

Achim Müller und Ekkehard Diemann

Übergangsmetallchalkogen-Verbindungen

Die Reaktionen von H_2Se mit Dithio-Anionen des Molybdäns und Wolframs

Darstellung und Eigenschaften von Dithioselenomolybdaten und -wolframaten

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

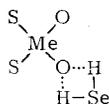
(Eingegangen am 10. Februar 1969)

Es wird über die Darstellung und Eigenschaften von bisher nicht bekannten Ionen des Typs $\text{MeOS}_2\text{Se}^{2-}$ (Me = Mo, W) und deren Salze (**1**, **2**) berichtet. Die IR-Spektren und Elektronenabsorptionsspektren werden zugeordnet und im Zusammenhang mit den Bindungsverhältnissen diskutiert.

Bis vor kurzer Zeit waren trichalkogenosubstituierte Oxoanionen des Molybdäns und Wolframs nicht bekannt. Wir konnten bereits Salze des Typs $\text{Me}_2^1\text{MoOS}_3$, $\text{Me}_2^1\text{WOS}_3$ sowie $\text{Me}_2^1\text{WOSe}_3$ in reiner Form darstellen und charakterisieren ¹⁻³). Entsprechende trisubstituierte Molybdate und Wolframate, die sowohl Schwefel als auch Selen enthalten, waren bisher nicht bekannt. Uns ist es jetzt gelungen, verschiedene Dithiomonoselenometallate(VI) darzustellen sowie den Bildungsmechanismus aufzuklären.

I. Darstellung von Salzen des Typs $\text{Me}_2^1\text{MoOS}_2\text{Se}$ und $\text{Me}_2^1\text{WOS}_2\text{Se}$

Unsere Versuche zur Darstellung von Thio- und Seleno-Anionen aus Oxo-Anionen hatten gezeigt, daß das wirksame Agens H_2S und H_2Se ist, nicht aber S^{2-} - oder Se^{2-} -Ionen (vgl. z. B. 1. c.⁴). Hiernach sollte man erwarten, daß bei einer möglichen Reaktion von Dithio-Anionen mit H_2Se die Reaktion über den Komplex



im Übergangszustand verläuft, da der Sauerstoff stärker elektronegativer als der Schwefel ist. Wenn dies der Fall ist, sollte also zuerst Sauerstoff und dann erst Schwefel substituiert werden.

¹) A. Müller, E. Diemann, B. Krebs und M. J. F. Leroy, *Angew. Chem.* **80**, 846 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 817 (1968).

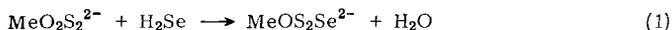
²) A. Müller und E. Diemann, *Z. Naturforsch.* **23b**, 1607 (1968).

³) A. Müller und E. Diemann, *Chem. Ber.* **102**, 2044 (1969).

⁴) ^{4a}) A. Müller, O. Glemser, E. Diemann und H. Hofmeister, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck; ^{4b}) A. Müller und E. Diemann, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.

Cäsiumsalze von Trichalkogeno-Anionen sind in Wasser erheblich schwerer löslich als die der mono- und disubstituierten Anionen. So gelang uns die Darstellung von Cs_2MoOS_3 , Cs_2WOS_3 und $\text{Cs}_2\text{WOSe}_3^{1-3}$. Es lag nun nahe, die Versuche auf das System Dithio-Anion/Selenwasserstoff auszudehnen.

Die Dithio-Anionen reagierten tatsächlich mit Selenwasserstoff in erster Stufe nach



Bei genügend langer Einwirkung bilden sich jedoch die Tetraseleno-Anionen. Die Cäsiumsalze der Thioseleno-Anionen sind in Wasser im Gegensatz zu den Trithio-Anionen noch so gut löslich, daß man sie mit Methanol ausfällen muß. Dies muß im Falle der Molybdänverbindung schnell geschehen, während beim Wolfram die Weiterreaktion langsamer erfolgt.

Mit verschiedenen Kationen konnten einige Salze des Typs $\text{Me}_2^I\text{MoOS}_2\text{Se}$ und $\text{Me}_2^I\text{WOS}_2\text{Se}$ dargestellt werden (**1a – c**, **2a – c**).

$\text{Me}_2\text{MoOS}_2\text{Se}$	$\text{Me}_2\text{WOS}_2\text{Se}$		Me
1a-c	2a-c		a Cs
			b Tl
			c $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6$

II. Eigenschaften

Alle Salze sind tieffarbige Festkörper. Die Cäsiumsalze sind in Wasser löslich, das Molybdat **1a** mit orangeroter, das Wolfram **2a** mit gelber Farbe. Die Thallium- und Nickelhexamminsalze sind in Wasser sehr wenig löslich. Alle Salze lösen sich praktisch nicht in Äthanol und Äther.

Die wäßrigen Lösungen zersetzen sich langsam unter Bildung von rotem Selen und einem braunschwarzen Niederschlag. Einige Eigenschaften der Salze zeigt Tab. 1.

Tab. 1. Farbe und Stabilität der dargestellten Thioselenometallate

Salz	Farbe	Stabilität
$\text{Cs}_2\text{MoOS}_2\text{Se}$ (1a)	tiefrot	stabil in trockener N_2 -Atmosphäre
$\text{Tl}_2\text{MoOS}_2\text{Se}$ (1b)	braunrot	langsame Zersetzung unter Schwarzfärbung
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{MoOS}_2\text{Se}$ (1c)	rot	allmähliche Zersetzung unter Ammoniakabgabe und Schwarzfärbung
$\text{Cs}_2\text{WOS}_2\text{Se}$ (2a)	gelborange	relativ stabil in trockener Luft
$\text{Tl}_2\text{WOS}_2\text{Se}$ (2b)	rotorange	stabil in trockener N_2 -Atmosphäre
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{WOS}_2\text{Se}$ (2c)	gelb	allmähliche Zersetzung unter Ammoniakabgabe und Schwarzfärbung

III. Schwingungsspektren

Die zwischen 4000 und 150/cm gemessenen Schwingungsspektren der Cäsiumsalze sind Tab. 2 und die Metall-Sauerstoff- sowie die Metall-Schwefel-Valenzschwingungen aller dargestellten Salze Tab. 3 zu entnehmen.

Tab. 2. Grundschwingungen von **1** und **2**, gemessen an Nujolsuspension der Salze **1a** und **2a**. Die Spektren wurden zwischen 4000 und 420/cm mit einem Leitz-IR-Spektrographen, unterhalb von 420/cm mit einem Gerät der Fa. Beckman (IR 11) aufgenommen (Bandenlagen in cm^{-1})

MoOS ₂ Se ²⁻ (1)	WOS ₂ Se ²⁻ (2)	Zuordnung	Rasse (C _s)
869	879	$\nu(\text{MeO})$	A'
467	458 ^{a)}	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_s(\text{MeS}) \\ \nu_{as}(\text{MeS}) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{A}' \\ \text{A}'' \end{array} \right.$
355	320	$\nu(\text{MeSe})$	A'
? } 273 }	265 } 255 }	$\nu_{as}(\text{MeOS}_2)$ $\nu_s(\text{MeOS}_2)$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{A}'' \\ \text{A}' \end{array} \right.$
190	190	$\delta(\text{MeS}_2)$	A'

^{a)} Möglicherweise ist eine weiterhin auftretende Schulter bei 473/cm ν_s und die Bande bei 458/cm $\nu_{as}(\text{MeS})$ zuzuordnen.

Tab. 3. MeO- und MeS-Valenzschwingungen der dargestellten Salze (in cm^{-1})

Salz		$\nu(\text{MeO})$	$\nu(\text{MeS})$
Cs ₂ MoOS ₂ Se	(1a)	869	467
Tl ₂ MoOS ₂ Se	(1b)	830	445
[Ni(NH ₃) ₆]MoOS ₂ Se	(1c)	860	~475
Cs ₂ WOS ₂ Se	(2a)	879	458
Tl ₂ WOS ₂ Se	(2b)	857	441
[Ni(NH ₃) ₆]WOS ₂ Se	(2c)	870	~465

Die inneren Schwingungen von **1** und **2** lassen sich nach den irreduziblen Darstellungen

$$\Gamma = 6A' (4\nu \text{ und } 2\delta) + 3A'' (1\nu \text{ und } 2\delta)$$

klassifizieren. Eine vorläufige Zuordnung ist in Tab. 2 durchgeführt. Während die Zuordnung der MeO-Valenzschwingungen eindeutig ist, kann ohne Aufnahme eines Raman-Spektrums nicht zwischen $\nu_s(\text{MeS})$ und $\nu_{as}(\text{MeS})$ unterschieden werden, zumal die entsprechenden Banden ziemlich breit und ohne deutliche Aufspaltung auftreten. Die $\nu(\text{MeSe})$ -Schwingungen liegen nach Müller et al.⁵⁾ im Erwartungsbereich.

Auch die Deformationsschwingungen lassen sich ohne Kenntnis des Raman-Spektrums nur zum Teil zuordnen, da δ -Schwingungen, an denen hauptsächlich Selenatome beteiligt sind, im IR nur mit äußerst geringer Intensität beobachtet werden⁶⁾. Wir konnten unterhalb 150/cm die in Tab. 2 nicht aufgeführten restlichen δ -Schwingungen zu A' und A'' (MeSe-in plane bending und -out of plane bending) nicht ermitteln.

Die inneren Schwingungen des [Ni(NH₃)₆]²⁺-Ions liegen bei beiden Salzen im Erwartungsbereich:

$$\begin{array}{ll} \nu(\text{NH}) \approx 3400/\text{cm} & \delta_s(\text{NH}_3) \approx 1205/\text{cm} \\ \delta_{as}(\text{NH}_3) \approx 1620/\text{cm} & \rho_r(\text{NH}_3) \approx 655/\text{cm} \end{array}$$

Bemerkenswert ist, daß wie üblich $\nu(\text{MeO})$ und $\nu(\text{MeS})$ in den Thalliumsalzen bei kleineren Wellenzahlen liegen (vgl. l. c.⁷⁾) (Tab. 3).

⁵⁾ A. Müller, O. Glemser und E. Diemann, Z. analyt. Chem. **241**, 136 (1968).

⁶⁾ A. Müller, B. Krebs, R. Kebabcioğlu, M. Stockburger und O. Glemser, Spectrochim. Acta **24A**, 1813 (1968).

⁷⁾ E. J. Baran, P. J. Aymonino und A. Müller, Z. Naturforsch. **24b**, 271 (1969).

Nach dem Zweimassenmodell lassen sich abgesehen von f_{MoSe} einigermaßen zuverlässige Kraftkonstanten abschätzen, da die entsprechenden Valenzschwingungen (abgesehen von $\nu(\text{MoSe})$) ziemlich charakteristisch sind (Tab. 4).

Tab. 4. Valenzkraftkonstanten in $\text{mdyn}/\text{Å}$ und Bindungsgrade N nach Siebert⁸⁾

	f_{MeO}	N_{MeO}	f_{MeS}	N_{MeS}	f_{MeSe}	N_{MeSe}
$\text{MoOS}_2\text{Se}^{2-}$ (1)	6.1	1.8	3.1	1.6	—	—
$\text{WOS}_2\text{Se}^{2-}$ (2)	6.7	2.0	3.6	1.8	3.3	1.8

Erwartungsgemäß sind alle Kraftkonstanten beim Wolframat-Ion größer als beim Molybdat. Die nach Siebert⁸⁾ abgeschätzten Bindungsgrade N verdeutlichen, daß ein mesomerer Bindungsausgleich über alle Bindungen vorliegt.

IV. Elektronenspektren

Die an wäßrigen Lösungen von **1** und **2** ermittelten Elektronenspektren gehen aus Tab. 5 hervor. Zum Vergleich sind die Spektren einiger anderer gemischter Chalkogenomolybdate und -wolframate mit angegeben. Weiterhin wurden die Energiedifferenzen $\Delta\nu_i$ für den Übergang Molybdat \rightarrow Wolframat berechnet.

Tab. 5. Bandenlagen in den Elektronenspektren von $\text{MoOS}_2\text{Se}^{2-}$ und $\text{WOS}_2\text{Se}^{2-}$ im Vergleich zu anderen Chalkogenomolybdaten und -wolframaten (in cm^{-1} , Beckman-DK 2-Spektrophotometer)

Ion	ν_1	ν_2	ν_3	Lit.
$\text{MoOS}_2\text{Se}^{2-}$ (1)	24300	31000	~ 42500	
$\text{WOS}_2\text{Se}^{2-}$ (2)	29100	36000	48400	
$\Delta\nu_i$	4800	5000	5900	
$\text{MoO}_2\text{Se}_2^{2-}$	22000	28500	32000	
$\text{WO}_2\text{Se}_2^{2-}$	27000	34000	36800	10)
$\Delta\nu_i$	5000	5500	4800	
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	25400	31400	34700	
$\text{WO}_2\text{S}_2^{2-}$	30600	36600	41000	11)
$\Delta\nu_i$	5200	5200	6300	
MoOS_3^{2-}	21500	25500	32000	
WOS_3^{2-}	26700	29900	37000	12)
$\Delta\nu_i$	5200	4400	5000	

Alle $\Delta\nu_i$ -Werte liegen zwischen 4000 und 6500/cm. (Diese Kenntnis kann zum Nachweis unbekannter Ionen durch Messung des Elektronenspektrums dienen, falls eine Isolierung der kristallinen Salze nicht möglich ist.) Weiterhin folgt hieraus, daß es sich bei allen Banden um mehr oder weniger reine ausgeprägte charge transfer-Übergänge handelt, da die $\Delta\nu_i$ -Werte im wesentlichen nur von der Elektronegativitätsdifferenz von Mo und W abhängen (vgl. l.c.⁹⁾).

⁸⁾ H. Siebert, Z. anorg. allg. Chem. **275**, 225 (1954).

⁹⁾ A. Müller und E. Diemann, Chem. Ber. **102**, 945 (1969).

¹⁰⁾ A. Müller und E. Diemann, Z. Naturforsch. **23b**, 1605 (1968).

¹¹⁾ A. Müller, B. Krebs, W. Rittner und M. Stockburger, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **71**, 182 (1967).

¹²⁾ E. Diemann und A. Müller, Spectrochim. Acta, im Druck.

Qualitativ ergibt sich aus der Intensität der gemessenen Banden ($\log \varepsilon \approx 3-4$) nach einer Regel von *Ballhausen* und *Liehr*¹³⁾, daß π -bindende MO's an den Bindungsverhältnissen beteiligt sind. Dies steht in Übereinstimmung mit den abgeschätzten Bindungsgraden. Auf eine Messung der Extinktionskoeffizienten wurde wegen der leichten Zersetzlichkeit der Substanzen in wäßriger Lösung verzichtet.

V. Röntgenographische Untersuchungen

Die Salze **1a** und **2a** wurden weiterhin durch Debye-Scherrer-Pulveraufnahmen charakterisiert. Aus Tab. 6 gehen die ϑ -Werte und die Abstände d der Netzebenen hervor sowie die dazugehörigen geschätzten Intensitäten. Da die Werte für beide Salze praktisch übereinstimmen, kann daraus geschlossen werden, daß beide Salze gleiche Gitterdimensionen haben und wahrscheinlich isotyp sind. Dies ist auch für entsprechende andere Chalkogenometallate der Fall, z. B. für Cs_2MoS_4 und Cs_2WS_4 ¹⁴⁾; $(\text{NH}_4)_2\text{MoSe}_4$ und $(\text{NH}_4)_2\text{WSe}_4$ ⁹⁾; Cs_2MoOS_3 und Cs_2WOS_3 ^{4b)}. Angegeben sind von beiden Salzen nur die intensivsten Linien, die eine visuelle Auswertung der Debye-Scherrer-Aufnahmen ermöglichten. Daraus erklärt sich auch die unterschiedliche Zahl von Wertepaaren in Tab. 6.

Tab. 6. Debye-Scherrer-Aufnahmen von **1a** und **2a** (Cu-K α -Strahlung, Ni-Filter, 40 kV, 20 mA, Belichtungszeit 8 Std.; von den zahlreichen Reflexen sind nur die deutlichsten angegeben)

ϑ [grad]	$\text{Cs}_2\text{MoOS}_2\text{Se}$ (1a)			ϑ [grad]	$\text{Cs}_2\text{WOS}_2\text{Se}$ (2a)		
	$\sin \vartheta/\lambda$	d [Å]	relat. Int.		$\sin \vartheta/\lambda$	d [Å]	relat. Int.
11.5	0.129	3.87	m	11.6	0.130	3.84	st
a)				12.4	0.139	3.58	m
12.5	0.140	3.57	st	12.7	0.142	3.50	st
13.3	0.149	3.35	m	13.5	0.151	3.30	st
14.25	0.156	3.13	st	14.2	0.159	3.14	s
15.6	0.174	2.86	m	15.5	0.173	2.88	m
16.7	0.186	2.68	st	16.7	0.186	2.68	m
21.6	0.239	2.09	s	21.6	0.239	2.09	m
22.2	0.245	2.03	s	22.2	0.245	2.03	st
a)				24.5	0.269	1.86	m
a)				25.1	0.275	1.82	st
26.0 ₅	0.285	1.76	st	26.0 ₅	0.285	1.76	st
27.5	0.299	1.67	st	27.5	0.299	1.67	st
33.2	0.355	1.41	s	33.0 ₅	0.354	1.41	m

st = stark, m = mittel, s = schwach.

a) Die entsprechenden Reflexe sind nicht eindeutig zu messen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. O. Glemser für Unterstützung sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Mittel.

¹³⁾ C. J. Ballhausen und A. D. Liehr, *J. molecular Spectroscopy* **2**, 342 (1958); **4**, 190 (1960).

¹⁴⁾ G. Gattow und A. Franke, *Z. anorg. allg. Chem.* **352**, 11 (1967).

Beschreibung der Versuche

a) *Dicäsiummonoselenodithiomolybdat(VI)* (**1a**): Eine Lösung von 1.0 g $(NH_4)_2MoO_2S_2$ und 0.4 g *KOH* in 50 ccm Wasser wird mit 10 ccm 20proz. *Cäsiumchlorid*-Lösung versetzt und dann unter Kühlung auf -5° *Selenwasserstoff* eingeleitet. Wenn sich die Lösung deutlich rot gefärbt hat, wird schnell filtriert und dem Filtrat tropfenweise 30 ccm Methanol zugesetzt. Dabei fällt ein roter Niederschlag von **1a**, der abgenutscht, mit Schwefelkohlenstoff, Äthanol und Äther gewaschen und im Stickstoffstrom bei Raumtemp. getrocknet wird. Ausb. 45%.

Cs_2MoOS_2Se (520.8) Ber. Cs 51.04 Mo 18.42 S 12.31 Se 15.16
Gef. Cs 50.2 Mo 18.5 S 12.1 Se 15.2

b) *Dithalliummonoselenodithiomolybdat(VI)* (**1b**): Eine wäbr. Lösung von **1a** wird tropfenweise mit 0.1 n *TiNO*₃ versetzt. Dabei fällt **1b** als schwerlöslicher rotbrauner Niederschlag, der mit Äthanol und Äther gewaschen sowie im Stickstoffstrom getrocknet wird. Ausb. 96%.

Tl_2MoOS_2Se (663.7) Ber. Tl 61.58 Mo 14.45 S 9.66 Se 11.89
Gef. Tl 61.0 Mo 14.6 S 9.9 Se 11.8

c) *Hexamminickel(II)-monoselenodithiomolybdat(VI)* (**1c**): Eine wäbr. Lösung von **1a** wird mit einer stark *ammoniakalischen* Lösung von *Nickel(II)-chlorid* versetzt. Der rote Niederschlag wird schnell filtriert, mit ammoniakgesättigtem Äthanol gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet. Ausb. 92%.

$[Ni(NH_3)_6]MoOS_2Se$ (422.0) Ber. Ni 13.91 Mo 22.73 S 15.19 Se 18.71
Gef. Ni 14.0 Mo 23.2 S 15.2 Se 18.9

d) *Dicäsiummonoselenodithiowolframat(VI)* (**2a**): In eine Lösung von 1.0 g $(NH_4)_2WO_2S_2$ und 0.4 g *KOH* in 60 ccm Wasser wird nach Zusatz von 10 ccm 20proz. *Cäsiumchlorid*-Lösung unter Kühlung im Eisbad *Selenwasserstoff* eingeleitet. Wenn eine orangegelbe Lösung entstanden ist, läßt man 10 Min. bei Raumtemp. stehen, filtriert dann von einem gegebenenfalls ausgefallenen amorphen Produkt und setzt dem Filtrat 30 ccm Methanol zu. Die dabei auftretende Fällung von **2a** wird durch Kühlen auf -5° vervollständigt. Das kristalline Produkt wird mit Schwefelkohlenstoff, Äthanol und Äther gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet. Ausb. 40%.

Cs_2WOS_2Se (608.7) Ber. Cs 43.67 W 30.20 S 10.53 Se 12.97
Gef. Cs 43.4 W 30.3 S 10.4 Se 13.1

e) *Dithalliummonoselenodithiowolframat(VI)* (**2b**) entsteht entsprechend b) aus einer wäbr. Lösung von **2a** und 0.1 n *TiNO*₃. Ausb. 96%.

Tl_2WOS_2Se (751.6) Ber. Tl 54.38 W 24.46 S 8.53 Se 10.50
Gef. Tl 54.0 W 24.5 S 8.6 Se 10.5

f) *Hexamminickel(II)-monoselenodithiowolframat(VI)* (**2c**): Entsprechend c) aus einer wäbr. Lösung von **2a** und einer ammoniakalischen $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ -Lösung. Ausb. 96%.

$[Ni(NH_3)_6]WOS_2Se$ (503.9) Ber. Ni 11.66 W 36.50 S 12.73 Se 15.68
Gef. Ni 11.6 W 36.4 S 12.4 Se 15.8