

Achim Müller und Ekkehard Diemann

Übergangsmetallchalkogenverbindungen

Darstellung, IR- und Elektronenspektren sowie röntgenographische Untersuchungen von Triselenomolybdaten(VI)

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 8. April 1969)

Durch Reaktion von $\text{MoO}_2\text{Se}_2^{2-}$ in schwach alkalischer Lösung mit Selenwasserstoff in Gegenwart eines Überschusses von Cs^+ -Ionen konnte $\text{Cs}_2\text{MoOSe}_3$ dargestellt werden. Aus einer wäßrigen Lösung des Cäsiumsalzes läßt sich das Thallium(I)-Salz gewinnen. Die Eigenschaften, IR- und Elektronenspektren dieser Salze werden beschrieben und diskutiert. Das Cs-Salz kristallisiert in der Raumgruppe D_{2h}^{16} -Pnma mit $a = 10.08 \text{ \AA}$, $b = 7.49 \text{ \AA}$, $c = 12.40 \text{ \AA}$.

Wir haben uns in letzter Zeit mit präparativen, spektroskopischen und röntgenographischen Untersuchungen von Thio- und Selenometallaten der Übergangsmetalle beschäftigt. Wir versuchen hierbei, allgemeine Gesetzmäßigkeiten hinsichtlich der Bindungsverhältnisse aus den Schwingungs- und Elektronenspektren abzuleiten. Weiterhin interessieren uns Voraussagen über die Strukturtypen dieser Verbindungsklasse. Da jedoch die Darstellung vieler Thio- und Seleno-Anionen Schwierigkeiten bereitet^{1, 2)}, sind verschiedene Species (z. B. einige Trichalkogeno-Anionen) bisher nicht bekannt. In der vorliegenden Arbeit wird über die Darstellung von $\text{Cs}_2\text{MoOSe}_3$ und $\text{Tl}_2\text{MoOSe}_3$ sowie deren Eigenschaften berichtet.

I. Zur Darstellung von Triselenomolybdaten(VI)

Wir konnten kürzlich spektrophotometrisch nachweisen³⁾, daß bei der Reaktion von MoO_4^{2-} mit H_2S bzw. H_2Se in wäßriger Lösung sämtliche Stufen der allgemeinen Form $\text{MoO}_x\text{L}_y^{2-}$ ($\text{L} = \text{S, Se}$; $x + y = 4$) durchlaufen werden. Dies steht zum Teil im Gegensatz zu früheren Arbeiten⁴⁾. Im Verlauf der Reaktion bilden sich mehrere isosbestische Punkte aus, die eindeutig erkennen lassen, daß zu bestimmten Zeiten lediglich Mono- und Di-, Di- und Tri- sowie Tri- und Tetrathio- bzw. -selenomolybdate in Wasser vorhanden sind. Dies deutet darauf hin, daß man bei bestimmter Wahl der Versuchsbedingungen aus der wäßrigen Lösung die reinen kristallinen Produkte erhalten sollte. Da nach unseren Untersuchungen (vgl. z. B. l.c.⁵⁾) die Cs-Salze der

1) H. Hofmeister, Dissertat., Univ. Göttingen 1960.

2) E. Wendehorst, Z. anorg. allg. Chem. 173, 268 (1928); vgl. hierzu A. Müller, B. Krebs und E. Diemann, Angew. Chem. 79, 245 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 257 (1967).

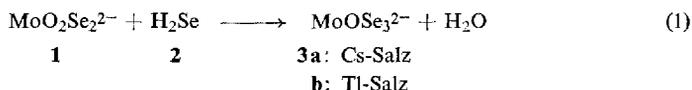
3) P. J. Aymonino, A. C. Ranade, E. Diemann und A. Müller, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

4) J. C. Bernard und G. Tridot, Bull. Soc. chim. France 1961, 810.

5) A. Müller und E. Diemann, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

Trichalkogeno-Anionen verhältnismäßig schwerlöslich sind, lag es nahe, das MoOSe_3^{2-} -Ion mit Cs^+ -Ionen aus der Lösung abzufangen.

Nach der Reaktionsgleichung (1) setzten wir eine schwach alkalische Lösung von



$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{Se}_2^{6)}$ in Gegenwart von Cs^+ -Ionen mit Selenwasserstoff um und erhielten einen dunkelgrünen bis schwarzen kristallinen Festkörper der Zusammensetzung $\text{Cs}_2\text{MoOSe}_3$ (**3a**). Aus einer wäßrigen Lösung von **3a** läßt sich mit Tl^+ -Ionen das sehr schwerlösliche, schwarze $\text{Tl}_2\text{MoOSe}_3$ (**3b**) erhalten.

Die Salze **3a** und **3b** sind nur in trockener Stickstoffatmosphäre verhältnismäßig stabil. **3a** löst sich in Wasser mit tieferer Farbe, beide Salze sind praktisch unlöslich in Äthanol und Äther.

II. IR-Spektren

Für das isolierte Anion **3** sind sechs Grundschnwingungen zu erwarten, die sich nach

$$\Gamma(\text{C}_{3v}) = 3 \text{A}_1 + 3 \text{E}$$

klassifizieren lassen. Die an einer Nujolsuspension von Cs-Salz **3a** gemessenen Absorptionsbanden⁷⁾ liegen im Erwartungsbereich⁸⁾:

$\nu_1(\text{A}_1) = \nu(\text{Mo}-\text{O})$	865/cm (stark)
$\nu_2(\text{A}_1) = \nu_s(\text{Mo}-\text{Se})$	361/cm (stark)
$\nu_4(\text{E}) = \nu_{\text{as}}(\text{Mo}-\text{Se})$	361/cm (stark)

Die noch zu erwartenden beiden MSe_3 -Deformationsschnwingungen (ν_3 und ν_6) und $\rho_r(\text{MSe}_3)$ ($=\nu_5$) treten im IR erwartungsgemäß mit äußerst geringer Intensität auf⁹⁾ und konnten von uns nicht beobachtet werden. $\nu_s(\text{M}-\text{Se})$ und $\nu_{\text{as}}(\text{M}-\text{Se})$ sind zufällig entartet¹⁰⁾. Die Kraftkonstante f_{MoO} wurde nach dem Zweimassenmodell abgeschätzt. Man erhält für $f_{\text{MoO}} = 5.9$ mdyn/Å. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Kraftkonstanten für MoO_4^{2-} ($f_{\text{MoO}} = 5.85$ mdyn/Å)¹¹⁾ und MoOS_3^{2-} ($f_{\text{MoO}} = 5.89$ mdyn/Å)⁵⁾ und zeigt, daß in allen Fällen annähernd gleichstarke Mo—O-Bindungen vorliegen.

Eine vollständige Rechnung (F - und G -Matrizen, vgl. I. c.¹²⁾) mit abgeschätzten Deformationsschnwingungen ($\nu_3 = \nu_6 = 120/\text{cm}$ und $\nu_5 = 200/\text{cm}$, vgl. I. c.⁹⁾) ergibt

- 6) A. Müller und E. Diemann, Chem. Ber. **102**, 945 (1969).
 7) Die IR-Spektren wurden von 1000–400/cm mit einem Leitz-IR-Spektrographen, unterhalb von 400/cm mit einem Beckman-IR11-Gerät aufgenommen.
 8) Vgl. z. B. A. Müller, O. Glemser und E. Diemann, Z. analyt. Chem. **241**, 136 (1968).
 9) A. Müller, B. Krebs, R. Kebabcioğlu, M. Stockburger und O. Glemser, Spectrochim. Acta **24A**, 1831 (1968).
 10) Dies muß jedoch im Festkörper-Raman-Spektrum nicht unbedingt der Fall sein (vgl. z. B. I. c.⁵⁾).
 11) A. Müller und B. Krebs, J. molecular Spectroscopy **24**, 180 (1967).
 12) A. Müller, B. Krebs, W. Rittner und M. Stockburger, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **71**, 182 (1967).^{12a)} Während sich f_{MoO} einigermaßen zuverlässig berechnen läßt, wird f_{MoSe} bei der vorliegenden Rechnung (Annahme diagonaler F -Matrizen) wahrscheinlich etwas zu groß erhalten;^{12b)} A. Müller, B. Krebs und H. Beyer, Z. Naturforsch. **23b**, 1537 (1968).

für $f_{\text{MoSe}} = 3.3 \text{ m dyn/\AA}$ und für $f_{\text{MoO}} = 5.98 \text{ m dyn/\AA}^{12a}$). Hierbei wurden die gleichen Bindungsabstände $r_{\text{MoO}} (=1.77 \text{ \AA})$ und $r_{\text{MoSe}} (=2.31 \text{ \AA})$ wie in den Tetra-chalkogeno-Anionen angenommen (vgl. l. c.^{12b}).

Im Salz **3b** ist $\nu(\text{Mo}-\text{O}) = 835/\text{cm}$ nach kleineren Wellenzahlen verschoben. Das läßt sich durch die Annahme kovalenter $\text{TI}-\text{O}$ -Bindungsanteile erklären (vgl. hierzu l. c.¹³).

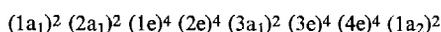
III. Das Elektronenspektrum von $\text{Cs}_2\text{MoOSe}_3$

An einer wäßrigen Lösung von **3a** wurde ein Elektronenabsorptionsspektrum vermessen¹⁴). Die ermittelten Bandenlagen gehen aus Tab. 1 hervor. Zum Vergleich sind die entsprechenden Frequenzwerte weiterer Selenometallate mit aufgeführt.

Tab. 1. Bandenlagen im Elektronenspektrum von **3** im Vergleich zu anderen Selenometallaten (in cm^{-1})

Ion	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	Lit.
MoOSe_3^{2-} (3)	17900	22000	28450	~ 35500 (Sch)	40000	—
WOSe_3^{2-}	22100	26000	34100	38200	—	17)
$\Delta\nu_i$	4200	4000	5650	—	—	—
$\text{MoO}_2\text{Se}_2^{2-}$	22000	28500	32000	—	—	15)
$\text{WO}_2\text{Se}_2^{2-}$	27000	34000	36800	—	—	15)
$\Delta\nu_i$	5000	5500	4800	—	—	—
MoSe_4^{2-}	18000	26000	—	—	—	16)
WSe_4^{2-}	21700	31700	—	—	—	16)
$\Delta\nu_i$	3700	5700	—	—	—	—

Zur Diskussion soll ein vereinfachtes MO-Schema (vgl. l. c.^{12, 18}) zugrunde gelegt werden. Das letzte besetzte MO ist das MO zur irreduziblen Darstellung a_2 , das erste unbesetzte MO ist $5e$. Der Grundzustand des Ions **3** hat folgende Konfiguration:



Es sind lediglich $^1A_1 \rightarrow ^1E$ - und $^1A_1 \rightarrow ^1A_1$ -Übergänge bahn- und spinerlaubt.

Auf die Messung von Extinktionskoeffizienten und Oszillatorenstärken wurde wegen der hohen Zersetzungsgeschwindigkeit von **3** in wäßriger Lösung verzichtet. Aus der Intensität der Banden darf jedoch geschlossen werden, daß es sich bei allen um erlaubte Übergänge handelt.

Aus dem MO-Schema^{12, 18}) geht hervor, daß das letzte besetzte MO $1a_2$ aus Symmetriegründen am Selenatom zentriert ist. Daher sollte der erste Übergang $1a_2 \rightarrow 5e$ einem charge transfer $\text{Se} \rightarrow \text{Mo}$ zuzuordnen sein. Eine gute Stütze für diese Annahme ergibt sich aus der Tatsache, daß in der Reihe MoOX_3^{2-} ($X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) eine lineare Relation zwischen der längstwelligsten Bande im Spektrum und der Ionisierungs-

¹³) E. J. Baran, P. J. Aymonino und A. Müller, Z. Naturforsch. **24b**, 271 (1969).

¹⁴) Die Elektronenspektren wurden im Bereich von 10000–45000/cm mit einem Gerät der Fa. Beckman (Typ DK 2) aufgenommen.

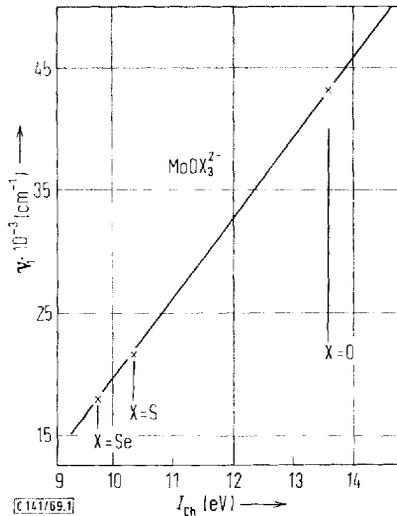
¹⁵) A. Müller und E. Diemann, Z. Naturforsch. **23b**, 1605 (1968).

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

¹⁷) A. Müller und E. Diemann, Chem. Ber. **102**, 2044 (1969).

¹⁸) E. Diemann und A. Müller, Spectrochim. Acta, im Druck.

spannung von X besteht (vgl. Abbild.), sowie daraus, daß die längstwellige Bande im MoSe_4^{2-} und MoOSe_3^{2-} übereinstimmen. Im MoSe_4^{2-} ist ebenfalls das letzte besetzte MO t_1 exakt am Selen zentriert (vgl. l. c. 16).



Übergangsenergie der längstwelligen Bande im Elektronenspektrum der Ionen MoOX_3^{2-} ($X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) als Funktion der Ionisierungsspannung des Chalkogenatoms X

Es ergibt sich also aus der Abbild. eindeutig, daß die Übergangsenergie der längstwelligen Bande direkt proportional der Ionisierungsspannung des Chalkogenatoms ist. Weiterhin sind in der Reihe OMoO_3^{2-} ; OMoS_3^{2-} ; OMoSe_3^{2-} die Differenzen der Übergangsenergien der längstwelligen Banden annähernd gleich den Differenzen der Ionisierungsspannungen zwischen Sauerstoff und Schwefel bzw. Schwefel und Selen:

$$\begin{aligned} \nu_1(\text{OMoO}_3^{2-}) - \nu_1(\text{MoOS}_3^{2-}) &= 21700/\text{cm}; \Delta I_{\text{O-S}} = 26300/\text{cm} \\ \nu_1(\text{MoOS}_3^{2-}) - \nu_1(\text{MoOSe}_3^{2-}) &= 3600/\text{cm}; \Delta I_{\text{S-Se}} = 4900/\text{cm} \end{aligned}$$

Aus Tab. 1 geht ferner hervor, daß die $\Delta\nu_i$ -Werte (für $i = 1, 2, 3$) entsprechender Molybdate und Wolframate etwa im Bereich von 3700–5700/cm liegen, also relativ konstant sind. Daraus folgt eventuell, daß es sich auch bei diesen Banden um mehr oder weniger ausgeprägte charge transfer-Übergänge handelt, da dann die $\Delta\nu_i$ -Werte im wesentlichen nur von der Elektronegativitätsdifferenz von Mo und W abhängen sollten.

IV. Röntgenographische Untersuchung

Die für das Cäsiumsalz **3a** gefundenen Reflexe¹⁹⁾ und ihre Indizierung gehen aus Tab. 2 hervor. $\text{Cs}_2\text{MoOSe}_3$ kristallisiert rhombisch (Laue-Symmetrie $D_{2h}\text{-mmm}$). Die Zellkonstanten ergaben sich zu

$$a = 10.08 \text{ \AA}, b = 7.49 \text{ \AA}, c = 12.40 \text{ \AA}, V = 936.2 \text{ \AA}^3$$

¹⁹⁾ Die Messung wurde mit einem Diffraktometer der Fa. Philips (PW 1041) durchgeführt (Cu-K α -Strahlung mit $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

Die daraus errechnete Dichte $d_{r6} = 4.36 \text{ g/cm}^3$ stimmt mit der pyknometrisch ermittelten Dichte $d_4^{20} = 4.31 \text{ g/cm}^3$ für $Z = 4$ gut überein. Die systematischen Auslöschungen (0kl nur mit $k + l = 2n$ und hk0 nur mit $h = 2n$ vorhanden) ergeben, daß $\text{Cs}_2\text{MoOSe}_3$ in der Raumgruppe $D_{2h}^{16}\text{-Pnma}$ kristallisiert. Es ist erwähnenswert, daß die Cäsium-trithio- und Cäsium-triselenomolybdate in der gleichen Raumgruppe kristallisieren⁵⁾. Im Pulverdiagramm von Cs_2MoOS_3 ²⁰⁾, dessen Raumgruppe durch Beobachtung zahlreicher Reflexe aus Einkristallaufnahmen mit Sicherheit ermittelt worden ist⁵⁾, treten praktisch nur Reflexe mit gleichen hkl-Werten auf wie beim $\text{Cs}_2\text{MoOSe}_3$.

Es darf weiterhin als wahrscheinlich angenommen werden, daß $\text{Cs}_2\text{MoOSe}_3$ wie auch Cs_2MoOS_3 ²¹⁾ im $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ -Typ kristallisiert.

Tab. 2. Pulverdiagramm von $\text{Cs}_2\text{MoOSe}_3$ (3a)

2 Θ gef.	2 Θ ber.	<i>I</i> beob.	sin Θ/λ	<i>d</i> [Å]	hkl
19.2	19.0	8	0.107	4.67	201
20.6	20.5 ₆	8	0.116	4.32	112
22.4 ₅	22.4 ₄	24	0.126	3.96	211
22.7 ₅	22.7 ₄	30	0.128	3.91	202
23.8	23.7 ₆	18	0.133	3.75	020
24.6	24.6	48	0.138	3.62	013
26.1 ₅	26.1 ₆	30	0.147	3.41	113
27.4	27.5	100	0.154	3.24	301
28.7 ₅	28.8	26	0.161	3.10	004
29.2 ₅	29.2	14	0.163	3.06	122
30.0 ₅	30.0	6	0.168	2.98	311
30.6	30.6	28	0.171	2.92	221
32.5	32.6	18	0.182	2.75	312/114
33.1	33.1	8	0.184	2.70	222
34.4	34.4	20	0.192	2.61	303
35.6	35.6	6	0.198	2.52	400
36.0	36.0	12	0.200	2.49	214
37.0	37.0	8	0.206	2.43	223
37.6	37.6 ₆	10	0.209	2.39	410/024

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

20) A. Müller und E. Diemann, unveröffentlicht.

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

Beschreibung der Versuche

a) *Dicäsiumtriselenomolybdat(VI)* (**3a**): In eine Lösung von 1.0 g $(NH_4)_2MoO_2Se_2^{60}$ in 30 ccm Wasser, die 0.4 g KOH enthält, wird unter Kühlung mit einer Eis/Kochsalz-Kältemischung unter strengstem Sauerstoffausschluß nach Zusatz von 10 ccm 10proz. *CsCl*-Lösung *Selenwasserstoff* eingeleitet. Schon nach kurzer Zeit ist in der tiefroten Lösung eine Kristallabscheidung zu beobachten, die nach etwa 15 Min. abgeschlossen ist. Der dunkelgrüne bis schwarze Festkörper wird abgenutscht, mit CS_2 , Äthanol und Äther gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet. Ausb. ca. 45%. Das Salz zersetzt sich langsam innerhalb eines größeren Temperaturintervalls unterhalb des Schmp.

Cs_2MoOSe_3 (614.6) Ber. Cs 43.25 Mo 15.61 Se 38.54 Gef. Cs 43.1 Mo 15.6 Se 38.0

b) *Dithalliumtriselenomolybdat(VI)* (**3b**): In einer Stickstoffatmosphäre wird eine wäbr. Lösung von **3a** tropfenweise mit einer $n/20$ *TlNO*₃-Lösung versetzt. Es fällt sofort ein voluminöser tiefschwarzer Niederschlag, der wie unter a) gewaschen und getrocknet wird. Ausb. ca. 95%. Schmelzverhalten wie **3a**.

Tl_2MoOSe_3 (757.6) Ber. Tl 53.94 Mo 12.66 Se 31.27 Gef. Tl 53.1 Mo 12.5 Se 32.0

c) *Analytisches*: Cäsium wurde gravimetrisch durch Fällung mit Natriumtetraphenylborat (Kalignost) bestimmt, Thallium nach Oxydation komplexometrisch titriert. Die Bestimmung des Molybdäns erfolgte in bekannter Weise durch Fällen mit α -Benzoinoxim und Verglühen zu MoO_3 . Die Auswaage des Selens erfolgte nach Reduktion mit Schwefeldioxid in salzsaurer Lösung als Element.

[141/69]