

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

104. Jahrg. Nr. 4

S. 975—1338

Achim Müller, Ekkehard Diemann und Hans-Henning Heinsen

Übergangsmetallchalkogenverbindungen

Thio-Anionen als zweizählige Liganden in Übergangsmetallkomplexen: Darstellung und Eigenschaften von Tetrathio-wolframato-Verbindungen von Ni^{II} , Co^{II} und Zn^{II}

Aus dem Institut für Chemie der Universität Dortmund

(Eingegangen am 16. Dezember 1970)

Thio-Anionen der Übergangsmetalle mit d^0 -Konfiguration des Zentralatoms bilden mit Ionen der ersten Übergangsperiode Komplexe. Über die Darstellung, Eigenschaften, magnetischen Momente und Struktur der Ionen $[\text{Ni}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ und $[\text{Zn}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ wird berichtet. Die IR- und Elektronenspektren werden zugeordnet und diskutiert.

Transition Metal Chalcogen Compounds

Thio Anions as Bidentate Ligands in Transition Metal Complexes: Preparation and Properties of Tetrathiotungstato Compounds of Ni^{II} , Co^{II} and Zn^{II}

Transition metal thioanions with d^0 -configuration of the central atom form complexes with ions of the first transition series. The preparation, properties, magnetic moments and structure of the new ions $[\text{Ni}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ and $[\text{Zn}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ are reported. The infrared and electronic spectra are assigned and discussed.

Von dem bereits durch *Berzelius*¹⁾ dargestellten Tetrathio-wolframato-Anion sind bisher nur das Ammoniumsalz, die Alkalisalze und verschiedene Salze mit komplexen Kationen und organischen Basen beschrieben und charakterisiert worden. Über Schwermetallsalze von WS_4^{2-} liegen nur wenig Angaben vor. Lediglich *Berzelius*¹⁾ und später *Corleis*²⁾ versetzten WS_4^{2-} -Lösungen mit Schwermetall-Kationen und erhielten farbige Niederschläge, die sie jedoch nicht näher charakterisierten. *Clark* und *Doyle*³⁾ berichten, daß sich beim Zusammengeben wäßriger Lösungen von Ni^{2+} ,

¹⁾ *J. J. Berzelius*, Pogg. Ann. Phys. Chem. **7**, 270 (1826).

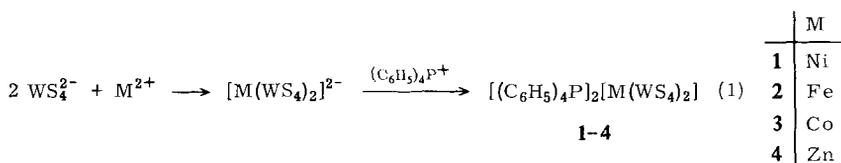
²⁾ *E. Corleis*, Liebigs Ann. Chem. **232**, 254 (1886).

³⁾ *G. M. Clark* und *W. P. Doyle*, J. inorg. nuclear Chem. **28**, 381 (1966).

Co²⁺- und Cu²⁺-Ionen und MoS₄²⁻-Ionen nicht die entspr. Schwermetallsalze bilden, sondern Mischungen der Sulfide. Wir beobachteten jedoch, daß man bei Verwendung frisch bereiteter Lösungen des Tetrathio wolfram-Ions einige schwerlösliche Schwermetallsalze isolieren kann⁴⁾, und daß sich letztere im Überschuß von WS₄²⁻ interessanterweise wieder lösen. Untersuchungen der Elektronenspektren der wäßrigen Lösungen deuten darauf hin, daß das WS₄²⁻-Ion als zweizähniger Ligand fungieren kann. In der vorliegenden Arbeit wird über die Darstellung der entsprechenden Komplexe von Ni²⁺, Fe²⁺, Co²⁺ und Zn²⁺ berichtet.

1. Darstellung

Um die Bildung der Sulfide der Schwermetall-Kationen zu verhindern, wurden die Umsetzungen in schwach essigsäuren Lösungen durchgeführt, für jeden Versuch wurde die WS₄²⁻-Lösung frisch bereitet. Unter diesen Bedingungen reagierte das Tetrathio wolfram-Anion mit Übergangsmetall-Kationen gemäß (1) zu orangefarbenen bis



tiefroten Lösungen, aus denen auf Zusatz einer wäßrigen Lösung von Tetraphenylphosphoniumchlorid die entsprechenden Salze als tieffarbige Festkörper erhalten werden. Während die Ni-Verbindung (rostrot) sehr stabil ist, zersetzen sich die Co-Verbindung (olivgrün) sowie die Komplexe des Eisens (grün) und Zinks (orange) langsam an der Luft. Insbesondere **2** zerfällt schon nach kurzer Zeit, möglicherweise infolge von intramolekularen Oxydationsreaktionen, so daß eine eindeutige Charakterisierung nicht möglich war. Alle Verbindungen sind in Chloroform, Acetonitril und Nitromethan löslich, jedoch tritt auch hier mit Ausnahme von **1** ein schneller Zerfall ein.

Vorversuche zeigten, daß auch das Tetrathiomolybdat-Ion, MoS₄²⁻, in ähnlicher Weise Komplexe zu bilden vermag⁵⁾. Diese bisher unbekanntenen Reaktionen könnten unter bestimmten Bedingungen dazu führen, daß Trennungen von Elementen in Gegenwart von Thio-Anionen gestört werden oder sogar undurchführbar sind. Das ist insbesondere dann der Fall, wenn in der Analyse eine Trennung über die Bildung von Thio-Anionen herbeigeführt wird⁶⁾.

2. Elektronenspektren, magnetische Messungen und Struktur

Die ermittelten Elektronenspektren gehen aus Tab. 1 hervor, Abbild. 1 zeigt das Spektrum von **1**.

4) A. Müller und R. Menge, unveröffentlichte Ergebnisse.

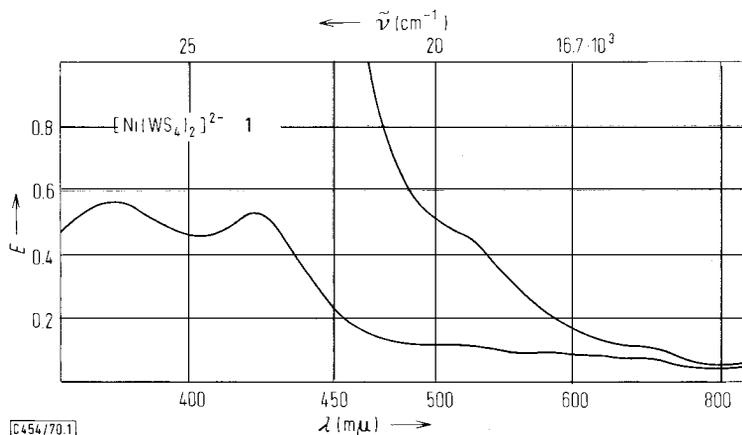
5) A. Müller und E. Ahlborn, in Vorbereitung.

6) G. Vortmann, Allgemeiner Gang der qualitativen chemischen Analyse ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff, 2. Aufl., Deuticke, Wien 1919, vgl. auch I. Cornog, J. chem. Ed. **15**, 420 (1938).

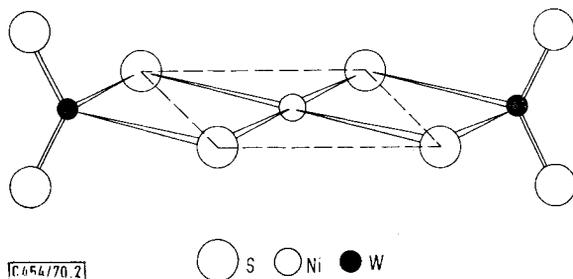
6a) A. Müller, Chimia [Aarau] **24**, 346 (1970).

Tab. 1. Absorptionsmaxima in den Elektronenspektren von **1**, **3** und **4** (in cm^{-1}) und Extinktionskoeffizienten ϵ (in $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)⁷⁾

		charge transfer $\pi(\text{S}) \rightarrow d(\text{W})$		$d \rightarrow d$	
$[\text{Ni}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ entspr. 1	Lösung in CH_3CN	23800 $\epsilon \approx \sim 10^4$	26300 $\epsilon \approx \sim 10^4$	~ 19000 ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$	~ 14300 ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$
$[\text{Co}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ entspr. 3	KBr-Preßling	—	—	—	12100
	Ref. in MgO	~ 21800	~ 25400	17500 (?)	12700
$[\text{Zn}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ entspr. 4	CH_3CN -Lösung	~ 23000 (Sch)	26400	18200 (?)	12400
	KBr-Preßling	21600	25000	—	—
	Ref. in MgO	20800	24700	—	—
WS_4^{2-} (6a)	wäbr. Lösung	21700	25600	—	—
		25500 $t_1 \rightarrow 2e$ (${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$) $\epsilon = 1.5 \cdot 10^4$			

Abbild. 1. Elektronenspektrum von $[\text{Ni}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ (**1**) in Acetonitril

Erwartungsgemäß ist der charge transfer-Übergang $t_1 \rightarrow 2e$ (6a), der im freien Ion bei $25500/\text{cm}$ liegt, in allen Komplexen wegen der Symmetrierniedrigung gegenüber WS_4^{2-} aufgespalten. Bei **1** folgt aus der Lage des $d \rightarrow d$ -Übergangs (${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$) und dem Diamagnetismus⁸⁾ der Verbindung eine quadratisch planare Anordnung (Abb. 2).

Abbild. 2. Strukturvorschlag für $[\text{Ni}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ (**1**) (wahrscheinliche Gesamt-Symmetrie D_{2h})

⁷⁾ Die Messungen wurden mit einem Beckman-DK2-Gerät durchgeführt.

⁸⁾ Die Messung erfolgte mit einer selbstgebauten Gouyschen Waage.

⁹⁾ C. K. Jørgensen, J. inorg. nuclear Chem. **24**, 1571 (1962).

¹⁰⁾ H. B. Gray und C. J. Ballhausen, J. Amer. chem. Soc. **85**, 260 (1963); B. G. Werden, E. Billig und H. B. Gray, Inorg. Chem. **5**, 78 (1966).

In anderen Verbindungen mit dem Chromophor NiS_4 liegt der ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$ -Übergang in der gleichen Größenordnung, z. B. in $\text{Ni}(\text{dtp})_2$ ($\text{dtp} = \text{Diäthylidithiophosphat}$)⁹⁾ bei 14500/cm. Aus ν_1 läßt sich mit der Annahme $F_2 = 10F_4 = 800/\text{cm}$ (vgl. l. c.¹⁰⁾ Δ_1 zu 17100/cm berechnen. Δ_1 kann, da es die Energiedifferenz zwischen dem $d_{x^2-y^2}$ - und d_{xy} -Orbital angibt, als Maß für die Ligandenfeldstärke aufgefaßt werden.

Aus dem Elektronenspektrum von **3** und dessen magnetischem Moment von 4.3 B.M. ergibt sich ein tetraedrischer Co^{II}S_4 -Chromophor¹¹⁾. Die Bande bei 12400/cm ist ν_3 (${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(\text{P})$) zuzuordnen¹²⁾. Die Messung von ν_2 (${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(\text{F})$) gelang nicht, so daß eine Berechnung von Δ nicht möglich ist. ν_3 liegt etwas tiefer als in anderen Verbindungen mit Co^{II}S_4 -Chromophoren, z. B. $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PS}_2]_2\text{Co}$: $\sim 14100/\text{cm}$ ¹⁴⁾, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}_2]_2\text{Co}$: 14900/cm¹³⁾. Wahrscheinlich ist die Kristallfeldstärke des WS_4^{2-} -Ions entsprechend kleiner als die der beiden Dithiophosphinatliganden.

Das Elektronenspektrum der Eisen-Verbindung **2** soll hier nicht diskutiert werden, da eine Isolierung der reinen Substanz nicht gelang.

3. Schwingungsspektren

Die wichtigsten Banden der IR-Spektren gehen aus Tab. 2 sowie den Abbild. 3 und 4 hervor.

Tab. 2. Wichtigste Banden in den IR-Spektren von **1–4** (in cm^{-1})¹⁵⁾

	$\nu_1(\text{W}=\text{S})^{\text{a)}$	$\nu_{\text{br}}(\text{W}-\text{S})^{\text{a)}$	ν_{mittel}	$\nu(\text{MS})$
$[\text{Ni}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ entspr. 1	490, 487	449, 447	469	328
$([\text{Fe}(\text{WS}_4)_2]^{2-}?)$ entspr. 2	499, 490	437, 450	470	318
$[\text{Co}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ entspr. 3	500, 491	442(Sch), 450	471	289
$[\text{Zn}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ entspr. 4	489	446	469	280
WS_4^{2-} 16)	$\nu_1(\text{A}_1) = 485$	$\nu_3(\text{F}_2) = 465$	$470^{\text{b)}$	--

^{a)} Schematische Bezeichnung.

^{b)} $\sqrt{1/4(\nu_1^2 + 3\nu_3^2)}$.

Da die Kationenschwingungen in allen Spektren praktisch mit der von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Cl}$ übereinstimmen, sollen sie hier nicht aufgeführt werden.

Die Spektren lassen sich eindeutig mit einer zweizähligen Koordinierung des WS_4^{2-} -Ions vereinbaren. Gegenüber dem Bandenschwerpunkt im WS_4^{2-} wird eine Bandengruppe nach höheren Wellenzahlen verschoben. Die entsprechenden Schwin-

11) Vgl. z. B. *F. A. Cotton und G. Wilkinson, Anorganische Chemie*, S. 814, Verlag Chemie, Weinheim 1967.

12) *A. B. P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam-London-New York 1968.

13) *W. Kuchen und A. Judat, Chem. Ber.* **100**, 991 (1967).

14) *A. Müller und V. V. K. Rao*, unveröffentlicht.

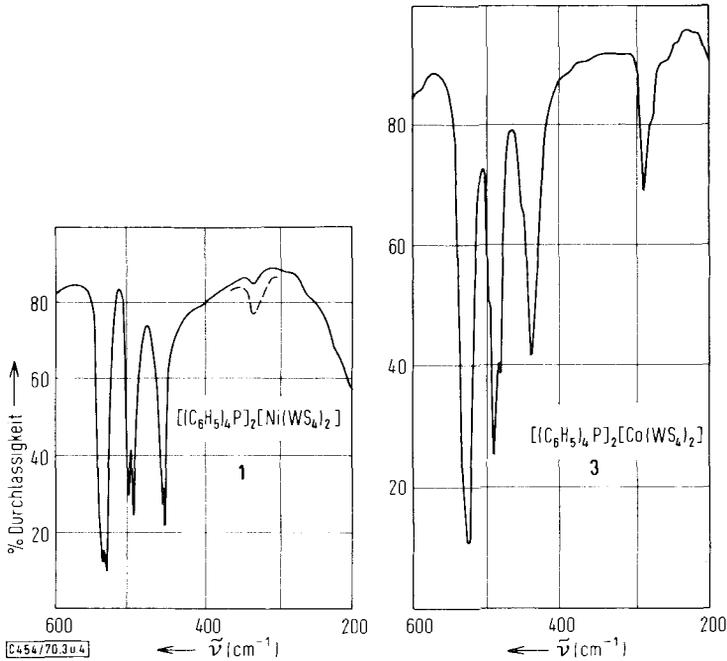
15) Die IR-Spektren wurden an CsJ-Preßlingen bzw. Nujol-Suspensionen mit einem Gerät Perkin-Elmer 225 aufgenommen. Wir danken Herrn Prof. Dr. *W. Lüttke*, Göttingen, für die Möglichkeit, an diesem Gerät zu messen.

16) *A. Müller und B. Krebs, J. molecular Spectroscopy* **24**, 180 (1967).

16a) Analog für $4\sqrt{1/2\Sigma\nu_i^2}$.

gungen sind der terminalen WS_2 -Gruppe zuzuordnen, da hier erwartungsgemäß der Doppelbindungsanteil vergrößert ist. Bei den Banden bei ca. 445/cm handelt es sich um $\nu(WS)$ -Schwingungen der Brücke. Einen eindeutigen Beweis für diese Zuordnung ergibt, daß in allen Fällen gilt

$$\sqrt{\frac{1}{4}(\nu_1^2 + 3\nu_2^2)} \quad (\text{WS}_4^{2-}) = \sqrt{\frac{1}{4}\sum \nu_i^2} \quad (\text{Komplex}) \quad 16a) \quad (\text{vgl. Tab. 2})$$



Abbild. 3 (links). IR-Spektrum von **1** zwischen 600 und 200/cm

Abbild. 4 (rechts). IR-Spektrum von **3** zwischen 600 und 200/cm

d. h. daß das gewogene Mittel der WS -Valenzschwingungen im freien WS_4^{2-} -Ion mit dem Mittel der $\nu(WS)$ -Schwingungen im Komplex übereinstimmt. Hieraus folgt auch, daß die Kopplung der $\nu_{br}(WS)$ - (br = Brücke) mit der $\nu(MS)$ -Schwingung gering ist. Eine grobe Abschätzung der Kraftkonstanten nach dem Zweimassenmodell ergibt

$$f(WS)_t = 3.9 \text{ mdyn/\AA}, N = 1.9$$

$$f(WS)_{br} = 3.2 \text{ mdyn/\AA}, N = 1.6$$

Im WS_4^{2-} -Ion ist $f_{WS} = 3.58 \text{ mdyn/\AA}$ ¹⁶⁾. Aus den nach *Siebert*¹⁷⁾ abgeschätzten Bindungsgraden N ist zu entnehmen, daß auch die Brücken der $W-S$ -Bindung noch erhebliche Doppelbindungsanteile enthalten.

Die $\nu(MS)$ -Schwingungen liegen in dem Erwartungsbereich, der bereits von uns für Diphenyldithiophosphinat-Komplexe angegeben worden ist¹⁸⁾.

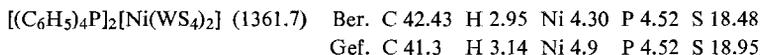
¹⁷⁾ H. Siebert, Z. anorg. allg. Chem. **275**, 225 (1954).

¹⁸⁾ A. Müller, V. V. K. Rao und G. Klinksiek, Chem. Ber., in Vorbereitung.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Sachbeihilfen. Dr. *Ehrenberger*, Farbwerke Hoechst AG, gilt unser Dank für seine Mithilfe bei analytischen Problemen.

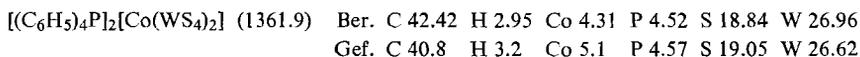
Beschreibung der Versuche

a) *Tetraphenylphosphonium-bis(tetrathio-wolframato)-niccolat(II)* (1): Eine Lösung von 2.37 g (10 mMol) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ in 50 ccm Wasser, die mit wenigen Tropfen *Essigsäure* (1:1) angesäuert ist, wird mit einer schwach essigsauren Lösung von 3.48 g (10 mMol) $(NH_4)_2WS_4$ in 100 ccm Wasser versetzt. Das Gemisch färbt sich tiefrot und auf Zusatz von 100 ccm einer 5proz. wäßrigen Lösung von *Tetraphenylphosphoniumchlorid* fällt tiefrotbraunes **1** aus, das abfiltriert, in Äthanol aufgeschlämmt und erneut abfiltriert wird. Es wird aus heißem Nitromethan umkristallisiert und im Stickstoffstrom getrocknet. Ausb. 45%.

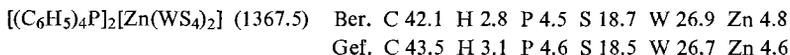


b) *Reaktion von Fe²⁺ mit WS₄²⁻*: Eine schwach essigsaure Lösung von 2.0 g $FeSO_4 \cdot 6H_2O$ (50 ccm) wird mit einer schwach essigsauren Lösung von 1.74 g (5 mMol) $(NH_4)_2WS_4$ in 100 ccm Wasser versetzt. Das Gemisch färbt sich orangerot und auf Zusatz von 50 ccm 5proz. *Tetraphenylphosphoniumchlorid*-Lösung fällt ein hell- bis olivgrüner Niederschlag (**2**), der mit Wasser, kaltem Äthanol und Äther gewaschen und im N₂-Strom getrocknet wird. — Das Produkt enthält neben C, H und P auch Fe, W und S. Es zersetzt sich jedoch schnell, was zu wechselnden Analysenwerten führt.

c) *Tetraphenylphosphonium-bis(tetrathio-wolframato)-cobaltat(II)* (3): Eine schwach essigsaure Lösung von 2.50 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ in 150 ccm Wasser wird mit 1.04 g (3 mMol) $(NH_4)_2WS_4$ in 100 ccm Wasser versetzt. Das Gemisch verfärbt sich nach rot und auf Zusatz von 50 ccm 5proz. *Tetraphenylphosphoniumchlorid*-Lösung fällt ein olivgrüner Niederschlag, der mit Wasser, kaltem Äthanol und Äther gewaschen und im N₂-Strom getrocknet wird. Ausb. 85%.



d) *Tetraphenylphosphonium-bis(tetrathio-wolframato)-zinkat(II)* (4): Eine Lösung von 0.14 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ in 20 ccm Wasser, die mit wenigen Tropfen verd. *Essigsäure* angesäuert ist, wird mit 0.4 g *Tetraphenylphosphoniumchlorid* in 20 ccm Wasser und anschließend mit einer frisch angesetzten Lösung von 0.5 g $(NH_4)_2WS_4$ in 20 ccm Wasser versetzt. Es entsteht sofort ein orangefarbener voluminöser Niederschlag, der abfiltriert und mit Äthanol sowie Äther gewaschen wird. Der Komplex wird i. Vak. über P₄O₁₀ getrocknet. Ausb. 90%.



e) *Analytisches*: C und H wurden mikroanalytisch durch Verbrennung bestimmt, Phosphor als Ammoniummolybdatphosphat. Wolfram wurde nach Fällung mit Cinchonin und anschließendem Verglühen als WO₃ ausgewogen, Schwefel als BaSO₄ bestimmt. Nickel und Kobalt wurden gravimetrisch mit Diacetyldioxim bzw. α-Nitroso-β-naphthol bestimmt, Eisen nach *Reinhardt-Zimmermann* und Zink komplexometrisch titriert.