte (Skalenteile) wurden in einem Diagramm gegen die reziproke Zeit $\frac{1}{\text{Min.}}$ aufgetragen und auf $\frac{1}{\text{Min.}} = 0$ ($t = \infty$) extrapoliert. Bei späteren Messungen wurde die Einstellung des Dampfdruckgleichgewichts mittels eines an das Gerät angeschlossenen Kompensations-Streifenblattschreibers verfolgt.

Die *kinematischen Viskositäten* ν der Probelösungen wurden in einem Ubbelohde-Viskosimeter (DIN 51562) ermittelt. Die zur Berechnung der Viskosität η nach $\eta = \nu \cdot \rho$ erforderlichen Dichten der Lösungen wurden pyknometrisch ermittelt. Erforderlichenfalls wurde eine kinetische Korrektur vorgenommen. Die dazu benötigten Hagenbach-Korrekturwerte wurden einer den verwendeten Kapillaren zugeordneten Tabelle entnommen²¹⁾.

²⁰⁾ M. J. R. Cantow, R. S. Porter und J. F. Johnson, J. Polymer Sci. 2, 2547 (1964).

²¹⁾ L. Ubbelohde, Zur Viskosimetrie, S. 17, S. Hirzel-Verlag, Stuttgart 1965.

Zur Ermittlung der *magnetischen Momente* wurden die Suszeptibilitäten nach der Gouy-Methode bei Raumtemperatur bestimmt. Die μ -Werte errechneten sich nach

$$\mu_{\text{eff}} = 2.83 \cdot \sqrt{\chi_{\text{Mol}}^{\text{Mol}} \cdot T}$$

Zur diamagnetischen Korrektur der Molsuszeptibilitäten wurden die in „Modern Coordination Chemistry“²²⁾ aufgeführten Pascalschen Konstanten benutzt.

Die *Absorptionsspektren* wurden mit einem Perkin Elmer-Spektralphotometer M 350 aufgenommen, die *Leitfähigkeitsmessungen* mittels einer Leitfähigkeitsmeßbrücke PR 9500 der Firma Philips in Verbindung mit der Leitfähigkeitsmeßzelle PR 9510 bei $25^\circ \pm 0.2$ durchgeführt.

²²⁾ J. Lewis und R. G. Wilkins, Modern Coordination Chemistry, Interscience Publishers, N. Y. 1960.