

Achim Müller und Hans-Henning Heinsen

Übergangsmetallchalkogenverbindungen

Das Monooxotrithiowolframat-Anion WOS_3^{2-} als zweizähliger Ligand in Übergangsmetallkomplexen

Aus dem Institut für Chemie der Universität Dortmund

(Eingegangen am 11. Januar 1972)

Es wird über die Darstellung, Eigenschaften, magnetischen Momente und Struktur der Ionen $[\text{Ni}(\text{WOS}_3)_2]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{WOS}_3)_2]^{2-}$ und $[\text{Zn}(\text{WOS}_3)_2]^{2-}$ berichtet. Die Deutung der IR- und Elektronenspektren ergibt in allen Fällen eine Koordinierung über Schwefel.

Transition Metal Chalcogen Compounds

The Monooxotrithiotionate Anion WOS_3^{2-} as Bidentate Ligand in Transition Metal Complexes

The preparation, properties, magnetic moments and structure of the new ions $[\text{Ni}(\text{WOS}_3)_2]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{WOS}_3)_2]^{2-}$ and $[\text{Zn}(\text{WOS}_3)_2]^{2-}$ are reported. From the interpretation of the i. r. and electronic spectra follows that only sulphur atoms are coordinating.

Kürzlich berichteten wir über die Darstellung und Eigenschaften von Tetrathio-wolframato-¹⁾, Tetrathiomolybdato- und Tetraselenowolframatokomplexen²⁾ der Übergangsmetalle. Hierbei handelt es sich um Übergangsmetallkomplexe, bei denen Übergangsmetallkomplexe selbst als Liganden auftreten. Es erschien uns interessant, die bisher unbekanntenen Komplexe des Monooxotrithiowolframato-Anions WOS_3^{2-} zu untersuchen, da im vorliegenden Fall die Koordination sowohl über Schwefel als auch über Sauerstoff erfolgen kann.

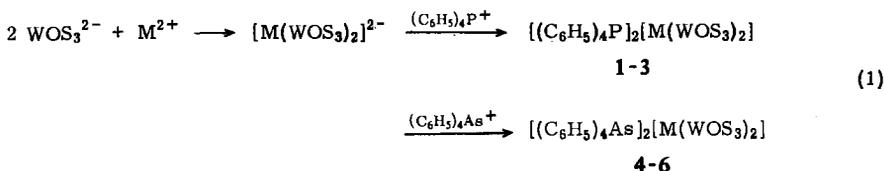
Aussagen über die Struktur sollten aus der Interpretation der Schwingungs- und Elektronenspektren möglich sein.

1. Darstellung

Versetzt man eine WOS_3^{2-} -Ionen enthaltende, wäßrige Lösung mit Übergangsmetallkationen, so bilden sich gemäß (1) unter Farbvertiefung Monooxotrithiowolframato-metallationen, die mit Tetraphenylphosphonium- oder mit Tetraphenylarsoniumchloridlösung als tieffarbige Festkörper ausgefällt werden können.

¹⁾ A. Müller, E. Diemann und H.-H. Heinsen, Chem. Ber. 104, 975 (1971).

²⁾ A. Müller, E. Ahlborn und H.-H. Heinsen, Z. anorg. allg. Chem. 386, 102 (1971).



	M
1, 4	Ni
2, 5	Co
3, 6	Zn

Die Nickelverbindung (braun), die Co-Verbindung (olivgrün) sowie der Komplex des Zinks zersetzen sich an der Luft langsam unter Schwefeldioxidabgabe. Alle Verbindungen sind gut löslich in Chloroform, Acetonitril, Aceton und Nitromethan, schlecht löslich in Äthanol und unlöslich in Benzol und Wasser.

2. Elektronenspektren, magnetische Messungen und Struktur

Die Elektronenspektren sind in Tab. 1 den entsprechenden Banden der Tetrathio-wolframatokomplexe gegenübergestellt¹⁾.

Tab. 1. Absorptionsmaxima in den Elektronenspektren von 1 und 2 (in cm^{-1})³⁾

Komplex		d → d	
[Ni(WOS ₃) ₂] ²⁻ 1	CHCl ₃ -Lsg.	14 500 ¹ A _{1g} → ¹ A _{2g}	—
[Ni(WS ₄) ₂] ²⁻		14 300 ¹ A _{1g} → ¹ A _{2g}	19 000 ¹ A _{1g} → ¹ B _{1g}
[Co(WOS ₃) ₂] ²⁻ a)	CHCl ₃ -Lsg.	14 100 ⁴ A ₂ → ⁴ T ₁ (P)	7 700 ⁴ A ₂ → ⁴ T ₁ (F)
2	Refl. in MgO	14 100	~7 450
[Co(WS ₄) ₂] ²⁻		12 700 ⁴ A ₂ → ⁴ T ₁ (P)	—

a) Schwache Banden im Spektrum von 2 bei 17000/cm und 21500/cm sind als spin-verbotene Übergänge anzusehen.

Die magnetischen Messungen⁵⁾ ergaben, daß 1 diamagnetisch ist. Hieraus folgt eine quadratisch-planare Anordnung. Die Interpretation des Elektronenspektrums ergibt den gleichen Sachverhalt. Im Falle der Nickelverbindung 1 fällt der ¹A_{1g} → ¹A_{2g}-Übergang (ν_1) im Trithiowolframatokomplex annähernd mit dem im Tetrathio-wolframatokomplex zusammen.

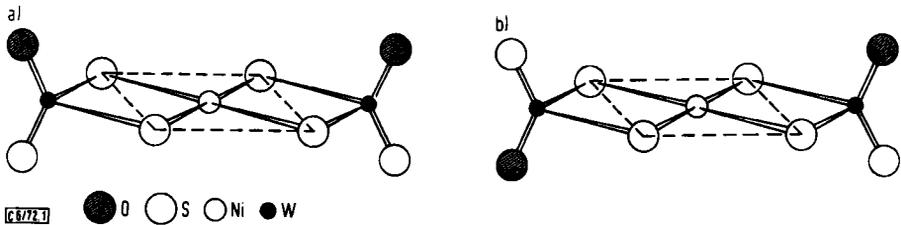
Mit der Annahme $F_2 = 10 F_4 = 800/\text{cm}^4$) läßt sich Δ_1 zu 17300/cm berechnen. Δ_1 kann, da es die Energiedifferenz zwischen dem $d_{x^2-y^2}$ - und d_{xy} -Orbital angibt, als Maß für die Ligandenfeldstärke aufgefaßt werden. Das deutet darauf hin, daß die Ligandenfeldstärke des Monooxotrithiowolframato-Anions etwas größer ist als die des Tetrathiowolframato-Anions ($\Delta_1 = 17100/\text{cm}^1$). Aus der relativ guten Über-

³⁾ Die Messungen wurden mit einem Beckman-DK2-Gerät ausgeführt.

⁴⁾ H. B. Gray und C. Ballhausen, J. Amer. chem. Soc. **85**, 260 (1963); B. G. Werden, E. Billig und H. B. Gray, Inorg. Chem. **5**, 78 (1966).

⁵⁾ Die Messung erfolgte mit einer selbstgebauten Gouyschen Waage.

einstimmung von ν_1 und Δ_1 läßt sich eindeutig schließen, daß im vorliegenden Falle gemäß den Abbild. 1 zu entnehmenden Strukturen eine Koordination über Schwefel- atome und nicht über Sauerstoffatome vorliegt.



Abbild. 1. Strukturvorschlag für $[\text{Ni}(\text{WOS}_3)_2]^{2-}$
a) *cis*-Form b) *trans*-Form

In vergleichbaren Verbindungen, die ebenfalls den Chromophor NiS_4 enthalten, z. B. in $\text{Ni}(\text{dtp})_2^{6)}$ ($\text{dtp} = \text{Diäthylthiophosphat}$) lassen sich aus den ν_1 -Banden ähnliche Δ_1 -Werte berechnen.

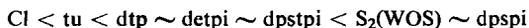
Die magnetische Messung bei Raumtemperatur ergab für den Co-Komplex (2) ein magnetisches Moment von 4.4 B.M. Hieraus und aus dem Elektronenspektrum von 2 ergibt sich eine tetraedrische Koordination⁷⁾. Im Elektronenspektrum lassen sich die ermittelten Banden ν_2 (${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$) und ν_3 (${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$) zuordnen⁸⁾. Die Bandenlage entspricht derjenigen in anderen Verbindungen mit $\text{Co}^{\text{II}}\text{S}_4$ -Chromophor, z. B. $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PS}_2]_2\text{Co}^9)$.

Das ergibt wie im Falle des Nickelkomplexes (1) eine Koordination über Schwefel. Aus den als ν_2 und ν_3 zugeordneten Banden wurden nach bereits angegebenen Gleichungen^{8, 10, 11)} der Kristallfeldparameter zu $\Delta = 4600/\text{cm}$ und der *Racah*-Parameter zu $B' = 540/\text{cm}$ berechnet. Hiermit ergibt sich folgende Einordnung in die spektrochemische Reihe (Abkürzungen sowie Werte für die weiterhin aufgeführten Liganden siehe I. c.¹²⁾):



Δ stimmt praktisch mit dem des Diphenyldiselenophosphinat-Ions¹²⁾ überein.

Der nephelauxetische Parameter $\beta = B'/B$ wurde mit dem *Racah*-Parameter B (für das freie Ion) = $967/\text{cm}^{10}$ zu $\beta = 0.56$ bestimmt. Für die nephelauxetische Reihe ergibt sich daraus folgende Einordnung (für $(1 - \beta)$ -Werte):



⁶⁾ C. K. Jørgensen, J. inorg. nuclear Chem. **24**, 1571 (1962).

⁷⁾ Vgl. z. B. F. A. Cotton und G. Wilkinson, Anorganische Chemie, S. 814, Verlag Chemie Weinheim/Bergstr. 1967.

⁸⁾ A. B. P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier, Amsterdam-London-New York 1968.

⁹⁾ A. Müller, V. V. K. Rao und P. Christophliemk, J. inorg. nuclear Chem. **34**, 345 (1972).

¹⁰⁾ F. A. Cotton und M. Goodgame, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1777 (1961).

¹¹⁾ V. Tanabe und S. Sugano, J. physic. Soc. Japan **9**, 753 (1954).

¹²⁾ A. Müller, P. Christophliemk und V. V. K. Rao, Chem. Ber. **104**, 1905 (1971).

Auch der nephelauxetische Effekt ist damit praktisch so groß wie im Diphenyldi-selenophosphinat-Ion. Damit gehört das Monooxotrihiowolframat-Anion zu den Liganden mit sehr starkem nephelauxetischem Effekt¹²⁾.

Der Zn-Komplex (3) ist erwartungsgemäß diamagnetisch und zeigt lediglich einen schwach ausgeprägten charge transfer-Übergang $\pi(S) \rightarrow d(W)$. In Anlehnung an andere Zinkkomplexe ist mit einer tetraedrigen Koordination zu rechnen.

3. Schwingungsspektren

Da die Kationenschwingungen praktisch in allen Verbindungen lagekonstant sind und schon in früheren Arbeiten angegeben wurden, sollen sie hier nicht mehr aufgeführt werden. Die für die Ermittlung der Struktur entscheidenden Banden der Schwingungsspektren gehen aus Tab. 2 und Abbild. 2 hervor. In Tab. 2 sind zum Vergleich die entsprechenden Banden der Tetrathiovolframatokomplexe angegeben¹⁾. Der

Tab. 2. Charakteristische Banden in den IR-Spektren von 1–3 (in cm^{-1})¹³⁾

	$\nu_t(W=S)^a)$	$\nu_{br}(W-S)^a)$	ν_{Mittel}	$\nu(W=O)$	$\nu(M-S)$
[Ni(WOS ₃) ₂] ²⁻ (1)	496, 486	450	471 ^{b)}	921, 908	325
[Ni(WS ₄) ₂] ²⁻	490, 487	449, 447	469	—	328
[Co(WOS ₃) ₂] ²⁻ (2)	490, 485	445	466 ^{b)}	917, 907	290
[Co(WS ₄) ₂] ²⁻	500, 491	442, 450	471	—	289
[Zn(WOS ₃) ₂] ²⁻ (3)	495, 485	440	465 ^{b)}	918, 904 ^{c)}	280
[Zn(WS ₄) ₂] ²⁻	489	446	469	—	280
WOS ₃ ²⁻ 14)	$\nu_2(A_1) = 465$	$\nu_4(E) = 451$	456 ^{d)}	$\nu_1(A_1) = 870$	—
WS ₄ ²⁻ 15)	$\nu_1(A_1) = 485$	$\nu_3(F_2) = 465$	470 ^{e)}	—	—

a) Schematische Bezeichnung.

b) $\sqrt{1/4 [\Sigma \nu_t^2(W=S) + 2\nu_{br}^2(W-S)]}$.

c) Schwache Bande bei 815/cm (vgl. Text).

d) $\sqrt{1/3 (\nu_2^2 + 2\nu_4^2)}$.

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

Vergleich der Absorptionsbanden der Komplexe des Tetrathio- und Monooxotrihiowolframat-Anions zeigt eindeutig, daß eine Koordination über Schwefel erfolgt. Lediglich bei der Zn-Verbindung 3 bildet sich zu einem sehr geringen Teil eine Koordination über Schwefel und Sauerstoff aus. Dies läßt sich durch das Auftreten einer äußerst schwachen Bande bei 815/cm, die $\nu_{br}(WO)$ (br = Brücke) zuzuordnen ist, beweisen.

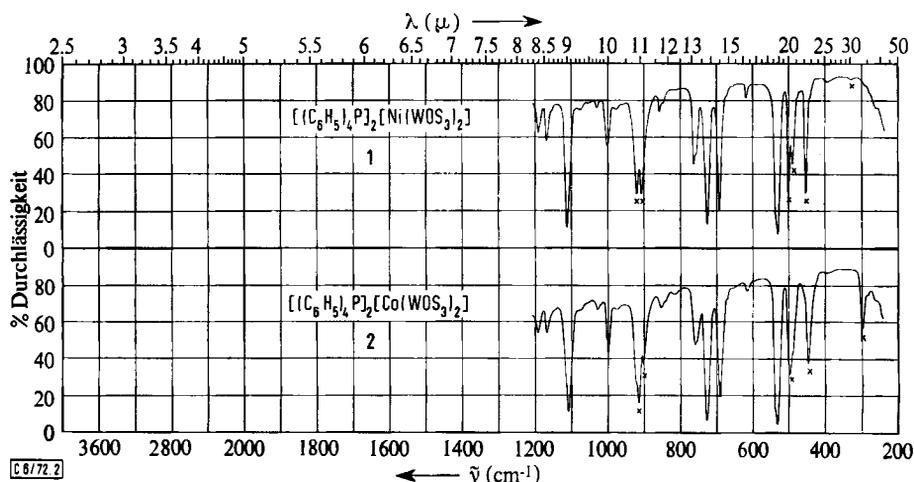
Neben der Lage der $\nu(WS)$ -Schwingung ergibt auch die Verschiebung der $\nu(WO)$ -Schwingung nach höheren Wellenzahlen im Vergleich zum Wert im WOS₃²⁻-Ion eindeutig eine Zunahme des WO-(π)-Bindungsgrades und damit das Vorliegen einer terminalen WO-Bindung.

¹³⁾ Die IR-Spektren wurden an Nujol-Verreibungen mit einem Gerät Perkin-Elmer 457 aufgenommen.

¹⁴⁾ A. Müller, N. Weinstock und H. Schulze, Spectrochim. Acta, im Druck; Kh. Schmidt und A. Müller, ebenda, im Druck.

¹⁵⁾ A. Müller und B. Krebs, J. molecular Spectroscopy **24**, 180 (1967).

¹⁶⁾ A. Müller, V. V. K. Rao und G. Klinknsiek, Chem. Ber. **104**, 1892 (1971).



Abbild. 2. IR-Spektren von 1 und 2 zwischen 1200 und 250/cm. (Die mit x gekennzeichneten Banden entsprechen den charakteristischen Schwingungen der Komplexe)

Eine $\nu_{br}(\text{WO})$ -Schwingung tritt infolgedessen im Schwingungsspektrum nicht auf. Hiermit stimmen die Ergebnisse der Ausdeutung der Elektronen- und Schwingungsspektren miteinander überein. Die $\nu(\text{MS})$ -Schwingungen liegen in dem Erwartungsbereich, der bereits für Diphenyldithiophosphinato-Komplexe angegeben worden war¹⁶⁾.

Interessant erscheint die Beantwortung der Frage, ob z. B. im Ni-Komplex (1) eine *cis*- oder eine *trans*-Struktur (gemäß Abbild. 1) vorliegt. Im Falle der *trans*-Struktur sollte (als Folge des Inversionszentrums und damit des Alternativverbotes für IR und Raman) im IR-Spektrum nur eine $\nu_t(\text{WO})$ -Schwingung ($t = \text{terminal}$) zu beobachten sein. (Allerdings unter der Voraussetzung, daß keine Faktorgruppensplittung vorliegt, was jedoch aufgrund von Erfahrungen bei Verbindungen mit großen Kationen unwahrscheinlich ist.) Aus der beobachteten Aufspaltung folgt, daß entweder ein Gemisch aus beiden Isomeren oder die *cis*-Form vorliegt. Entsprechendes gilt auch für die $\nu_t(\text{WS})$ -Schwingung.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Sachbeihilfen.

Beschreibung der Versuche

a) *Tetraphenylphosphonium-bis(monooxotrihiowolframato)-niccolat(II)* (1): Zu einer frisch bereiteten Lösung von 0,6 g (1,1 mMol) Cs_2WOS_3 ¹⁷⁾ in 100 ccm Wasser wird eine Lösung von 0,1 g (0,34 mMol) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 20 ccm Wasser gegeben. Anschließend wird dieses Gemisch mit 0,25 g (0,7 mMol) *Tetraphenylphosphoniumchlorid* in 20 ccm Wasser versetzt. Es entsteht sofort ein brauner voluminöser Niederschlag, der abfiltriert und mit Äthanol sowie Äther gewaschen wird. Zur weiteren Reinigung wird der Komplex in Nitromethanolösung mit

17) A. Müller, E. Diemann und U. Heidborn, *Z. anorg. allg. Chem.* **371**, 136 (1969).

Äther wieder ausgefällt. Anschließend wird die Verbindung über P_4O_{10} i. Vak. getrocknet. Ausb. 75%.

$Ni[C_{48}H_{40}O_2P_2S_6W_2]$ (1329.7) Ber. C 43.35 H 3.00 Ni 4.41 P 4.65 S 14.45
Gef. C 42.30 H 3.10 Ni 4.20 P 4.40 S 15.00

b) *Tetraphenylarsonium-bis(monooxotrithiowolframato)-niccolat(II)* (4): Man verfährt wie unter a) und fällt mit 0.2 g (0.5 mMol) *Tetraphenylarsoniumchlorid*.

$Ni[C_{48}H_{40}As_2O_2S_6W_2]$ (1417.4) Ber. C 40.63 H 2.82 Gef. C 39.46 H 3.40

c) *Tetraphenylphosphonium-bis(monooxotrithiowolframato)-cobaltat(II)* (2): Entsprechend a) erhält man mit 0.1 g (0.34 mMol) $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ den olivgrünen Co^{II} -Komplex.

$Co[C_{48}H_{40}O_2P_2S_6W_2]$ (1329.9) Ber. C 43.35 H 3.00 P 4.65 S 14.45 W 27.65
Gef. C 42.30 H 2.90 P 4.70 S 14.00 W 26.80

d) *Tetraphenylarsonium-bis(monooxotrithiowolframato)-cobaltat(II)* (5): Analog nach dem unter c) angegebenen Verfahren wird der Co-Komplex 5 dargestellt.

$Co[C_{48}H_{40}As_2O_2S_6W_2]$ (1417.6) Ber. C 40.63 H 2.82 Gef. C 39.41 H 2.86

e) *Tetraphenylphosphonium-bis(monooxotrithiowolframato)-zinkat(II)* (3): Zu einer frisch bereiteten Lösung von 0.6 g (1.1 mMol) $Cs_2WOS_3^{17)}$ in 100 ccm Wasser wird eine Lösung von 0.1 g (0.34 mMol) $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ in 20 ccm Wasser gegeben. Darauf wird dieses Gemisch mit 0.25 g (0.7 mMol) *Tetraphenylphosphoniumchlorid* in 20 ccm Wasser versetzt. Es entsteht sofort ein gelber voluminöser Niederschlag, der abfiltriert und mit Äthanol sowie Äther gewaschen wird. Anschließend wird die Verbindung i. Vak. über P_4O_{10} getrocknet. Ausb. 60%.

$Zn[C_{48}H_{40}O_2P_2S_6W_2]$ (1336.6) Ber. C 43.15 H 2.99 P 4.63 S 14.40 Zn 4.99
Gef. C 43.50 H 3.10 P 5.00 S 15.00 Zn 5.30

f) *Tetraphenylarsonium-bis(monooxotrithiowolframato)-zinkat(II)* (6): Nach Vorschrift e) erhält man 6.

$Zn[C_{48}H_{40}As_2O_2S_6W_2]$ (1424.1) Ber. C 40.45 H 2.80 Gef. C 41.90 H 3.10

g) *Analytisches*: C und H wurden mikroanalytisch durch Verbrennung bestimmt, Phosphor als Ammoniummolybdatophosphat. Wolfram wurde nach Fällung mit Cinchonin und anschließendem Verglühen als WO_3 ausgewogen, Schwefel als $BaSO_4$ bestimmt. Nickel und Zink wurden komplexometrisch titriert.