

Achim Müller, V. V. Krishna Rao *) und Gustav Klinksiak

Übergangsmetallchalkogenverbindungen

Darstellung, Elektronen- und Schwingungsspektren von Diphenyl-dithiophosphinato-Komplexen

Aus dem Institut für Chemie der Universität Dortmund

(Eingegangen am 13. Januar 1971)

Darstellung und Eigenschaften der Chelatkomplexe des Diphenyldithiophosphinat-Ions $\text{Sn}(\text{dptpi})_2$, $\text{In}(\text{dptpi})_3$, $\text{As}(\text{dptpi})_3$, $\text{Sb}(\text{dptpi})_3$, $\text{Bi}(\text{dptpi})_3$, $\text{Co}(\text{dptpi})_3$, $\text{Rh}(\text{dptpi})_3$, $\text{Ir}(\text{dptpi})_3$, $\text{Pd}(\text{dptpi})_2$, $\text{Pt}(\text{dptpi})_2$ und $\text{Au}(\text{dptpi})_3$ werden beschrieben. Die ligandenfeld-theoretische Ausdeutung der Elektronenspektren verschiedener Komplexe ergibt, daß das Diphenyldithiophosphinat-Ion für die meisten Zentralatome (Ausnahme Ir^{III}) in der spektrochemischen Reihe zwischen dem Diäthylthiophosphat-Ion (dtp) und dem Chlorid-Ion steht. — Der nephelauxetische Effekt ist größer als im dtp. Die Metall-Schwefel-Valenzschwingung liegt in allen Verbindungen zwischen 270 und 329/cm.

Transition Metal Chalkogen Compounds

Preparation, Electronic and Vibrational Spectra of Diphenyldithiophosphinate Complexes

The preparation and properties of the chelate complexes of the diphenyldithiophosphinate ion $\text{Sn}(\text{dptpi})_2$, $\text{In}(\text{dptpi})_3$, $\text{As}(\text{dptpi})_3$, $\text{Sb}(\text{dptpi})_3$, $\text{Bi}(\text{dptpi})_3$, $\text{Co}(\text{dptpi})_3$, $\text{Rh}(\text{dptpi})_3$, $\text{Ir}(\text{dptpi})_3$, $\text{Pd}(\text{dptpi})_2$, $\text{Pt}(\text{dptpi})_2$ and $\text{Au}(\text{dptpi})_3$ are reported. From the electronic spectra of various compounds the diphenyldithiophosphinate ion can be placed in the spectrochemical series between the diethylthiophosphate ion (dtp) and the chloride ion. — The nephelauxetic effect is greater than in dtp. Metal-sulfur stretching vibrations for all compounds are found between 270 and 329/cm.

1. Einleitung

Während zahlreiche Untersuchungen über Dialkyldithiophosphato-Komplexe des Typs $[(\text{RO})_2\text{PS}_2]_n\text{M}$ durchgeführt worden sind (und zwar hauptsächlich über Diäthylthiophosphato-Komplexe)¹⁻⁴⁾, sind Angaben über analoge Phosphinato-Komplexe des Typs $[\text{R}_2\text{PS}_2]_n\text{M}$ (R = Arylrest) spärlich. Es ist jedoch bekannt, daß alle diese Liganden zweizählig koordinieren. Die Elektronenspektren von Komplexen mit dem Diäthylthiophosphat-Ion (dtp) als Liganden sind ausführlich von Jørgensen diskutiert

*) Stipendiat der Alexander v. Humboldt-Stiftung aus Srinagar (R. R. L.), Indien.

1) C. K. Jørgensen, Inorganic Complexes, Academic Press, London 1963.

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

3) C. K. Jørgensen, Inorg. chim. Acta, Rev. 2, 65 (1968).

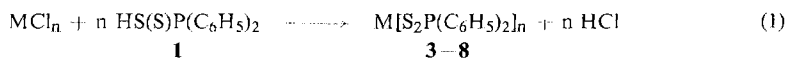
4) W. Kuchen und H. Hertel, Angew. Chem. 81, 127 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 89 (1969).

worden¹⁻³⁾. In der vorliegenden Arbeit wird über die Darstellung von Diphenyldithiophosphinato(dptpi)-Komplexen sowie die Auswertung der IR- und Elektronenspektren berichtet. Hierbei schien besonders interessant, inwieweit die Phenylgruppen einen Effekt auf die spektrochemischen und nephelauxetischen Eigenschaften des Liganden z. B. im Vergleich zum dtp haben.

Weiterhin wird die Metall-Schwefel-Valenzschwingung in diesen Komplexen untersucht, da über ihre Lage bisher wenig bekannt ist und auch widersprüchliche Angaben in der Literatur vorliegen⁵⁾.

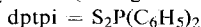
2. Darstellung und Eigenschaften

Die Darstellung der Diphenyldithiophosphinato-Komplexe erfolgt im wesentlichen durch Umsetzung von Metallchloriden mit Diphenyldithiophosphinsäure (**1**) oder deren Natriumsalz **2** (vgl. auch l. c.⁶⁾). Die Umsetzung der Metallchloride mit **1** verläuft gemäß der Gleichung (1).

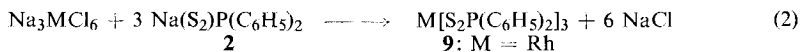


Die Reaktion verläuft glatt, wenn die Metallchloride in Äthanol löslich sind. Da die Komplexe nicht löslich sind, ist ihre Isolierung im vorliegenden Fall sehr einfach. Nach dieser Methode wurden die Verbindungen **3-8** dargestellt. Ähnlich läßt sich auch der Komplex **8** von Pt^{II} aus H₂PtCl₆ und **1** in Äthanol darstellen. Hier ist jedoch längeres Kochen unter Rückfluß erforderlich. Pt^{IV} wird dabei reduziert.

- | | | |
|----------|------------------------|---|
| 3 | Sn(dptpi) ₂ | (Hellgelbes Pulver, lösl. in CHCl ₃) |
| 4 | Pd(dptpi) ₂ | (Orangerote Kristalle, lösl. in CHCl ₃ ⁷⁾) |
| 5 | In(dptpi) ₃ | (Farblose Kristalle, lösl. in CHCl ₃) |
| 6 | As(dptpi) ₃ | (Farblose Kristalle, lösl. in Benzol und CHCl ₃) |
| 7 | Sb(dptpi) ₃ | (Blaßgelbe Kristalle, lösl. in Benzol und CHCl ₃) |
| 8 | Pt(dptpi) ₂ | (Orangerote Kristalle, lösl. in Benzol und CHCl ₃) |



Die Rh^{III}- und Ir^{III}-Komplexe waren nach Gleichung (2) in Wasser als Reaktionsmedium erhältlich.



M = Rh, Ir

10: M = Ir

Die Reaktion verläuft langsam. Das Reaktionsgemisch muß einige Stunden unter Rückfluß erhitzt werden. Die Verbindungen Rh(dptpi)₃ (**9**) (dunkelrote Kristalle, lösl. in Chloroform) und Ir(dptpi)₃ (**10**) (rote Kristalle, lösl. in Chloroform) lassen sich anschließend mit Chloroform extrahieren.

Interessant ist die Reaktion von HAuCl₄ mit **1**. Während bei entsprechenden früheren Versuchen mit Diaryldithiophosphinaten Reduktion von Au^{III} eintrat⁹⁾,

⁵⁾ K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2nd ed., J. Wiley, New York 1970.

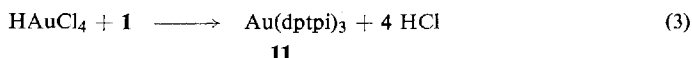
⁶⁾ V. V. Krishna Rao und A. Müller, *Z. Chem.* **10**, 197 (1970).

⁷⁾ Diese Verbindung wurde, nachdem die Darstellung bereits von uns in einer Kurzmitteilung⁶⁾ beschrieben worden war, auch von Stephenson et al. publiziert⁸⁾.

⁸⁾ T. A. Stephenson und B. D. Faithful, *J. chem. Soc. [London] A* **1970**, 1504.

⁹⁾ W. Kuchen und H. Mayatepek, *Chem. Ber.* **101**, 3454 (1968).

isolierten wir jetzt beim Zusammengeben stöchiometrischer Mengen von HAuCl_4 und **1** den Au^{III} -Komplex nach Gl. (3):



11 (gelb-weißes Pulver, lösl. in Chloroform) fällt sofort beim Zusammengeben alkoholischer Lösungen von HAuCl_4 und **1** aus.

Komplexe von Tl^{I} , Bi^{III} und Co^{III} lassen sich einfach aus Salzen der aufgeführten Metalle und **2** in wäßriger Lösung darstellen. Die Komplexe **12–14** fallen hierbei als schwerlösliche Niederschläge aus.

12 Tl(dptpi) (Farbl. Kristalle, lösl. in Benzol und Chloroform) (vgl. auch l. c. 6, 9, 10)

13 Bi(dptpi)_3 (Gelbes Pulver, lösl. in Benzol und Äthanol)

14 Co(dptpi)_3 (Dunkelbraune Kristalle, lösl. mit weinroter Farbe in Chloroform, etwas lösl. in Äthanol)

Alle Komplexe sind nur in organischen Lösungsmitteln mäßig löslich, wie z. B. Chloroform. Daher lassen sich die Molekulargewichte nur mit großer Fehlerbreite messen. Die Ergebnisse zeigen jedoch, daß **6** und **12** wahrscheinlich auch in sehr verdünnten Lösungen assoziiert sind. Alle anderen dargestellten Komplexe sollten im wesentlichen in Lösung monomer vorliegen.

3. Elektronenspektren und magnetische Messungen

Die Elektronenspektren¹¹⁾ von **9**, **10** und **14** gehen aus Tab. 1 und den Abbild. 1 und 2 hervor. Alle drei Komplexe sind diamagnetisch¹²⁾. Die Elektronenkonfiguration der Zentralatome ist also d^6 (low spin-Fall). Die Elektronenspektren lassen sich einem oktaedrischen Chromophor MS_6 zuordnen.

Tab. 1. Elektronenspektren von **9**, **10** und **14** sowie Kristallfeldparameter Δ , *Racah*-Parameter B' (Angaben in cm^{-1}) und nephelauxetischer Parameter β (in Klammern Extinktionskoeffizient in $l \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

	Co(dptpi)_3 (14)	Rh(dptpi)_3 (9)	Ir(dptpi)_3 (10)
${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}?$			19 600 (2.4 · 10 ²)
${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}$	13 000 (6 · 10 ²)	20 000 (10 ³)	24 100 (1.3 · 10 ³)
${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{2g}$	18 200	23 100 (9 · 10 ²)	26 400 (1.5 · 10 ³)
C. T.	22 200 (9.3 · 10 ³)	28 400 (1.4 · 10 ⁴)	33 600 (1.4 · 10 ⁴)
C. T.	27 700 (2 · 10 ⁴)	35 600 (2 · 10 ⁴)	39 100 (Sch)
Δ	13 700	20 700	24 600
B' (Komplex)	370	200	145
$\beta = B'/B$	0.34	0.28	0.22

¹⁰⁾ F. Bonati, S. Cenini und R. Ugo, Rend. Ist. lombardo Sci. Lettere, Cl. Sci. mat. natur. A **99**, 111, 825 (1965).

¹¹⁾ Die Spektren wurden an Lösungen in Chloroform mit einem Beckman DK 2-Gerät aufgenommen.

¹²⁾ Die magnetischen Messungen wurden mit einer selbstgebauten Gouyschen Waage ausgeführt.

Aus den Energiematrizen von *Tanabe* und *Sugano*¹³⁾ erhält man für die ersten spinerlaubten und spinverbotenen Übergänge folgende Energiegleichungen:

$$E(^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}) = \Delta - C + 86 B^2/\Delta \quad (4)$$

$$E(^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}) = \Delta + 16 B - C + 2 B^2/\Delta \quad (5)$$

$$E(^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{1g}) = \Delta - 3 C + 50 B^2/\Delta \quad (6)$$

$$E(^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{2g}) = \Delta + 8 B - 3 C + 14 B^2/\Delta \quad (7)$$

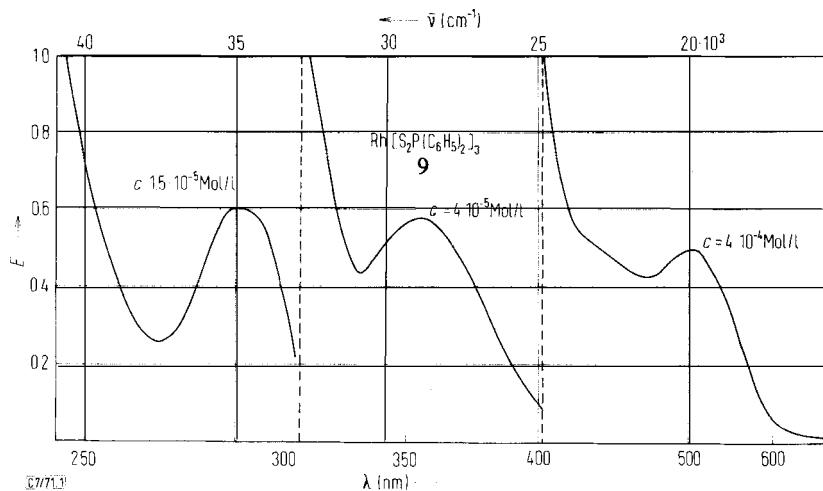
und mit der üblichen Annahme für die *Racah*-Parameter

$$C = 4 B \quad (8)$$

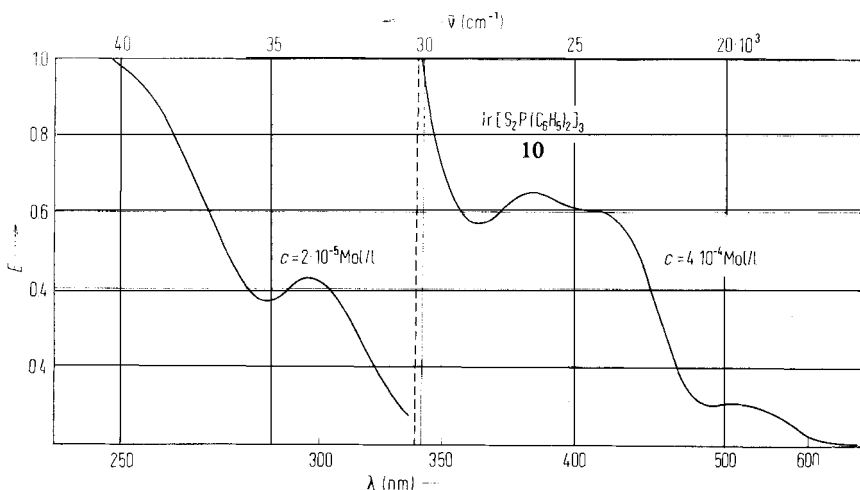
für die ersten spinerlaubten Übergänge

$$\nu_1(^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}) = \Delta - 4 B + 86 B^2/\Delta \quad (9)$$

$$\nu_2(^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}) = \Delta + 12 B + 2 B^2/\Delta \quad (10)$$



Abbild. 1. Elektronenspektrum von 9



Abbild. 2. Elektronenspektrum von 10

13) Y. Tanabe und S. Sugano, J. physic. Soc. Japan 9, 753 (1954).

Da wir im Falle der Komplexe **9** und **14** nur die beiden spinerlaubten Übergänge ermitteln konnten, haben wir in allen Fällen zur Rechnung die Gleichungen (9) und (10) zugrundegelegt. Die berechneten Kristallfeldparameter Δ , *Racah*-Parameter B' und nephelauxetische Parameter β gehen aus Tab. 1 hervor.

Es sei hier darauf hingewiesen, daß im Falle von **10** ebenfalls ein spinverbotener Übergang ermittelt wurde. Hiermit wäre die Zusatzannahme (8) nicht notwendig. Die Rechnung ergibt in diesem Falle allerdings einen außerordentlich großen Quotienten $C/B^{14)}$.

Aus Tab. 2 ist ersichtlich, daß der Ligand dtpi für Co^{III} und Rh^{III} zwischen dem Diäthylthiophosphat-Ion (dtp) und dem Chlorid-Ion in der spektrochemischen Reihe steht. Das gleiche gilt auch für V^{III} -Komplexe.

Tab. 2. Kristallfeldparameter für oktaedrische Komplexe (V^{III} , Co^{III} , Rh^{III} , Ir^{III}) bzw. Δ_1 für quadratisch planare Komplexe (Pd^{II} , Pt^{II}) mit den angegebenen Liganden (Angaben in cm^{-1} ; die Werte sind, soweit nicht anders angegeben, dem Buch von *Lever*¹⁵⁾ entnommen)

	NH_3	F^-	dtp	dtpi	Cl^-
V^{III}	—	16 100	14 000 ¹⁶⁾	13 200 ¹⁹⁾	12 000
Co^{III}	22 870	—	14 200 ¹⁷⁾	13 700 (14)	—
Rh^{III}	34 000	23 300	21 900 ¹⁷⁾	20 700 (9)	20 400
Ir^{III}	41 200	—	26 700 ¹⁷⁾	24 600 (10)	25 000
Pd^{II}	—	—	23 900 ¹⁸⁾	22 100 (4)	19 150 ²⁰⁾
Pt^{II}	—	—	25 900 ¹⁸⁾	24 700 (8)	23 450 ²⁰⁾

Aus Tab. 3 sind die entsprechenden Angaben für die nephelauxetische Reihe ersichtlich. Der nephelauxetische Effekt des Diphenylthiophosphinat-Ions ist noch größer als der von dtp. Somit gehört dtpi zu den Liganden mit größtem nephelauxetischem Effekt. Entscheidend scheinen hier im Gegensatz zum dtp die Phenylgruppen zu sein, die eine weitestgehende Delokalisierung von d-Elektronen ermöglichen.

Tab. 3. Nephelauxetischer Parameter β für oktaedrische Komplexe (Lit. wie in Tab. 2)

	F^-	NH_3	Cl^-	dtp	dtpi
V^{III}	0.73	—	0.62	0.49	0.46
Co^{III}	—	0.53	—	0.36	0.34 (14)
Rh^{III}	0.64	0.60	0.49	0.29	0.28 (9)
Ir^{III}	—	0.71	0.46	0.24	0.22 (10)

¹⁴⁾ Diese Unstimmigkeiten sind bekannt, konnten bisher aber noch nicht theoretisch erklärt werden (Privatmitteil. von *C. K. Jørgensen* an *A. Müller*).

¹⁵⁾ *A. B. P. Lever*, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier Publ. Co, Amsterdam-London-New York 1968.

¹⁶⁾ *C. Furlani, P. Porta, A. Sgamellotti* und *A. A. G. Tomlinson*, *Chem. Commun.* **1969**, 1046.

¹⁷⁾ *C. K. Jørgensen*, *Acta chem. scand.* **16**, 2017 (1962).

¹⁸⁾ *B. G. Werden, E. Billig* und *H. B. Gray*, *Inorg. Chem.* **5**, 78 (1966).

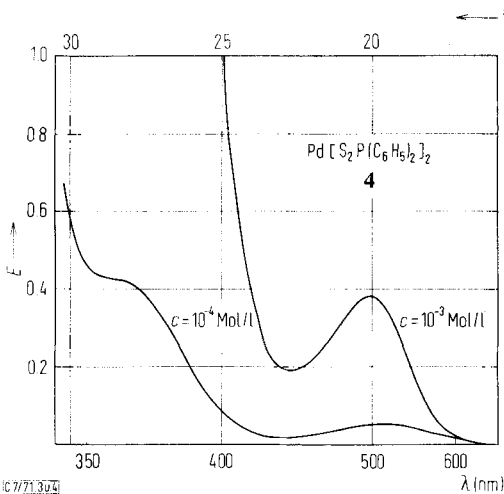
¹⁹⁾ *A. Müller, V. V. Krishna Rao* und *E. Diemann*, *Chem. Ber.* **104**, 461 (1971).

²⁰⁾ *H. B. Gray* und *C. J. Ballhausen*, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 260 (1963).

Die Elektronenspektren der Komplexe **4** und **8** sind aus Tab. 4 sowie aus den Abbild. 3 und 4 ersichtlich. Beide Komplexe sind diamagnetisch und besitzen d^8 -Konfiguration des Zentralatoms. Hieraus und aus den Spektren folgt eine ebene planare Anordnung des MS_4 -Chromophors (Pseudo- D_{4h} -Symmetrie).

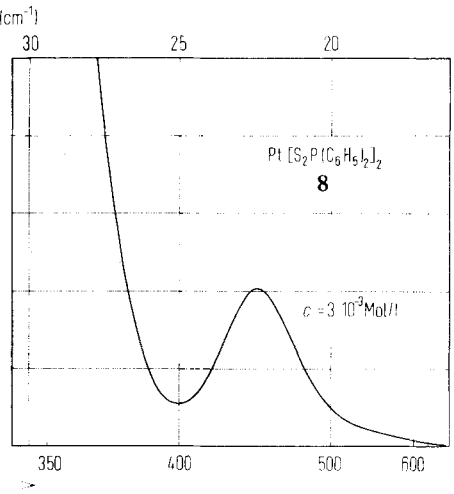
Tab. 4. Elektronenspektren von **4** und **8** sowie Kristallfeldparameter Δ_1 (in cm^{-1}) (in Klammern Extinktionskoeffizient ϵ in $l \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

	Pd(dptpi) ₂ (4)	Pt(dptpi) ₂ (8)
$^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$	20 000 ($3.3 \cdot 10^2$)	22 600 ($1.2 \cdot 10^2$)
C. T.	27 800 (Sch)	33 900 ($3 \cdot 10^4$)
C. T.	32 000 ($2 \cdot 10^4$)	
Δ_1	22 100	24 700



© 1971, 302

Abbild. 3. Elektronenspektrum von **4**



Abbild. 4. Elektronenspektrum von **8**

In beiden Fällen konnte nur ein $d \rightarrow d$ -Übergang beobachtet werden. Die Energiegleichungen für die drei längstwelligen Übergänge lauten²⁰⁾

$$E(^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}) = \nu_1 = \Delta_1 - 35 F_4 \quad (11)$$

$$E(^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}) = \nu_2 = \Delta_1 + \Delta_2 - 4 F_2 - 15 F_4 \quad (12)$$

$$E(^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g) = \nu_3 = \Delta_1 + \Delta_2 - \Delta_3 - 3 F_2 - 20 F_4 \quad (13)$$

Mit der Annahme (vgl. l. c.¹⁸⁾)

$$F_2 = 10 F_4 = 600/cm \quad (14)$$

und (11) läßt sich der Parameter Δ_1 berechnen. Δ_1 ist der Energieunterschied zwischen den Orbitalen d_{xy} und $d_{x^2-y^2}$. Δ_1 kann man hier also als ein Maß für die Kristallfeldstärke auffassen. Aus Tab. 2 gehen die berechneten Werte hervor. Es ergibt sich auch hier, daß dptpi zwischen dtp und Cl^- in der spektrochemischen Reihe steht.

Die Elektronenspektren der Komplexe der Hauptgruppenelemente gehen aus Tab. 5 hervor. Die Interpretation der Banden ist hier schwierig. Von dem Goldkomplex war kein $d \rightarrow d$ -Übergang zu ermitteln.

Tab. 5. Elektronenspektren von 3, 5, 7 und 13

	ν_{\max} (in cm^{-1})	ϵ (in $l \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
Sb(dtpi) ₃ (7)	27 400 (Sch)	
Bi(dtpi) ₃ (13)	23 500	$3.4 \cdot 10^3$
	29 100	$1.7 \cdot 10^4$
	31 400 (Sch)	
In(dtpi) ₃ (5)	32 900	$4.7 \cdot 10^3$
	39 200	$2.0 \cdot 10^4$
Sn(dtpi) ₂ (3)	30 900 (Sch)	

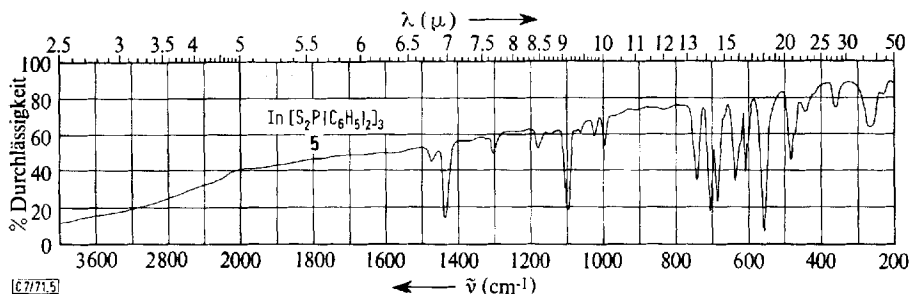
Die optische Elektronegativität des Liganden ist etwas kleiner als vom dtp. Aus den ersten charge transfer-Banden von 14, 9 und 10 ergibt sich ein Mittelwert von $\chi_{\text{opt}} = 2.6$ (vgl. Tab. 6).

Tab. 6. Optische Elektronegativität und erste charge transfer-Bande (C. T.) (in cm^{-1})

	χ_{opt}	1. C. T.
Co(dtp) ₃	2.7 ₄	24 600 ¹⁷⁾
Co(dtpi) ₃ (14)	2.6 ₇	22 200
Rh(dtp) ₃	2.6 ₆	31 200 ¹⁷⁾
Rh(dtpi) ₃ (9)	2.6 ₀	28 400
Ir(dtp) ₃	2.6 ₉	37 400 ¹⁷⁾
Ir(dtpi) ₃ (10)	2.6 ₃	33 600

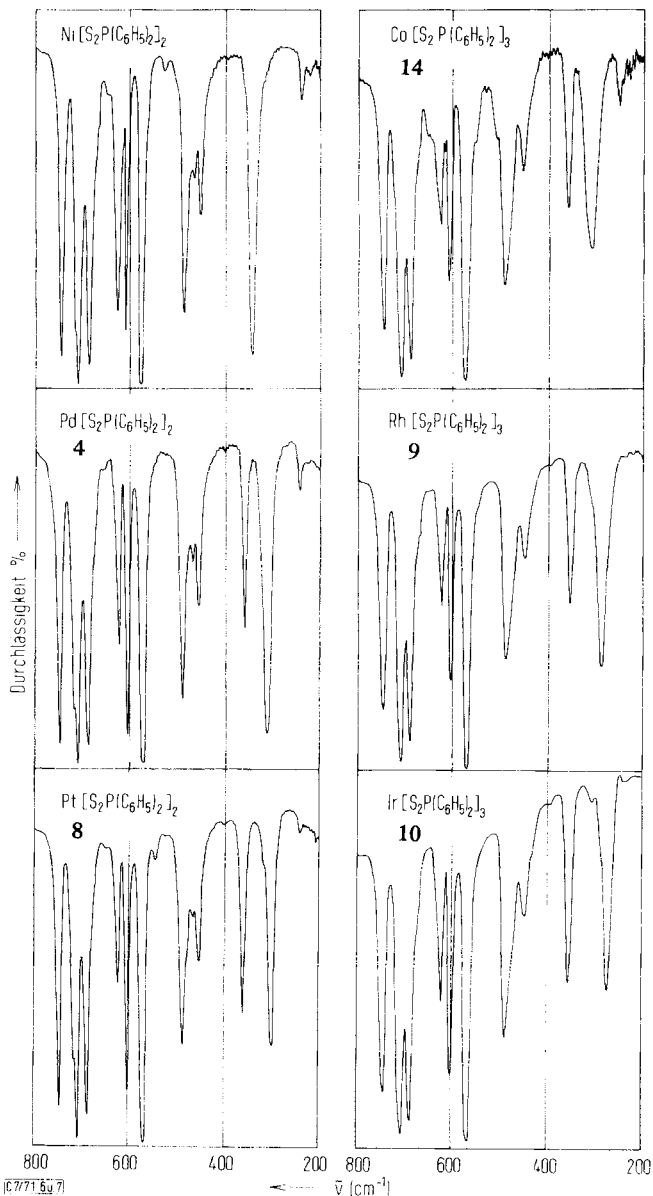
4. IR-Spektren

Für die Ausdeutung der Schwingungsspektren sind lediglich zwei Frequenzbereiche interessant. Zwischen 700 und 400/cm sollte die $\nu(\text{PS})$ -Schwingung liegen. Den Metall-Schwefel-Valenzschwingungen müßte dagegen ein Erwartungsbereich zwischen 400 und 200/cm zugeordnet werden. Da die restlichen Banden praktisch unverändert und unabhängig vom Zentralatom in allen Spektren auftreten, sollen sie hier nicht aufgeführt werden. Ein typisches Gesamtspektrum gibt Abbild. 5 wieder.



Abbild. 5. IR-Spektrum von 5 im Bereich 4000–200/cm

Die Absorptionsbanden zwischen 700 und 400/cm gehen aus Tab. 7 sowie für einige Verbindungen aus den Abbild. 6 und 7 hervor. *Kuchen* und *Hertel*⁴⁾ geben für die $\nu_{as}(PS)$ - und $\nu_s(PS)$ -Schwingungen in Diäthylthiophosphinat-Komplexen einen Erwartungsbereich von 456–591 bzw. 476–497/cm an.



Abbild. 6. IR-Spektren von Ni(dptpi)₂, 4 und 8 im Bereich 800–200/cm

Abbild. 7. IR-Spektren von 14, 9 und 10 im Bereich 800–200/cm

Tab. 7. Hauptabsorptionsbanden im IR-Spektrum²¹⁾ im Bereich zwischen 700 und 450/cm

	ν_1	ν_2 $\nu_{as}(PS)$	ν_3	ν_4 $\nu_s(PS)$	ν_5	$1/2(\nu_2 + \nu_4)$
dtpiH (1)	689	650	612	530 ^{24a)}	482	590
Na(dtpi) (2)		648	615	565	490	606
In(dtpi) ₃ (5)	687	638/626	610	558	486	607
Tl(dtpi) (12)	699	642/631	619	555	484	609
Sn(dtpi) ₂ (3)	686	643/624	605	554/528	485	586
As(dtpi) ₃ (6)	685	645/640	613	562	485	591
Sb(dtpi) ₃ (7)	685	636/629	611	542/523	483	581
Bi(dtpi) ₃ (13)	688	626	602	551	485	589
Ni(dtpi) ₂ ²⁸⁾	686	622	619	574	485	598
Pd(dtpi) ₂ (4)	684	619	601	568	485	593
Pt(dtpi) ₂ (8)	685	619	601	567	485	593
Co(dtpi) ₃ (14)	686	622	604	572	485	597
Rh(dtpi) ₃ (9)	687	621	601	578	486	599
Ir(dtpi) ₃ (10)	689	621	601	566	486	589
Au(dtpi) ₃ (11)	682	630	602	536	489	583
Bereich	684 -690	619 -650	601 -619	523 -578	482 -490	581 -609

Corbridge²²⁾ gibt entsprechend früheren Untersuchungen von Rockett²³⁾, Bolotova²⁴⁾ sowie Zimina²⁵⁾ folgende charakteristische Bereiche für eine PS₂-Gruppe an: 702—625 und 583—410/cm. Detailliertere Angaben mögen der Tab. 8 entnommen werden.

Die Angaben in Tab. 8 schwanken relativ stark. Möglicherweise sind hierfür zum Teil Kopplungseinflüsse verantwortlich, da die Lage der PS-Valenzschwingungen auch von der Art der anderen Substituenten am Phosphoratom abhängen sollte. Es ist jedoch anzunehmen, daß nicht alle Literaturangaben richtig sind.

Aus Tab. 7 geht hervor, daß ν_2 und ν_4 am meisten vom Zentralatom abhängen und damit wahrscheinlich $\nu_{as}(PS)$ und $\nu_s(PS)$ zuzuordnen sind. Diese Zuordnung stimmt mit der von Adams und Cornell überein²⁹⁾. Vernünftig ist ebenfalls, daß $1/2(\nu_2 + \nu_4)$ etwa gleich den entsprechend gemittelten Frequenzen in der Säure ist, nämlich

²¹⁾ Die Spektren wurden mit einem IR-Spektrographen Perkin-Elmer 225 vermessen. Wir danken Herrn Prof. Dr. W. Lüttke, Göttingen, für die Möglichkeit, an diesem Gerät zu messen.

²²⁾ D. E. C. Corbridge, Topics in Phosphorus Chemistry 6, 235 (1969).

²³⁾ J. Rockett, Appl. Spectry 16, 39 (1962).

²⁴⁾ G. I. Bolotova, G. G. Kotova, K. I. Zimina und V. I. Isagulyants, Zhur. Prikl. Khim. 38, 1580 (1965) (zitiert in l. c.²²⁾).

^{24a)} Die Zuordnung wurde durch Verschiebung der Bande in der deuterierten Säure gesichert.

²⁵⁾ K. I. Zimina, G. G. Kotova, P. I. Sanin, V. V. Sher und G. N. Kuzmina, Naftekhimia 5, 629 (1965) (zitiert in l. c.²²⁾), C. A. 64, 162 (1966).

²⁶⁾ L. C. Thomas und R. A. Chittenden, Spectrochim. Acta 26 A, 781 (1970).

²⁷⁾ G. E. Coates und R. N. Mukherjee, J. chem. Soc. [London] 1964, 1295.

²⁸⁾ Zur Darstellung vgl. R. N. Mukherjee, V. V. Krishna Rao und J. Gupta, Indian J. Chem. 4, 209 (1966).

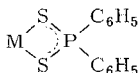
²⁹⁾ D. M. Adams und J. B. Cornell, J. chem. Soc. [London] A 1968, 1299.

Tab. 8. Absorptionsbereiche für PS-Valenzschwingungen von Dithiophosphato- und Dithiophosphinato-Komplexen (in cm^{-1})

<i>Rockett</i> ²³⁾ (Zn, Cu, Ni, Cd) ^{a)}	635—657	510—556
<i>Bolotova</i> ^{24)b)}	670—706	541—573
<i>Zimina</i> ²⁵⁾ (Zn, Pb, Ni) ^{a)}	625—665	530—560
<i>Thomas et al.</i> ^{26)c)}	585—606	493—505
<i>Thomas et al.</i> ^{26)d)}	640—702	532—575
<i>Coates et al.</i> ^{27, 26)e)}	588—606	493—505
<i>Kuchen et al.</i> ^{4)f)}	556—591	476—497
<i>Adams et al.</i> ^{29)a)}	620—662	530—570
Diese Arbeit	619—648	524—578

a) Dialkyldithiophosphate. b) Verschiedene K-Salze. c) Dimethyldithiophosphinate. d) Dithiophosphate.
e) Verschiedene kompliziertere Dithiophosphinate. f) Diäthylidithiophosphinate.

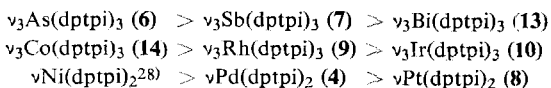
$1/2(650 + 530)/\text{cm} = 590/\text{cm}$. Hiermit ist auch eindeutig der Beweis erbracht, daß in allen Komplexen die Chelatgruppierung⁴⁾



vorliegt.

Interessant ist weiterhin die Lage der Metall-Schwefel-Valenzschwingung, da diese in etwa Aussagen über die Natur der Metall-Schwefel-Bindung zuläßt. Aus einem Vergleich aller Spektren läßt sich diese Schwingung eindeutig zuordnen (vgl. Abbild. 6 und 7). Zwischen 400 und 200/cm treten praktisch folgende Absorptionsbanden auf, die sich in den verschiedenen Komplexen nur wenig unterscheiden: mittlere bis starke bei ca. 450/cm (st) und ca. 350/cm sowie vereinzelt sehr schwache etwas oberhalb 200/cm. In allen Komplexen findet man weiterhin zusätzliche Banden zwischen 251 und 345/cm, die hiermit auf Grund ihrer großen Schwankungsbreite eindeutig den Metall-Schwefel-Schwingungen zuzuordnen sind (vgl. Tab. 9).

Die $\nu(\text{MS})$ -Frequenz variiert also in den untersuchten Komplexen zwischen 251 und 345/cm und ist von mittlerer bis starker Intensität. Während unsere Ergebnisse mit denen von *Adams* und *Cornell*²⁹⁾ übereinstimmen, konnten die Angaben anderer Autoren, die für $\nu(\text{MS})$ in ähnlichen Komplexen einen weitaus höheren Bereich angeben, nicht bestätigt werden⁵⁾. Die Intensität der Banden ist erwartungsgemäß bei Komplexen mit dreiwertigen Zentralatomen größer als bei denjenigen mit zweiwertigen. Bei dem Tl-Komplex (**12**) war die Ermittlung schwierig. Bei den Komplexen des Typs $\text{M}(\text{dtpi})_3$ handelt es sich jeweils bei angenommener Pseudo- O_h -Symmetrie um $\nu_3(\text{F}_{1u})$. Der Gang der Frequenzen ist vernünftig, z. B.:



Während bei Komplexen des Typs $\text{M}(\text{dtpi})_3$ bei exakter O_h -Symmetrie die weitere $\nu(\text{MS})$ -Valenzschwingung, nämlich $\nu_1(\text{A}_{1g})$, im IR verboten ist, sind wahrscheinlich bei den restlichen Komplexen die weiteren $\nu(\text{MS})$ -Absorptionsbanden wegen zu geringer Intensität nicht eindeutig festzustellen.

Eine Abschätzung der Metall-Schwefel-Valenzkraftkonstanten nach dem Zweimassenmodell im Fall der Komplexe des Typs $M(\text{dptpi})_3$ ergibt Werte in der Größenordnung $1 \text{ mdyn}/\text{Å}$ (vgl. Tab. 9). Hieraus geht hervor, daß relativ schwache kovalente Bindungen im Vergleich zu den Thioanionen, z. B. MoS_4^{2-} , MoOS_3^{2-} , WS_4^{3-} ³⁰⁾, vorliegen müßten. Hierfür sprechen auch die im Vergleich zu den Thioanionen relativ niedrigen Metall-Schwefel-Valenzschwingungen³¹⁾. Die MS-Bindungsgrade würden in der Definition nach *Siebert* kleiner sein als 1 ³²⁾.

Tab. 9. Metall-Schwefel-Valenzschwingung $\nu(\text{MS})$ in cm^{-1} sowie die nach dem Zweimassenmodell abgeschätzten Valenzkraftkonstanten f_{MS} in $\text{mdyn}/\text{Å}$

	$\nu(\text{MS})$	f_{MS}
$\text{In}(\text{dptpi})_3$ (5)	269	(1.07)
$\text{As}(\text{dptpi})_3$ (6)	329	(1.43)
$\text{Sb}(\text{dptpi})_3$ (7)	253	(0.96)
$\text{Bi}(\text{dptpi})_3$ (13)	251	(1.03)
$\text{Co}(\text{dptpi})_3$ (14)	301	(1.11)
$\text{Rh}(\text{dptpi})_3$ (9)	281	(1.34)
$\text{Ir}(\text{dptpi})_3$ (10)	270	(1.18)
$\text{Ni}(\text{dptpi})_2$ 28)	345	
$\text{Pd}(\text{dptpi})_2$ (4)	307	
$\text{Pt}(\text{dptpi})_2$ (8)	296	
$\text{Sn}(\text{dptpi})_2$ (3)	253	
$\text{Tl}(\text{dptpi})$ (12)	233	

Wir danken Herrn Dr. *Ehrenberger*, *Farbwerke Hoechst AG*, für die Mithilfe bei Analysenproblemen. Weiterhin gilt unser Dank dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Hilfe. Der Fa. *Degussa*, Hanau, danken wir für die leihweise Überlassung von Edelmetallen. V. V. K. R. dankt der *Alexander von Humboldt-Stiftung* für die Gewährung eines Stipendiums.

Beschreibung der Versuche

a) *Diphenyldithiophosphinsäure* (1) wurde nach l. c.³³⁾ durch Umsetzung von P_4S_{10} mit *Benzol* in Gegenwart von wasserfreiem AlCl_3 dargestellt. Die Reinheit von 1 wurde durch Übereinstimmung der physikalischen Eigenschaften mit Literaturangaben³³⁾ bestätigt.

b) *Natriumdiphenyldithiophosphinat* (2) bereiteten wir nach l. c.³⁰⁾: 1 wird in Äthanol mit einem Überschuß von NaHCO_3 ca. 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Danach wird vom überschüss. NaHCO_3 abfiltriert, das Filtrat zur Trockne eingedampft, wobei 2 als farblosler Festkörper zurückbleibt.

c) *Bis(diphenyldithiophosphinato)-zinn(II)* (3): 0.4 g SnCl_2 in 50 ccm Äthanol und 1.05 g 1 in 50 ccm Äthanol werden unter Rühren zusammengegeben. 3 fällt als hellgelber feinkristalliner Festkörper aus, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und i. Vak. über P_4O_{10} getrocknet wird. Ausb. 80%.

$\text{Sn}[\text{S}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ (617.3) Ber. C 46.69 H 3.26 P 10.03 S 20.77

Gef. C 47.1 H 3.4 P 10.0 S 21.2

Mol.-Gew. ~ 691 (dampfdruckosmometr. in Benzol, $c = 0.018 \text{ m}$)

³⁰⁾ Vgl. z. B. A. Müller, E. Diemann und U. Heidborn, Z. anorg. allg. Chem. **371**, 136 (1970).

³¹⁾ A. Müller, Chimia [Aarau] **24**, 346 (1970).

³²⁾ H. Siebert, Z. anorg. allg. Chem. **275**, 225 (1954).

³³⁾ W. A. Higgins, P. W. Vogel und W. G. Craig, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1864 (1955).

d) *Bis(diphenyldithiophosphinato)-palladium(II)* (**4**): 0.26 g $PdCl_2$ und 0.75 g **1** werden in 80 ccm Äthanol unter Rückfluß erhitzt. **4** fällt langsam als orangeroter Festkörper aus, der mit Hilfe eines Glasfiliertiegels G4 abfiltriert und mit Äthanol gewaschen wird. Das Produkt wird aus Chloroform/Äthanol umgefällt und i. Vak. über P_4O_{10} getrocknet. Ausb. 60%.

$Pd[S_2P(C_6H_5)_2]_2$ (604.9) Ber. C 47.64 H 3.33 P 10.24 Pd 17.59

Gef. C 48.0 H 3.54 P 8.4 Pd 17.6

Mol.-Gew. ~ 611 (dampfdruckosmometr. in $CHCl_3$, $c = 0.0074 m$)

e) *Tris(diphenyldithiophosphinato)-indium(III)* (**5**): 0.44 g $InCl_3$ in 50 ccm Äthanol und 1.36 g **1** in 50 ccm Äthanol werden unter Rühren zusammengegeben. **5** fällt als farblos feinkristalliner Festkörper aus. Zum Umkristallisieren löst man in möglichst wenig Chloroform und gibt dann solange Äthanol zu, bis die ersten Kristalle sichtbar werden. Läßt man die Lösung jetzt einige Stdn. stehen, so setzt sich die Kristallisation weiter fort, und man erhält gut ausgebildete Nadeln. Getrocknet wird i. Vak. über P_4O_{10} . Ausb. 90%.

$In[S_2P(C_6H_5)_2]_3$ (862.8) Ber. C 50.12 H 3.50 P 10.77 S 20.30

Gef. C 49.5 H 3.4 P 10.2 S 23.5

Mol.-Gew. ~ 834 (dampfdruckosmometr. in Benzol, $c = 0.0048 m$)

f) *Tris(diphenyldithiophosphinato)-arsen(III)* (**6**): Darstellung und Umkristallisation wie bei **5**. Man gibt 0.4 g $AsCl_3$ in 50 ccm Äthanol und 1.66 g **1** in 50 ccm Äthanol zusammen. Ausb. 85% farblos feinkristalliner Festkörper.

$As[S_2P(C_6H_5)_2]_3$ (821.9) Ber. C 52.60 H 3.68 P 11.30 S 23.40

Gef. C 52.3 H 3.7 P 11.3 S 23.0

Mol.-Gew. ~ 962 (dampfdruckosmometr. in Benzol, $c = 0.013 m$)

g) *Tris(diphenyldithiophosphinato)-antimon(III)* (**7**): Darstellung und Umkristallisation wie bei **5**. Man gibt 0.46 g $SbCl_3$ in 50 ccm Äthanol und 1.52 g **1** in 50 ccm Äthanol zusammen. **7** fällt als hellgelber feinkristalliner Festkörper aus. Ausb. 85%.

$Sb[S_2P(C_6H_5)_2]_3$ (868.7) Ber. C 49.72 H 3.48 P 10.68 S 22.12 Sb 13.99

Gef. C 49.4 H 3.5 P 10.6 S 22.0 Sb 13.8

Mol.-Gew. ~ 902 (dampfdruckosmometr. in Benzol, $c = 0.0017 m$)

h) *Bis(diphenyldithiophosphinato)-platin(II)* (**8**): 0.41 g H_2PtCl_6 und 1.0 g **1** werden in 100 ccm Äthanol ca. 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. **8** fällt als orangeroter feinkristalliner Niederschlag, der wie unter d) gereinigt und getrocknet wird. Ausb. 60%.

$Pt[S_2P(C_6H_5)_2]_2$ (693.7) Ber. C 41.55 H 2.91 Pt 28.12

Gef. C 40.8 H 2.66 Pt 28.7

Mol.-Gew. ~ 683 (dampfdruckosmometr. in $CHCl_3$, $c = 0.005 m$)

i) *Tris(diphenyldithiophosphinato)-rhodium(III)* (**9**): 0.40 g $Na_3RhCl_6 \cdot 12 H_2O$ (mit 17.12% Rh, Fa. Degussa) und 1.0 g **2** werden in 100 ccm Wasser 3–4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich gelbrot und wird undurchsichtig trübe. Man läßt erkalten, extrahiert anschließend mehrere Male mit Chloroform, bis die anfangs rote organische Phase nur noch schwach gelb ist, engt den Extrakt auf ca. 5 ccm ein und setzt Äthanol zu. Es fallen dunkelrote Kristalle, die filtriert und i. Vak. über P_4O_{10} getrocknet werden. Ausb. 70%.

$Rh[S_2P(C_6H_5)_2]_3$ (850.8) Ber. C 50.82 H 3.55 S 22.60

Gef. C 49.0 H 3.7 S 22.4

Mol.-Gew. ~ 830 (dampfdruckosmometr. in $CHCl_3$, $c = 0.0047 m$)

k) *Tris(diphenyldithiophosphinato)-iridium(III)* (**10**): 0.40 g $Na_2IrCl_6 \cdot 6 H_2O$ (mit 33.2% Ir, Fa. Degussa) und 0.8 g **2** werden in 100 ccm Wasser unter Rückfluß 3—4 Stdn. erhitzt. Dann verföhrt man wie unter i). Rote Nadeln, Ausb. 65%.

$Ir[S_2P(C_6H_5)_2]_3$ (939.4) Ber. C 46.02 H 3.24 P 9.82 S 20.47

Gef. C 45.5 H 3.11 P 9.5 S 19.9

Mol.-Gew. ~ 925 (dampfdruckosmometr. in $CHCl_3$, $c = 0.0036 m$)

l) *Tris(diphenyldithiophosphinato)-gold(III)* (**11**): Zu 0.34 g $HAuCl_4$ in 30 ccm Äthanol wird langsam unter Röhren eine Lösung von 0.75 g **1** in 50 ccm Äthanol gegeben. **11** scheidet sich sofort als gelb-weißer Festkörper ab. Dieser wird durch einen Glasfiltertiegel G4 filtriert, sorgfältig mit Äthanol gewaschen und i. Vak. über P_4O_{10} getrocknet. Ausb. 90%.

$Au[S_2P(C_6H_5)_2]_3$ (944.9) Ber. C 45.76 H 3.20 Au 20.85 S 20.36

Gef. C 45.06 H 3.25 Au 20.66 S 20.6

Mol.-Gew. ~ 922 (dampfdruckosmometr. in $CHCl_3$, $c = 0.0062 m$)

m) (*Diphenyldithiophosphinato*)thallium(I) (**12**): 0.60 g Tl_2SO_4 in 50 ccm Wasser und 1.0 g **2** in 50 ccm Wasser werden langsam unter Röhren zusammengegeben. **12** fällt sofort als farbloser Festkörper aus, der filtriert und mit Wasser gewaschen wird. Aus heißem Chloroform farblose glänzende Nadeln. Man trocknet i. Vak. über P_4O_{10} . Ausb. 70%.

$Tl[S_2P(C_6H_5)_2]$ (453.7) Ber. C 31.77 H 2.22 P 6.82 S 14.13

Gef. C 31.0 H 2.45 P 7.0 S 13.8

Mol.-Gew. ~ 680 (dampfdruckosmometr. in Benzol, $c = 0.0052 m$)

n) *Tris(diphenyldithiophosphinato)-wismut(III)* (**13**): 0.48 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$ werden in 50 ccm Wasser, das 1 ccm Salpetersäure enthält, gelöst. Eine 2proz. äthanolische Lösung von **2** wird langsam unter Röhren hinzugefügt. **13** fällt als zitronengelber feinkristalliner Festkörper aus, der abfiltriert und mit wenig kaltem Äthanol gewaschen wird. Er wird aus Benzol umkristallisiert und i. Vak. über P_4O_{10} getrocknet. Ausb. 75%.

$Bi[S_2P(C_6H_5)_2]_3$ (868.7) Ber. C 45.18 H 3.16 Bi 21.84 P 9.71

Gef. C 45.2 H 3.2 Bi 23.0 P 9.4

Mol.-Gew. ~ 912 (dampfdruckosmometr. in Benzol, $c = 0.0034 m$)

o) *Tris(diphenyldithiophosphinato)-kobalt(III)* (**14**): 0.55 g $Na_3Co(NO_2)_6$ in 30 ccm Wasser werden unter Röhren mit einer wäßr. Lösung von 1.0 g **2** versetzt. **14** fällt als flockiger brauner Niederschlag aus. Man röhrt noch ca. 30 Min., wobei sich der Niederschlag zusammenballt und dunkler wird, filtriert, wäscht gründlich mit Wasser und löst in wenig Chloroform. Auf Zugabe von Methanol kristallisieren glänzende dunkelbraune Kristalle, die abfiltriert und i. Vak. über P_4O_{10} getrocknet werden. Ausb. 65%.

$Co[S_2P(C_6H_5)_2]_3$ (806.2) Ber. C 53.63 H 3.75 Co 7.30 P 11.52 S 23.86

Gef. C 53.6 H 3.73 Co 7.2 P 12.5 S 23.4

Mol.-Gew. ~ 795 (dampfdruckosmometr. in $CHCl_3$, $c = 0.0047 m$)