

Achim Müller und Ekkehard Diemann

Reaktionen von Selenwasserstoff mit Oxoanionen der Übergangsmetalle. Darstellung und Eigenschaften von Selenometallaten

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

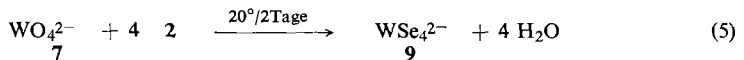
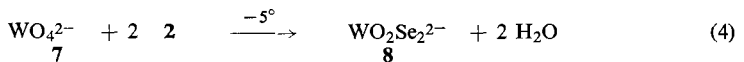
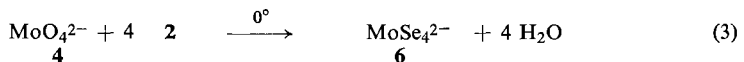
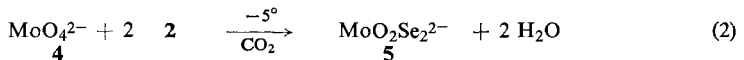
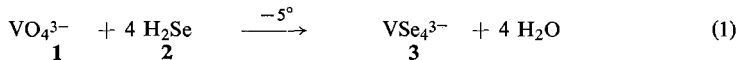
(Eingegangen am 28. August 1968)

Durch Umsetzung von Vanadaten, Molybdaten und Wolframaten mit Selenwasserstoff in konzentriert ammoniakalischen Lösungen wurden Ionen des Typs $\text{MO}_2\text{Se}_2^{n-}$ und MSe_4^{n-} ($\text{M} = \text{V}, \text{Mo}, \text{W}$) dargestellt. Die Ionen wurden durch Elementaranalyse, IR- und Elektrophonenabsorptionsspektren sowie röntgenographisch charakterisiert.

Über Selenometallate der Übergangsmetalle liegen bisher keine umfassenden Untersuchungen vor. Lediglich die Darstellung von $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{Se}_2$ und $(\text{NH}_4)_2\text{WSe}_4$ findet sich beschrieben¹⁾. Über die Darstellung weiterer Selenometallate ist bisher nichts bekannt.

I. Reaktionen von Oxoanionen der Übergangsmetalle mit Selenwasserstoff und Darstellung von Selenometallaten

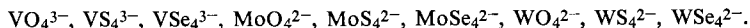
Leitet man in Lösungen von VO_4^{3-} , MoO_4^{2-} und WO_4^{2-} in 25proz. Ammoniaklösung unter strengstem Ausschluß von Sauerstoff Selenwasserstoff ein, so erhält man stark gefärbte Lösungen, in denen sich Selenoanionen nachweisen lassen, bzw. aus denen man die entsprechenden Salze kristallin isolieren kann. Die Bildung erfolgt nach folgenden Reaktionsgleichungen:



Versuche zur Darstellung von Selenoperrhenaten und Selenopertechnetaten mißlingen, da selbst im alkalischen Medium schwarze amorphe Niederschläge ausfielen, die im wesentlichen aus Re_2Se_7 und Tc_2Se_7 bestehen. Technetiumheptaselenid ist bisher noch nicht beschrieben worden.

¹⁾ V. Lenher und A. Fruehan, J. Amer. chem. Soc. **49**, 3076 (1927).

Wir haben die Verbindungen **5** und **6** in Form der Ammoniumsalze als farbige kristalline Festkörper isoliert und durch Elementaranalyse, Schwingungs- und Elektronenspektrum sowie röntgenographisch charakterisiert. **3** konnte lediglich durch sein charakteristisches Elektronenspektrum nachgewiesen werden. — Von besonderem Interesse erschien im vorliegenden Fall eine Diskussion der Bindungsverhältnisse an Hand der Schwingungs- und Elektronenspektren in den Reihen



II. Schwingungsspektren

Die Normalschwingungen der tetraedrischen Ionen klassifizieren sich nach den Symmetrierassen

$$\Gamma = \text{A}(\text{R}) + \text{E}(\text{R}) + 2 \text{F}_2(\text{R}, \text{IR})$$

Tab. 1. Schwingungsfrequenzen²⁾ von **6** und **9** in cm^{-1}

Ion	Methode	$\nu_1(\text{A}_1)$	$\nu_2(\text{E})$	$\nu_3(\text{F}_2)$	$\nu_4(\text{F}_2)$
MoSe ₄ ²⁻ 6	R (Lösung)	255 (s—m)	?	?	?
	IR (NH ₄ -Salz)	—	—	340 (st)	120 (m)
WSe ₄ ²⁻ 9	R (Lösung)	278 (st)	?	310 (sch)	?
	IR (NH ₄ -Salz)	—	—	310 (st)	115 (m)
Aktivität (T _d)		R	R	R, IR	R, IR

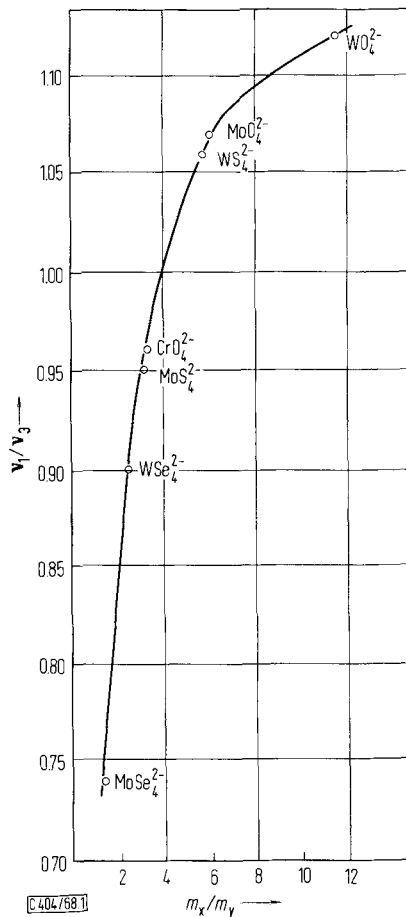
Aus Tab. 1 gehen die ermittelten Schwingungsfrequenzen hervor. Die IR-Festkörperspektren wurden an Nujolsuspensionen der Ammoniumsalze gemessen, die Raman-Spektren wurden mit einem He-Ne-Laser als Erreger an den wäßrigen Lösungen dieser Salze aufgenommen. Im Falle von **6** konnte im Raman-Spektrum lediglich die intensivste Bande $\nu_1(\text{A}_1)$ beobachtet werden. Obwohl die Ammoniumsalze von **6** und **9** in der Raumgruppe D_{2h}^{16} kristallisieren (vgl. Kap. VI) und nach den Site-Gruppenauswahlregeln (Site-Gruppe C_s) z. B. eine Aufhebung der Entartung der F₂-Schwingungen im IR möglich ist, waren nur die für T_d-Symmetrie zu erwartenden Banden zu beobachten. $\nu_2(\text{E})$ konnte nicht wie in vielen anderen Fällen bei den entsprechenden Oxo- und Thioanionen ermittelt werden.

Wahrscheinlich fallen auch hier $\nu_2(\text{E})$ und $\nu_4(\text{F}_2)$ zusammen. Die Rechnungen wurden daher mit der Näherung $\nu_2 = \nu_4$ durchgeführt. Einen interessanten Zusammenhang erhält man für Ionen des Typs MY₄ⁿ⁻ (Y = O, S, Se), wenn man das Verhältnis ν_1/ν_3 als Funktion des Massenverhältnisses Zentralatom/Ligand aufträgt (Abbild. 1). Es ergibt sich eine eindeutige Funktion (zur Erklärung vgl. I. c.^{3,4)}. Dies läßt auch die Zuordnung von $\nu_1(\text{A}_1)$ von **6**, die nur sehr schwach im Raman-Spektrum auftritt, als richtig erscheinen.

²⁾ Die IR-Spektren wurden zwischen 4000 und 400/cm mit einem Leitz-IR-Spektrographen, unterhalb von 400/cm mit einem Beckman-IR11-Gerät aufgenommen. Die Raman-Spektren wurden mit einem Cary 81-Gerät und einem von Dr. M. Stockburger (Göttingen) gebauten Instrument aufgenommen.

³⁾ B. Krebs und A. Müller, Z. Chem. 7, 243 (1967).

⁴⁾ A. Müller, E. J. Baran und P. J. Aymonino, An. Asoc. quim. argent. (im Druck).



Abbild. 1

Quotient $\nu_1(A_1)/\nu_3(F_2)$ als Funktion des Massenverhältnisses m (Zentralatom)/ m (Chalkogenatom) $\triangleq m_x/m_y$

Die für **5** und **8** mittels IR-Festkörperspektrum der Ammoniumsalze und Laser-Raman-Spektren der Festkörper ermittelten Normalschwingungen

$$\Gamma = 5A_1(\text{R, IR}) + A_2(\text{R}) + 2B_1(\text{R, IR}) + 2B_2(\text{R, IR})$$

zwischen 250 und 4000/cm gehen aus Tab. 2 hervor. Von **5** wurden lediglich IR-Spektren aufgenommen. Während die Zuordnung von ν_1 und ν_5 aufgrund der Intensitäten sicher ist, kann zwischen den übrigen Mo–Se-Valenzschwingungen und $\delta(\text{MoO}_2)$ nicht unterschieden werden.

Aus unseren Untersuchungen ergibt sich, daß die Übergangsmetall-Selen-Schwingungen zwischen ca. 350 und 250/cm liegen und in ähnlichen Verbindungen charakteristisch sind. Bisher war ihre Lage nicht bekannt. Die Kenntnis der Lage von $\nu(\text{MSe})$ kann zum Nachweis der Übergangsmetall-Selen-Bindung dienen. Entsprechendes gilt auch für $\nu(\text{MO})$ und $\nu(\text{MS})$ ^{5,5a,6}.

⁵⁾ A. Müller und G. Gattow, Z. anorg. allg. Chem. **348**, 71 (1966).

^{5a)} A. Müller und B. Krebs, Z. anorg. allg. Chem. **344**, 56 (1966).

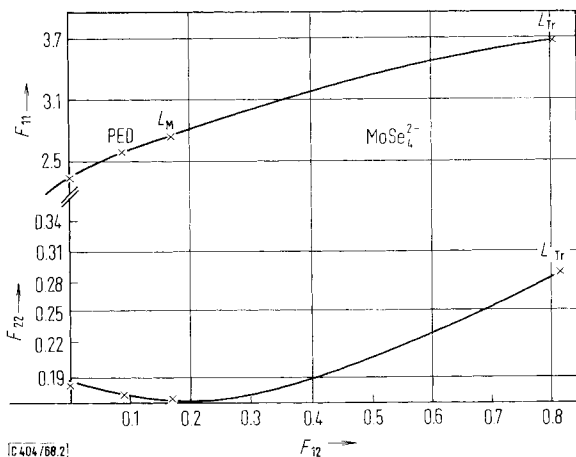
⁶⁾ A. Müller, O. Glemser und E. Diemann, Z. analyt. Chem. **241**, 136 (1968).

Tab. 2. Valenzschwingungen und $\delta(\text{MO}_2)$ von **5** und **8** in den Ammoniumsalzen (in cm^{-1}).
(In Klammern die Werte für die entsprechenden Schwefelverbindungen)²⁾

$\text{MoO}_2\text{Se}_2^{2-}$ (5)	$\text{WO}_2\text{Se}_2^{2-}$ (8)	Zuordnung	C_{2v}
830 (820)	853 (850)	$\nu_s(\text{MO})$	$\nu_1(\text{A}_1)$
790 (800)	796 (810)	$\nu_{as}(\text{MO})$	$\nu_2(\text{B}_1)$
362	354	$\nu_s(\text{MSe})$	$\nu_2(\text{A}_1)$
344	323	$\nu_{as}(\text{MSe})$	$\nu_8(\text{B}_2)$
285	303	$\delta(\text{MO}_2)$	$\nu_2(\text{A}_1)$

III. Kraftkonstanten und mittlere Schwingungsamplituden

Die Berechnung von Kraftkonstanten stößt im allgemeinen auf Schwierigkeiten, da die Anzahl der Frequenzen kleiner als die der Kraftkonstanten ist. Für die F -Matrix ergibt sich selbst im Fall einer Säkulargleichung der Ordnung $n = 2$ eine unendliche Lösungsmannigfaltigkeit (ein Teil dieser Lösungsmannigfaltigkeit ist in Abbild. 2 und 3 in Form der üblichen Kraftkonstantenellipse für F_2 angegeben). In Abbild. 2 und 3 sind ebenfalls die Lösungen für das modifizierte Valenzkraftmodell $F_{12} = 0$ ⁷⁾, die Methode der maximalen Spur der L -Matrix, die keine guten Resultate liefert, die PED-Methode^{7a)} sowie für die L -Matrix-Näherungsmethode von Müller⁸⁾ angegeben⁹⁾.



Abbild. 2. F_{11} und F_{22} als Funktion von F_{12} für MoSe_4^{2-} (6)

⁷⁾ H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer Verlag, Berlin 1966.

^{7a)} H. J. Becher und K. Ballein, Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.] **54**, 302 (1967).

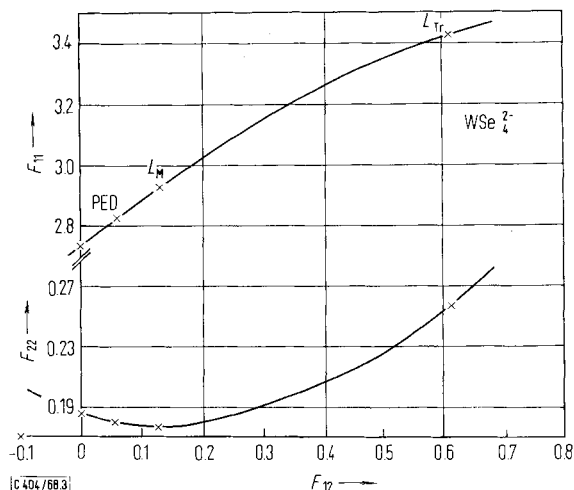
⁸⁾ A. Müller, Z. physik. Chem. [Leipzig] **238**, 116 (1968).

⁹⁾ Mit dieser Methode lassen sich Kraftkonstanten und mittlere Schwingungsamplituden leicht berechnen¹⁰⁾, die Vorzeichenregel für die Wechselwirkungsglieder F_{12} und Σ_{12} ableiten¹¹⁾ und die Massenabhängigkeit von Corioliskopplungskonstanten theoretisch deuten¹²⁾.

¹⁰⁾ C. J. Peacock und A. Müller, J. molecular Spectroscopy, im Druck.

¹¹⁾ A. Müller und C. J. Peacock, Molecular Physics **14**, 393 (1968).

¹²⁾ A. Müller, B. Krebs und S. J. Cyvin, Molecular Physics **14**, 491 (1968).

Abbild. 3. F_{11} und F_{22} als Funktion von F_{12} für WSe_4^{2-} (9)

Es war von *Peacock* und *Müller* gezeigt worden, daß diese Methode gute Resultate für den Fall $m_X > m_Y$ ergibt. Die Berechnung der F -Matrixelemente ergibt sich hier für F_2 einfach nach den Formeln¹⁰⁾

$$F_{12} = -\frac{G_{12} \lambda_2}{\det G} \quad F_{22} = \frac{G_{11} \lambda_2}{\det G} \quad F_{11} = \frac{\lambda_1 \det G + \lambda_2 G_{12}^2}{G_{11} \det G}$$

Die zugrundegelegten symmetrisierten F - und G -Matrixelemente sind einer früheren Arbeit von uns zu entnehmen³⁾. Die hiermit berechneten Kraftkonstanten gehen aus Tab. 3 hervor. Die relativ hohen Valenzkraftkonstanten bzw. deren Vergleich mit für eine Einfachbindung abgeschätzten Werten (nach *Siebert*¹³⁾), macht das Vorliegen von $M-\text{Se}-\pi$ -Bindungen wahrscheinlich. Zu dem gleichen Schluß waren wir bei den entsprechenden Schwefelverbindungen gekommen¹⁴⁾.

Tab. 3. Kraftkonstanten von 6 und 9 in $\text{mdyn}/\text{Å}$

	f_r	f_{rr}	$f_\alpha - f_{\alpha\alpha}$	$f_\alpha - f'_{\alpha\alpha}$	$f_{d\alpha} - f'_{d\alpha}$
MoSe_4^{2-} (6)	2.81	0.07	0.19	0.16	0.12
WSe_4^{2-} (9)	3.10	0.16	0.19	0.18	0.09

Die Berechnung der mittleren Schwingungsamplituden erfolgt ebenfalls nach der L -Matrixmethode von *Müller*⁸⁾ durch Berechnung der Σ -Matrix für F_2 nach I. c.¹⁰⁾:

$$\begin{aligned} \Sigma_{11} &= \Delta_1 G_{11} \\ \Sigma_{12} &= \Delta_1 G_{12} \\ \Sigma_{22} &= \frac{\Delta_2 \det G + \Delta_1 G_{12}^2}{G_{11}} \end{aligned}$$

¹³⁾ H. *Siebert*, Z. anorg. allg. Chem. **275**, 225 (1954).

¹⁴⁾ A. *Müller*, W. *Rittner* und G. *Nagarajan*, Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.] **54**, 229 (1967).

Man erhält für 298° K folgende Werte (in Å):

$$\begin{aligned} \text{a) } \nu_{\text{MoSe}} &= 0.0430 \\ \nu_{\text{Se..Se}} &= 0.17 \\ \text{b) } \nu_{\text{WSe}} &= 0.0401 \\ \nu_{\text{Se..Se}} &= 0.14_5 \end{aligned}$$

Nähere Einzelheiten zur Berechnung vgl. I. c.⁸⁾. Bisher sind keine Amplitudenwerte für Übergangsmetall-Selen-Verbindungen bekannt. Die Lage der Valenzschwingungen von **5** und **8** und Vergleich mit den entsprechenden S-Verbindungen zeigt, daß hier ähnliche Kraftkonstanten und Bindungsgrade f_{MoO} und f_{WO} vorliegen^{5a)}. Es sei noch erwähnt, daß zwischen f_{MY} (Y = O, S, Se; M = Mo, W) und der Elektronegativität von Y eine lineare Beziehung besteht¹⁵⁾.

IV. Elektronenspektren

Die Ionen **3**, **5**, **6**, **8** und **9** weisen in wäßriger Lösung charakteristische und zum Nachweis geeignete Elektronenspektren auf. Die gemessenen Daten sind Tab. 4 zu entnehmen. Extinktionskoeffizienten wurden lediglich von **9** gemessen, da die anderen Ionen zu instabil sind. Die Spektren von **6** und **9** sind bereits diskutiert¹⁶⁾.

Tab. 4. Elektronenspektren von **3**, **5**, **6**, **8** und **9**^{16a)} (Bandenlagen in cm^{-1})

	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
VSe_4^{3-} (3)	15 600	21 450	—	—
$\text{MoO}_2\text{Se}_2^{2-}$ (5)	22 000	28 500	32 000	40 800
MoSe_4^{2-} (6)	18 000	26 000	—	—
$\text{WO}_2\text{Se}_2^{2-}$ (8)	27 000	34 000	38 000	—
$\left\{ \begin{array}{l} \text{WSe}_4^{2-} \text{ (9)} \\ \log \epsilon \\ f \end{array} \right.$	21 700	31 700	41 250	—
	4.20	4.38		
	0.1	0.2		

Zwischen der längstwelligsten Bande und der Ionisierungsspannung des Chalkogenatoms bei den Ionen MY_4^{n-} besteht eine lineare Beziehung (Abbild. 4). Die längstwellige Bande von **3**, **6** und **9** läßt sich eindeutig im MO-Diagramm^{14, 16)} einem $t_1 \rightarrow 2e$ -Übergang zuordnen (charge transfer $\text{Se} \rightarrow \text{M}$). Ein ähnlicher Zusammenhang ergibt sich, wenn man die zweitlängstwellige Bande dieser Ionen gegen die Ionisierungsspannung des Chalkogenatoms aufträgt (Abbild. 5). Dies deutet darauf hin, daß auch hier teilweise ein charge transfer $\text{L} \rightarrow \text{M}$ stattfindet.

Eine weitere interessante Gesetzmäßigkeit erhält man, wenn man die $t_1 \rightarrow 2e$ -Übergangsenergie als Funktion der optischen Elektronegativität¹⁷⁾ des Zentralatoms aufträgt (Abbild. 6). Mit zunehmender Elektronegativität des Zentralatoms nimmt die Übergangsenergie ab. Dies zeigt auch eindeutig den charge transfer-Charakter der ersten Bande.

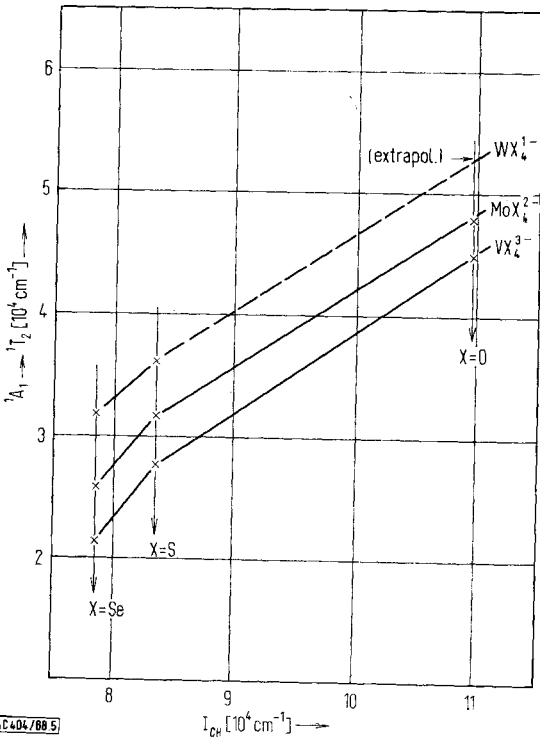
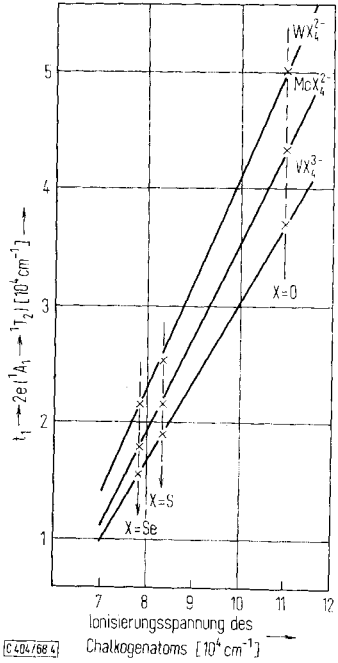
¹⁵⁾ A. Müller, B. Krebs, R. Kebabcioglu, M. Stockburger und O. Glemser, Spectrochim. Acta, **24 A**, 1831 (1968).

¹⁶⁾ A. Müller, B. Krebs, O. Glemser und E. Diemann, Z. Naturforsch. **22b**, 1235 (1967).

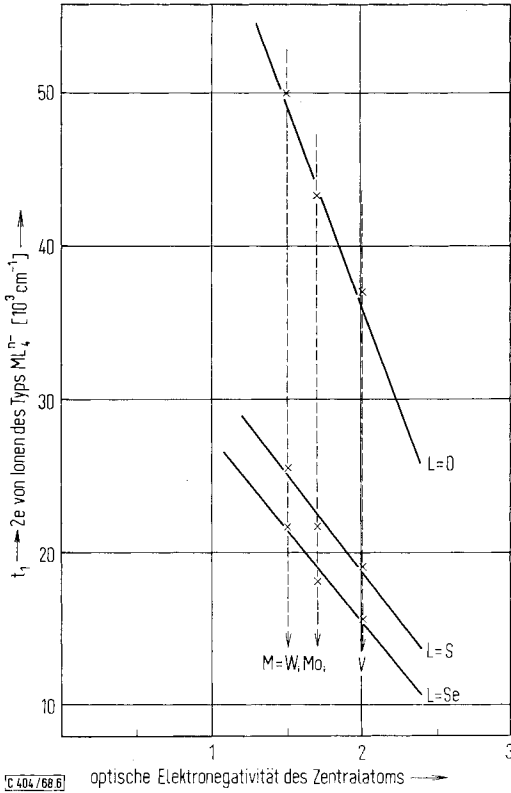
^{16a)} Die Spektren wurden mit einem Gerät der Fa. Beckman (Typ DK 2) aufgenommen.

¹⁷⁾ C. K. Jørgensen, Orbitals in atoms and molecules, Academic Press, London 1962.

Abbild. 4
 $t_1 \rightarrow 2e$ -Übergangsenergie als Funktion der Ionisierungsspannung des Chalkogenatoms



Abbild. 5
 Übergangsenergie der zweitlängstwelligen Bande im Elektronenspektrum als Funktion der Ionisierungsspannung des Chalkogenatoms



Abbild. 6
 $t_1 \rightarrow 2e$ -Übergangsenergie
 als Funktion der optischen
 Elektronegativität des
 Zentralatoms

Aus den Abbild. 4, 5 und 6 folgt eindeutig der Nachweis von 3 als Reaktionsprodukt von 1 und 2.

In 5 und 8 sind wie erwartet die längstwelligen Banden nach höheren Energien verschoben. Entsprechendes beobachtet man auch bei den entsprechenden Thioverbindungen. Während eine Zuordnung hier an Hand eines MO-Schemas Schwierigkeiten bereitet, läßt sich jedoch die längstwellige Bande einem charge transfer $Se \rightarrow M$ zuordnen (vgl. hierzu l. c.¹⁸⁾).

Aus der großen Intensität bzw. großen Oszillatorenstärke f (bei 9) ergibt sich, daß hier stark kovalent gebundene Ionen vorliegen (wie auch bei den Thioanionen¹⁴⁾).

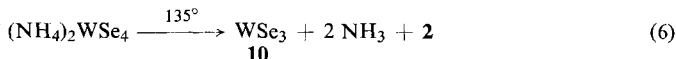
Nach einer Regel von *Ballhausen* und *Liehr*¹⁹⁾ folgt ebenfalls aus dem charge transfer-Charakter der langwelligen Banden eine Stabilisierung von π -bindenden MO's.

¹⁸⁾ A. Müller, B. Krebs, W. Rittner und M. Stockburger, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 71, 182 (1967).

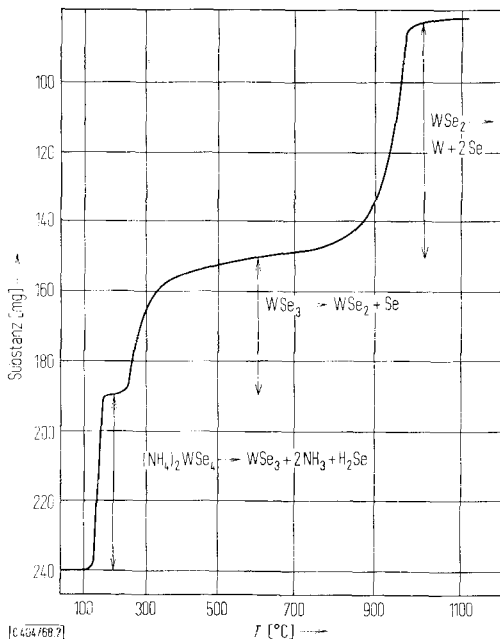
¹⁹⁾ C. J. Ballhausen und A. D. Liehr, J. molecular Spectroscopy 2, 342 (1958); 4, 190 (1960).

V. Eigenschaften der festen Salze und thermischer Abbau von Diammoniumtetraselenuwolfram(VI)

Alle Salze sind stark farbig. **5** und **9** sind rot, die Kristalle reflektieren grün. **8** ist gelborange und **6** tiefblau. Die Lösung von **3** ist violett. Alle Ammoniumsalze sind in Wasser und flüssigem Ammoniak gut löslich, jedoch praktisch unlöslich in weniger polaren Lösungsmitteln. Die festen Salze sind licht-, feuchtigkeits- und oxydationsempfindlich. Man kann die Wolframate unter trockenem Stickstoff vor Licht geschützt längere Zeit aufbewahren. Die Molybdate sind beträchtlich weniger stabil. Am Tetraselenuwolfram wurde die thermische Stabilität im Vakuum untersucht. Für den Zerfall wurden folgende Zersetzungsreaktionen gefunden (Abbild. 7):



Die Einzelprodukte **10** und **11** konnten durch Elementaranalyse charakterisiert werden. Reaktion (7) bestätigt eine ältere Arbeit²⁰⁾.



Abbild. 7. Thermischer Abbau von $(\text{NH}_4)_2\text{WSe}_4$ (entspr. **9**) (Netzsch-Thermowaage, $p = 10^{-4}$ Torr, Aufheizgeschwindigkeit $2^\circ/\text{Min.}$)

²⁰⁾ H. Uelsmann, Liebigs Ann. Chem. **116**, 122 (1860).

VI. Röntgenographische Untersuchungen

Da bei der Darstellung der Ammoniumsalze von **6** und **9** Einkristalle erhalten wurden, haben wir diese mittels Weißenberg- und Precessionsaufnahmen röntgenographisch untersucht. Beide Salze kristallisieren orthorhombisch in der Raumgruppe D_{2h}^{16} im β - K_2SO_4 -Typ mit $Z = 4$ (systematische Auslöschungen $0kl$ nur mit $k = 2n$, $hk0$ nur mit $h = 2n$). Gitterdimensionen und Dichte:

a) $(NH_4)_2MoSe_4$

$$a = 9.97 \text{ \AA} \quad b = 7.22 \text{ \AA} \quad c = 12.63 \text{ \AA}$$

$$D_{\text{röntgenogr.}} = 3.27 \text{ g/cm}^3 \quad D_{\text{pyknometr.}} = 3.21 \text{ g/cm}^3$$

b) $(NH_4)_2WSe_4$

$$a = 9.96 \text{ \AA} \quad b = 7.29 \text{ \AA} \quad c = 12.70 \text{ \AA}$$

$$D_{\text{röntgenogr.}} = 3.86 \text{ g/cm}^3 \quad D_{\text{pyknometr.}} = 3.83 \text{ g/cm}^3$$

Von $(NH_4)_2WSe_4$ haben wir inzwischen eine vollständige Kristallstrukturanalyse durchgeführt²¹⁾.

VII. Verhalten der Ionen in wäßriger Lösung

Die Stabilität der Ionen in wäßriger Lösung nimmt in der Reihe **9**, **8**, **5**, **6**, **3** ab. Bei geringsten Spuren von Sauerstoff, bei **3** und **6** auch bei fehlender Kühlung, tritt Zersetzung ein. Die Ammoniumsalze dieser Ionen reagieren durchweg stark sauer, was darauf schließen läßt, daß diesen Ionen starke Säuren zugrundeliegen (entsprechendes gilt auch für die Thioanionen). Setzt man den Lösungen weitere Säure zu, so fallen sofort die entsprechenden Selenide der Übergangsmetalle aus²²⁾.

Weiterhin haben wir von **9** und der entsprechenden Thioverbindung WS_4^{2-} die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung bestimmt. Für $T = 18^\circ$ wurden folgende Werte erhalten:

$$\Lambda_{18}^\infty (1/2 WS_4^{2-}) = 63.7 \text{ [cm}^2/\Omega\text{Val]}$$

und

$$\Lambda_{18}^\infty (1/2 WSe_4^{2-}) = 48.5 \text{ [cm}^2/\Omega\text{Val]}$$

Mit Hilfe der bekannten Beziehung von *Stokes* wurde aus diesen Werten der *Stokes'sche* Ionenradius r_s berechnet:

$$r_s = \frac{F z_i e}{6 \pi \eta \Lambda_i^\infty}$$

Für $\eta_{H_2O}^{18}$ wurde der Wert $1.055 \cdot 10^{-2} P$ zugrundegelegt, für die Grenzleitfähigkeit des Wolframat-Ions

$$\Lambda_{18}^\infty (1/2 WO_4^{2-}) = 59.0 \text{ [cm}^2/\Omega\text{Val}]^{23)}$$

Damit errechnen sich die *Stokes'schen* Radien zu

Ion	WO_4^{2-}	WS_4^{2-}	WSe_4^{2-}
r_s (in Å)	2.63	2.44	3.20

21) A. Müller, B. Krebs und H. Beyer, Z. Naturforsch. **23b**, 1537 (1968).

22) L. Moser und K. Atynski, Mh. Chem. **45**, 241 (1925).

23) Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen Band II, Teil 7/II, Springer Verlag, Berlin 1960.

Allerdings haben diese Radien nur formale Bedeutung. Voraussetzung für die Gültigkeit der *Stokes*'schen Beziehung ist, daß das umgebende Medium als kontinuierlich zu bezeichnen ist. Das ist aber nur bei Ionen der Fall, die sehr viel größer als das Wassermolekül sind.

*Nightingale*²⁴⁾ diskutiert die Korrektur des *Stokes*'schen Radius mit Hilfe einer Kalibrierungskurve, die er auf Grund von Reihenbetrachtungen an organosubstituierten Ammoniumsalzen erhielt. Tab. 5 zeigt die korrigierten Radien.

Tab. 5. Korrigierte Ionenradien der hydratisierten Tetrachalkogenowolframate und ihr röntgenographischer Radius²¹⁾ im Vergleich zu verschiedenen Chalkogenocarbonaten²⁵⁾ (alle in Å)

	$r_{\text{Hydr.}}$		$r_{\text{Hydr.}}$	$r_{\text{röntgenogr.}}$
CO_3^{2-}	3.94	WO_4^{2-}	3.93	1.79
CS_3^{2-}	3.65	WS_4^{2-}	3.83	2.17
CSe_3^{2-}	3.76	WSe_4^{2-}	4.24	2.32

Interessant ist in beiden Reihen das Auftreten eines Minimums bei den Thioanionen. Das ist durch zwei sich überlagernde Effekte bedingt:

- Hydratation (beim Oxoanion am stärksten),
- Zunahme des röntgenographischen Radius (beim Selenoanion am größten).

Wir danken Herrn Prof. Dr. O. Glemser für großzügige Unterstützung, Herrn Dr. B. Krebs und Dr. C. J. Peacock für ihre Mithilfe, sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Bereitstellung von finanziellen Mitteln.

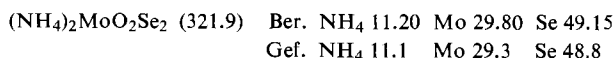
Beschreibung der Versuche

Alle Versuche müssen unter strengstem Ausschluß von Sauerstoff in Stickstoffatmosphäre ausgeführt werden.

I. Darstellung von Selenometallaten

a) *Tetraselovanadat(V)-Ion (3)*: 1 ccm einer bei Raumtemperatur gesättigten wäbr. Lösung von *Natriumpyrovanadat* und 20 ccm einer gesättigten *Ammoniumselenid*-Lösung werden auf -5° gekühlt und zusammengefügt. Es entsteht eine tiefviolett gefärbte Lösung, die 3 enthält. 3 wird durch sein Elektronenspektrum identifiziert (Tab. 4 und Abbild. 4, 5 und 6).

b) *Diammoniumdioxodiselenomolybdat(VI)* (entspr. 5): In eine Lösung von 10.0 g *Natrium-molybdat-2-hydrat* in 40 ccm 25proz. wäbr. Ammoniaklösung wird unter Kühlung mit Eis/Kochsalz bis zum Auftreten einer deutlichen Rotfärbung *Selenwasserstoff* eingeleitet. Unmittelbar anschließend wird mit großer Strömungsgeschwindigkeit sauerstoffreies Kohlendioxid eingeleitet. Dabei fallen grüne Kristalle aus, die mit CS_2 und Äther gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet werden. Ausb. 40%.



²⁴⁾ E. R. *Nightingale*, J. phys. Chem. **63**, 1381 (1959).

²⁵⁾ G. *Gattow* und M. *Dräger*, Z. anorg. allg. Chem. **349**, 202 (1967).

c) *Diammoniumtetrasesenomolybdat(VI)* (entspr. 6): In eine Lösung von 5.0 g *Natrium-molybdat-2-hydrat* in 30 ccm 25proz. wäßr. Ammoniaklösung wird unter Kühlung mit Eiswasser ein kräftiger Strom von *Selenwasserstoff* eingeleitet. Aus der fast schwarzen Lösung fallen nach kurzer Zeit tiefblaue Kristalle aus, die wie unter b) gewaschen und getrocknet werden. Ausb. 30%.

$(\text{NH}_4)_2\text{MoSe}_4$ (447.9) Ber. NH_4 8.06 Mo 21.40 Se 70.54
Gef. NH_4 7.9 Mo 21.8 Se 69.9

d) *Diammoniumdioxodiselenowolfram(VI)* (entspr. 8): Arbeitsvorschrift vgl. l. c.¹⁾.

$(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{Se}_2$ (409.8) Ber. NH_4 8.81 W 44.88 Se 38.60
Gef. NH_4 8.6 W 44.8 Se 38.2

e) *Diammoniumtetrasesenowolfram(VI)* (entspr. 9): Arbeitsvorschrift vgl. l. c.¹⁾.

$(\text{NH}_4)_2\text{WSe}_4$ (535.8) Ber. NH_4 6.74 W 34.35 Se 58.91
Gef. NH_4 6.7 W 34.5 Se 59.1

f) *Dirheniumheptaseenid*: Leitet man in eine neutrale Lösung von *Kaliumrhenat(VII)* *Selenwasserstoff* ein, so fällt ein schwarzer amorpher Niederschlag aus, der mit CS_2 und Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet wird.

Re_2Se_7 (925.1) Ber. Re 40.20 Se 59.80 Gef. Re 39.8 Se 60.1

g) *Ditechnetiumheptaseenid*: Darstellung wie unter f).

Tc_2Se_7 (750.7) Ber. Tc 26.38 Se 73.62 Gef. Tc 26.5 Se 72.8

II. Analytisches

Die *Bestimmung des Molybdäns* erfolgte durch Fällung mit α -Benzoinoxim und anschließendes Verglühen zu MoO_3 .

Wolfram wurde gravimetrisch als Oxinat, *Selen* nach Reduktion in salzsaurer Lösung mit Hydrazin als Element bestimmt. Die Analyse von *Rhenium* und *Technetium* erfolgte durch Fällung der Perrhenate bzw. Pertechnetate mit Tetraphenylarsoniumchlorid in neutraler Lösung.

[404/68]