

Achim Müller und Ekkehard Diemann

Übergangsmetallchalkogenverbindungen

## Darstellung und Eigenschaften von Triselenowolframaten(VI)

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 6. Dezember 1968)

Durch Umsetzung von  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{Se}_2$  mit Selenwasserstoff in Gegenwart eines Überschusses von  $\text{Cs}^+$ -Ionen konnte  $\text{Cs}_2\text{WOSe}_3$  dargestellt werden. Aus der wäßrigen Lösung des Cäsiumsalzes läßt sich das Thalliumsalz gewinnen. Die Eigenschaften dieser bisher einzigen Triselenowolframate werden beschrieben, ihre IR-Spektren gemessen und zugeordnet. Das Elektronenabsorptionsspektrum des  $\text{WOSe}_3^{2-}$ -Ions wird gemessen und an Hand eines einfachen MO-Schemas zugeordnet.

Bisher ist es nicht gelungen, Triselenowolframate darzustellen, da man durch Reaktion von  $\text{WO}_4^{2-}$  mit Selenwasserstoff unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen entweder das  $\text{WO}_2\text{Se}_2^{2-}$ - oder das  $\text{WSe}_4^{2-}$ -Ion erhält. Entsprechendes gilt auch für die Molybdate<sup>1)</sup>. Da die Darstellung von Verbindungen des Typs  $\text{Me}_2^1\text{WOSe}_3$  von großem theoretischem Interesse ist – und zwar u. a. um aus den Schwingungs- und Elektronenspektren Aussagen über die Bindungsverhältnisse machen zu können –, haben wir uns mit der Darstellung dieser Verbindungen beschäftigt. In der vorliegenden Arbeit soll hierüber berichtet werden.

### I. Zur Darstellung von Triselenowolframaten(VI)

Durch Untersuchung des Bildungsmechanismus von Thio-Anionen der Übergangsmetalle<sup>2,3)</sup> haben wir gefunden, daß für die Bildung von Anionen des Typs  $\text{MeO}_x\text{S}_{4-x}^{n-}$  aus  $\text{MeO}_4^{n-}$  ( $\text{Me} = \text{V}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Re}$ ) nicht das  $\text{S}^{2-}$ -Ion, sondern der Schwefelwasserstoff verantwortlich ist. Die Bildungsreaktion läuft wie folgt hierbei ab:



Entsprechend sollte man erwarten, daß auch nach folgender Reaktion Triseleno-Anionen erhältlich sind:



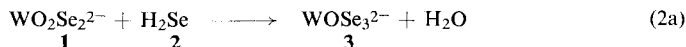
falls durch Einhaltung der Versuchsbedingungen eine Weiterreaktion zu  $\text{MeSe}_4^{n-}$  nicht erfolgen kann. Unsere früheren Untersuchungen<sup>2)</sup> hatten ergeben, daß die Reaktionsgeschwindigkeit für die Reaktion (1) mit steigendem pH-Wert stark abnimmt und daß zum anderen die Cs-Salze von trichalkogenosubstituierten Anionen schwer löslich sind<sup>3)</sup>.

1) A. Müller und E. Diemann, Chem. Ber. 102, 945 (1969).

2) A. Müller, O. Glemser, E. Diemann und H. Hofmeister, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

3) A. Müller und E. Diemann, Z. Naturforsch. 23b, 1607 (1968).

Entsprechend Gleichung (2) setzten wir eine nur schwach alkalische wäßrige Lösung von Diammoniumdioxodiselenowolframat(VI) mit Selenwasserstoff um:



und erhielten auf Zusatz von konz. wäßriger CsCl-Lösung rotes feinkristallines Cs<sub>2</sub>WOSe<sub>3</sub> (**4**) als schwerlösliches Produkt. Aus einer wäßrigen Lösung von **4** läßt sich durch Versetzen mit konz. Thallium(I)-nitrat-Lösung Tl<sub>2</sub>WOSe<sub>3</sub> (**5**) als ebenfalls roter, schwerlöslicher Festkörper gewinnen.

## II. Eigenschaften der Salze

**4** und **5** sind rote feinkristalline Festkörper. Die wäßrige Lösung von **4** ist orange-gelb gefärbt. **4** und **5** sind sehr wenig löslich in Äthanol und praktisch unlöslich in Äther. Sowohl die wäßrige Lösung als auch die Festkörper zersetzen sich äußerst leicht in Gegenwart von Luftsauerstoff. In einer Stickstoffatmosphäre sind **4** und **5**, sowie die wäßrige Lösung einigermaßen stabil. Sämtliche Reaktionen und Untersuchungen müssen deshalb unter Schutzgas ausgeführt werden.

Obwohl wir keine röntgenographische Untersuchung in Ermangelung von Einkristallen durchgeführt haben, ist anzunehmen, daß **4** in der Raumgruppe D<sub>2h</sub><sup>16</sup> und im β-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Typ kristallisiert, wie alle verwandten Thio- und Selenosalze (vgl. l. c. 1, 4, 5).

## III. Die IR-Spektren

Für das isolierte Anion **3** sind sechs Grundschnwingungen zu erwarten, die sich nach Γ(C<sub>3v</sub>) = 3 A<sub>1</sub> + 3 E klassifizieren. Das von **4** ermittelte IR-Spektrum geht aus Tab. 1 hervor und ist für ein WOSe<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Ion charakteristisch.

Tab. 1. Bandenlagen und Zuordnung des IR-Spektrums von Cs<sub>2</sub>WOSe<sub>3</sub>. Die Messung erfolgte zwischen 1000–400/cm mit einem Leitz-Spektrographen, zwischen 400–95/cm mit einem Beckman-IR-11-Gerät

Rasse	Bezeichnung	Bandenlage in cm <sup>-1</sup>
ν <sub>1</sub> (A <sub>1</sub> )	ν(W–O)	864 (st)
ν <sub>2</sub> (A <sub>1</sub> )	ν <sub>s</sub> (W–Se)	326 (st)
ν <sub>3</sub> (A <sub>1</sub> )	δ <sub>s</sub> (WSe <sub>3</sub> )	130 (s)
ν <sub>4</sub> (E)	ν <sub>as</sub> (W–Se)	326 (st)
ν <sub>5</sub> (E)	δ <sub>as</sub> (WSe <sub>3</sub> )	130 (s)
ν <sub>6</sub> (E)	ρ <sub>r</sub> (WSe <sub>3</sub> )	?

st = stark, s = schwach.

<sup>4</sup>) G. Gattow und A. Franke, Z. anorg. allg. Chem. **352**, 11 (1967).

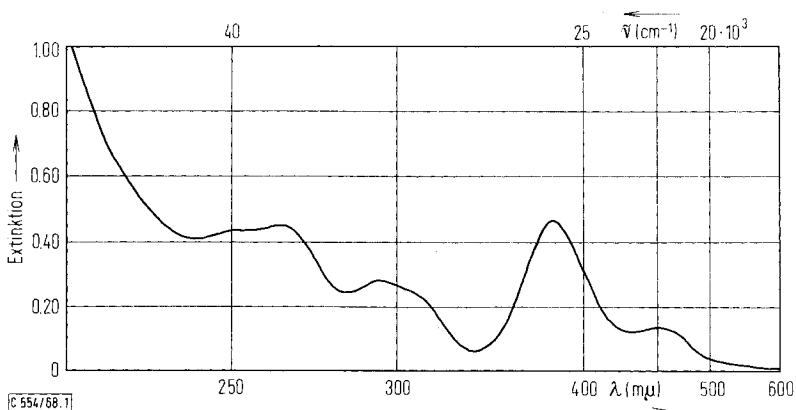
<sup>5</sup>) A. Müller, E. Diemann, B. Krebs und M. J. F. Leroy, Angew. Chem. **80**, 846 (1968).

$\nu(\text{W}-\text{O})$  liegt im Erwartungsbereich. Entsprechendes gilt für die beiden  $\text{W}-\text{Se}$ -Valenzschwingungen, die im vorliegenden Fall annähernd zusammenfallen. Über den Erwartungsbereich für Übergangsmetall-Chalkogen-Valenzschwingungen in entsprechenden Verbindungen ist von uns erstmals berichtet worden<sup>6,7)</sup>. Die noch verbleibenden  $\text{WSe}_3$ -Deformationsschwingungen und besonders  $\rho_r(\text{WSe}_3)$  treten erwartungsgemäß mit äußerst geringer Intensität auf<sup>6)</sup>.  $\nu_3$  und  $\nu_5$  sollten, wie auch beim  $\text{WOS}_3^{2-}$ -Ion<sup>3)</sup> annähernd zufällig entartet sein. Da nicht alle Normalschwingungsfrequenzen ermittelt werden konnten, wurde auf eine vollständige Normalkoordinatenanalyse verzichtet. Die Kraftkonstante  $f_{\text{WO}}$  läßt sich jedoch mit ziemlich großer Genauigkeit nach dem Zweimassenmodell abschätzen. Man erhält  $f_{\text{WO}} = 6.5$  mdyn/Å. Ein Vergleich mit den Werten für  $\text{WO}_4^{2-}$  ( $f_{\text{WO}} = 6.42$  mdyn/Å)<sup>8)</sup> und  $\text{WOS}_3^{2-}$  ( $f_{\text{WO}} = 6.54$  mdyn/Å)<sup>3)</sup> zeigt, daß in allen Ionen annähernd gleich starke  $\text{W}-\text{O}$ -Bindungen vorliegen. Aus der Lage der  $\text{W}-\text{Se}$ -Valenzschwingungen ergibt sich, daß im vorliegenden Ion 3  $\text{W}-\text{Se}-\pi$ -Bindungen vorliegen.

Im Salz 5 ist die  $\nu(\text{W}-\text{O})$  ( $\approx 850/\text{cm}$ ) erwartungsgemäß nach niederen Wellenzahlen verschoben. Dies läßt sich dadurch erklären, daß hier kovalente  $\text{TI}-\text{O}$ -Bindungsanteile vorliegen, die die  $\text{W}-\text{O}$ -Bindung schwächen. Zur allgemeinen theoretischen Erklärung vgl. l. c.<sup>9)</sup>.

#### IV. Das Elektronenabsorptionsspektrum

Das Elektronenspektrum von 3 ist aus Abbild. 1 ersichtlich. Die gemessenen Absorptionsbanden sind aus Tab. 2 zu ersehen.



Abbild. 1. Elektronenspektrum des  $\text{WSe}_3^{2-}$ -Ions in wäßr. Lösung. Die Messung erfolgte mit einem Gerät der Fa. Beckman (Type DK 2)

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

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

8) A. Müller und B. Krebs, *J. mol. Spectroscopy* **24**, 180 (1967).

9) E. J. Baran, P. Aymonino und A. Müller, *Z. Naturforsch.*, im Druck.

Tab. 2. Bandenlagen (Hauptabsorptionsbanden) und Zuordnung des Elektronenspektrums von  $\text{WOSe}_3^{2-}$  (zum Vergleich von  $\text{WOS}_3^{2-}$ , Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  in  $l/\text{Mol}\cdot\text{cm}$ )

	$\text{WOS}_3^{2-}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\text{WOSe}_3^{2-}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Zuordnung
$\nu_1$	26700 $\epsilon = 3 \cdot 10^{-3}$	22100	${}^1A_1 \rightarrow {}^1E$ $1a_2 \rightarrow 5e$
$\nu_2$	29900 $\epsilon = 1.1 \cdot 10^4$	26000	} ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E$ oder $\rightarrow {}^1A_1$
$\nu_3$	37000 $\epsilon = 7.2 \cdot 10^3$	34100	
$\nu_4$	41100 $\epsilon = 9.6 \cdot 10^3$	38200	

Die Zuordnung soll im folgenden vereinfachten MO-Diagramm durchgeführt werden:

Es wird vereinfachend angenommen, daß für die Bindungen die 5d- und (5+1)s-Funktionen des Wolframs und die 2p-Funktionen des Sauerstoffs, sowie die 4p-Funktionen des Selen verantwortlich sind. Die  $\sigma$ -Orbitale der Liganden spannen eine reduzierbare Darstellung auf, die sich zu  $\Gamma = A_1(\text{O})$  und  $\Gamma = A_1 + E(\text{Se})$  und entsprechend die  $\pi$ -Orbitale eine Darstellung, die sich zu  $\Gamma = E(\text{O})$  und  $\Gamma = A_1 + A_2 + E(\text{Se})$  ausreduzieren läßt. Nach dem üblichen gruppentheoretischen Verfahren lassen sich Symmetriefunktionen der Liganden-AO's aufstellen, die sich nach den irreduziblen Darstellungen von  $C_{3v}$  (s. oben) transformieren (vgl. Tab. 3).

Tab. 3. Symmetrieadaptierte Funktionen des Ions  $\text{MeOSe}_3^{2-}$ , vgl. I. c. <sup>10)</sup>

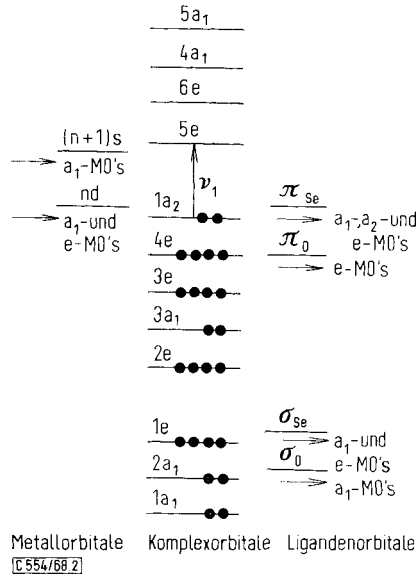
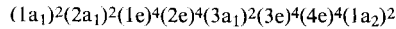
Irreduzible Darstellung	W	O	Se
$A_1$	$s, (1/3)^{1/2}(d_{xy} + d_{xz} + d_{yz})$ $(1/3)^{1/2}(p_x + p_y + p_z)$	$\sigma_1$	$(1/3)^{1/2}(\sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)$ $(1/3)^{1/2}(\pi x_2 + \pi x_3 + \pi x_4)$
$A_2$			$(1/3)^{1/2}(\pi y_2 + \pi y_3 + \pi y_4)$
$E$	$(1/6)^{1/2}(d_{xz} + d_{yz} - 2d_{xy})$ $(1/6)^{1/2}(2p_z - p_x - p_y), d_{z^2}$	$\pi x_1$	$(1/6)^{1/2}(\sigma_3 + \sigma_4 - 2\sigma_2)$ $(1/6)^{1/2}(\pi x_3 + \pi x_4 - 2\pi x_2),$ $(1/2)^{1/2}(\pi y_4 - \pi y_3)$
	$(1/2)^{1/2}(d_{xz} - d_{yz})$	$\pi y_1$	$(1/2)^{1/2}(\sigma_3 - \sigma_4),$ $(1/2)^{1/2}(\pi x_4 - \pi x_3)$
	$(1/2)^{1/2}(p_x - p_y), d_{x^2 - y^2}$		$(1/6)^{1/2}(2\pi y_2 - \pi y_3 - \pi y_4)$

Durch Linearkombinationen dieser Symmetriefunktionen und der Zentralatom-AO's gleicher Symmetrie ergeben sich dann die Komplex-MO's, die sich nach den irreduziblen Darstellungen von  $C_{3v}$  klassifizieren lassen.

Die hier vorliegenden 24 Valenzelektronen besetzen dann nach dem *Pauli*-Prinzip die untersten Niveaus. Das letzte besetzte MO ist daher das MO zur irreduziblen

<sup>10)</sup> A. Müller, B. Krebs, W. Rittner und M. Stockburger, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **71**, 182 (1967).

Darstellung  $a_2$ , das erste unbesetzte MO ist gemäß Abbild. 2 5e. Der Grundzustand der Ionen hat damit die folgende Konfiguration:



Abbild. 2. Vereinfachtes MO-Schema für Ionen des Typs  $\text{MeOSe}_3^{2-}$  mit  $C_{3v}$ -Symmetrie ( $d^0$ -Konfiguration)

Für das vorliegende Ion 3 sind lediglich  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E$ - und  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_1$ -Übergänge bahn- und spinerlaubt. Obwohl auf eine quantitative Messung von Extinktionskoeffizienten und Oszillatorenstärken wegen der großen Zersetzlichkeit verzichtet werden mußte, kann qualitativ aus den hohen Intensitäten der Banden geschlossen werden, daß im vorliegenden Fall alle Übergänge  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E$ - oder  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_1$ -Übergänge sind. Aus Tab. 3 geht weiterhin eindeutig hervor, daß das letzte besetzte MO  $1a_2$  aus Symmetriegründen an den Selenatomen zentriert ist. Nach dem MO-Schema sollte daher der erste Übergang  $1a_2 \rightarrow 5e$  zuzuordnen sein. Die Zuordnung der weiteren gemessenen Banden dagegen ist nicht eindeutig.

Als interessante Tatsache ergibt sich nun, daß die Differenz  $\nu_1(\text{WOSe}_3^{2-}) - \nu_1(\text{WOSe}_3^{2-}) = 4600/\text{cm}$  ungefähr gleich der Differenz der Ionisierungsspannung von Schwefel und Selen ( $= 4900/\text{cm}$ ) ist. Dies weist eindeutig darauf hin, daß der längstwellige Übergang mit einem charge transfer Selen  $\rightarrow$  Wolfram verbunden ist (vgl. l. c. 1, 10).

Wir danken Herrn Prof. Dr. O. Glemser für Unterstützung, sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Hilfe.

### Beschreibung der Versuche

1. *Dicäsiumtriselenowolframat(VI)* (**4**): In eine Lösung von 2.00 g  $(NH_4)_2WO_2Se_2$  und 0.20 g KOH in 50 ccm sauerstofffreiem Wasser wird nach Zusatz von 5.0 ccm 50proz. *Cäsiumchlorid*-Lösung unter Kühlung mit Eiswasser *Selenwasserstoff* eingeleitet. Nach kurzer Zeit fällt dunkelrotes **4** feinkristallin aus. **4** wird mit Äthanol, Schwefelkohlenstoff und Äther gewaschen und dann im Stickstoffstrom getrocknet. Ausb. ca. 30%.

$Cs_2WOSe_3$  (623.6) Ber. Cs 42.62 W 29.48 Se 37.98 Gef. Cs 42.2 W 28.9 Se 38.2

2. *Dithalliumtriselenowolframat(VI)* (**5**): Das Thalliumsalz wird erhalten, wenn man eine wäßr. Lösung von **4** mit einer  $n/10$  *Thallium(I)-nitrat*-Lösung versetzt. Der schwerlösliche rote Niederschlag von **5** wird mit  $CS_2$  und Äther gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet. Ausb. 95%.

$Tl_2WOSe_3$  (845.5) Ber. Tl 48.34 W 21.74 Se 28.02 Gef. Tl 47.9 W 21.9 Se 27.1

3. *Analytisches*: Cäsium wurde gravimetrisch als Cäsiumtetraphenylborat, Thallium durch komplexometrische Titration bestimmt. Die Analyse des Wolframs erfolgte nach Oxydation der Verbindungen durch Fällung und Auswaage als Oxinat, Selen wurde nach Reduktion mit salzsaurer Hydraziniumchlorid-Lösung als Element ausgewogen.

[554/68]