

**23. Chemie der Komplexe von Liganden mit
schweren Donoratomen II**
**MÖSSBAUER-Untersuchung der Eisenkomplexe von
Di-isopropyl-dithiophosphat**

von **L. Korecz, K. Burger** und **C. K. Jørgensen**

Lehrstuhl für Atomphysik und Lehrstuhl für Anorganische Chemie der L.-Eötvös-Universität,
Budapest,

und Cyanamid Europäisches Forschungsinstitut, 1223 Cologny (Genf)

(22. XII. 67)

Summary. The MÖSSBAUER spectra of the new complexes $\text{Fe}(\text{dptp})_3$ and *trans*- $\text{Fe}(\text{dptp})_2\text{py}_2$ ($\text{dptp}^- = (\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{PS}_2^-$; $\text{py} = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) are measured and discussed.

Die Liganden mit schweren Donoratomen bilden mit den Metallen, die gemäss Aufteilung von AHLAND, CHATT & DAVIES [1] in die Gruppe (b) gehören, verhältnismässig kovalente Komplexe. Die Erscheinung kann mehrere Gründe haben [2] [3]; in erster Reihe können diese jedoch auf die grosse Polarisierbarkeit der Donoratome und/oder auf die Gegenkoordination rückgeführt werden. Auf die Kovalenz der koordinativen Bindung kann aus Gleichgewichtskonstanten der Komplexe und aus spektroskopischen und magnetischen Daten geschlossen werden. Im Falle von Komplexen, die einen MÖSSBAUER-Kern als zentrales Atomkern enthalten, gibt der MÖSSBAUER-Effekt [4] eine direkte Aufklärung über die Elektronendichte am Ort des Kernes [5]. Das MÖSSBAUER-Spektrum lässt auch auf die Symmetrie der Elektronenstruktur des zentralen Atoms und daraus auf das Mass der Gegenkoordination schliessen [6]. Demzufolge haben wir uns als Ziel die MÖSSBAUER'sche Untersuchung der Komplexe gesetzt.

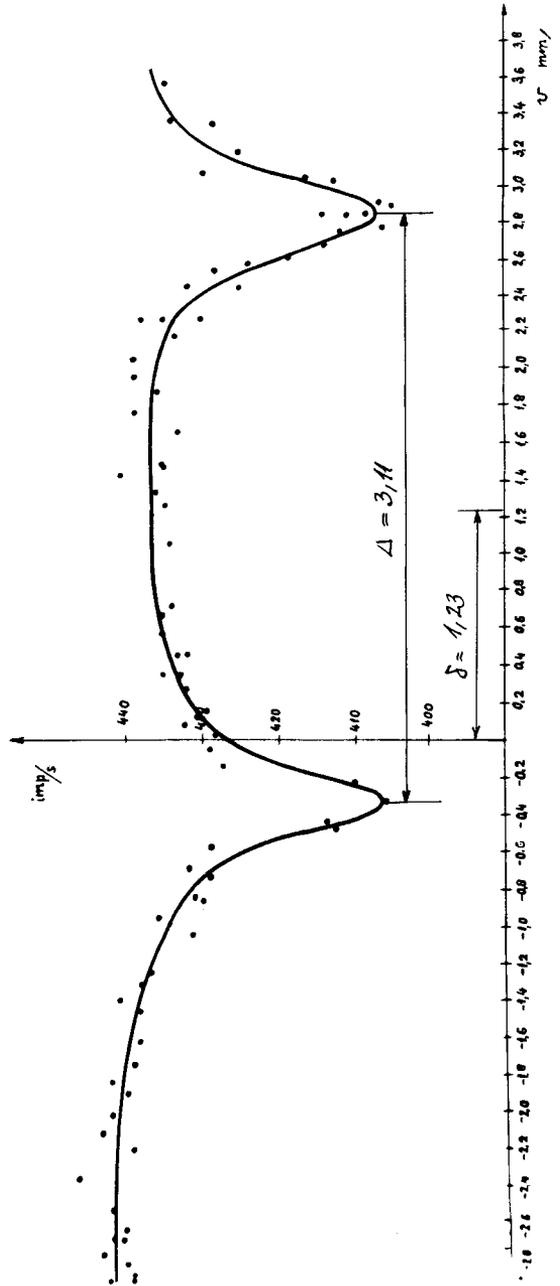
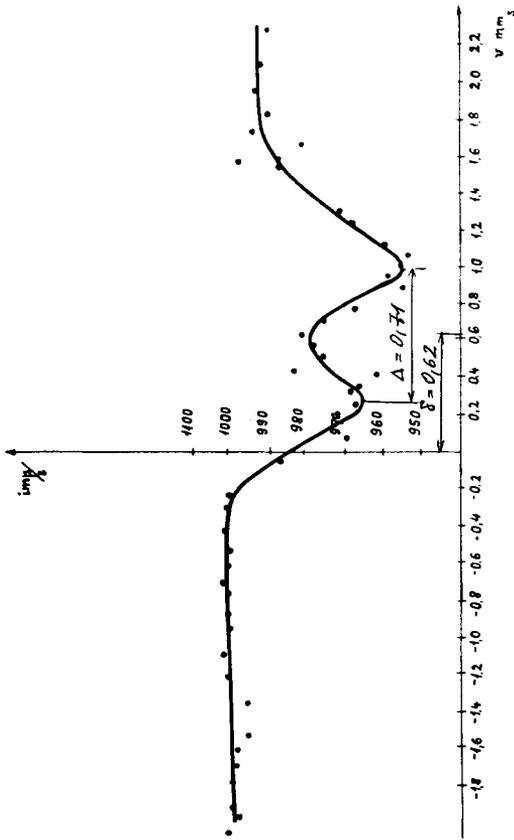
Die Dialkyldithiophosphat-Ionen $(\text{RO})_2\text{PS}_2^-$ unterscheiden sich von anderen Schwefeldonoratom-Liganden durch ihr ausgeprägt monomeres Verhalten; die Alkoxo-Gruppen verhindern Brückenbildung zwischen zwei Metall-Atomen (mit Ausnahme des Tellur(II)-Komplexes $\text{Te}[\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_3)_2]_2$ [7]). Sie bilden mit den Metall-Ionen meistens vieratomige Chelatringe [2] [8] [9]. Die grosse Kovalenz ihrer Komplexe wurde mittels spektroskopischer Daten bewiesen [10] [11]. Das Eisen(III)-diäthyl-dithiophosphat $\text{Fe}[\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_3$ wurde von MALATESTA [12] hergestellt. Gemäss BUSEV [13] reagiert das Eisen(II)-Ion nicht mit Diäthyl-dithiophosphat. Schon während unserer Vorversuche wurde es klar, dass aus der wässrigen Lösung von $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ in Gegenwart von Pyridin (py) mit Di-isopropyl-dithiophosphat (dptp^-) ein sehr blassgrüner, gemischter Komplex $\text{Fe}(\text{dptp})_2(\text{py})_2$ abgetrennt werden kann. $\text{Fe}(\text{dptp})_3$ ist schwarzviolett mit intensen Elektronenüberführungsbanden (cf. [10]).

Experimentelles. – Das MÖSSBAUER-Spektrum wurde mit Hilfe der Einrichtung, welche im Atomphysischen Lehrstuhl der ELTE-Universität gebaut wurde, aufgenommen. Als Quelle diente Kobalt-57, welches auf eine rostfreie Stahlplatte diffundiert wurde. Die Absorbenten wurden ohne jedwedes Hilfsmittel aus den zu prüfenden Verbindungen verfertigt, indem aus diesen zwischen zwei dünnen Aluminiumfolien gleichmässige Schichten gepresst wurden. Bei dem Messinstrument

MÖSSBAUER-Spektren

oben: $\text{Fe}[\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_{2.5}]_3$

unten: $\text{Fe}[\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_{2.5}]_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2$



haben wir eine Modulation konstanter Geschwindigkeit mit mechanischer Antriebsvorrichtung angewandt. Bei den Messungen wurde die Quelle auf Zimmertemperatur gehalten, der Absorbent wurde mit flüssigem Stickstoff thermostatiert.

Gegenüber der verwendeten Quelle ist die isomere Verschiebung von $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3 H_2O$ 0,13 mm/s.

Resultate und ihre Auswertung. – 1. Das MÖSSBAUER-Spektrum des Eisen(III)-di-isopropyl-dithiophosphates $Fe[S_2P(OC_3H_7)_2]_3$ zeigt eine quadrupolaufgespaltene Linie mit einer Isomer-Verschiebung von $\delta = 0,62 \pm 0,02$ mm/s und Quadrupol-Aufspaltung A von $0,71 \pm 0,05$ mm/s (s. Fig.).

Die mit der kugelsymmetrischen d^5 -Elektronstruktur im Widerspruch stehende grosse Quadrupolaufspaltung zeigt, dass das zentrale Eisen(III)-Atom sich in keiner regelmässigen oktaedrischen Umgebung befindet. Der Komplex mit einer verzerrten oktaedrischen Symmetrie hat höchstens eine dreizählige Symmetrieachse anstatt der vier dreizähligen und drei vierzähligen Achsen des regelmässigen Oktaeders. Die grosse Quadrupolaufspaltung weist auf die verhältnismässig starke Kovalenz der Bindung zwischen dem zentralen Eisen(III)-Atom und den Schwefel-Atomen hin (vgl. auch das Elektronspinresonanz-Spektrum vom Cr^{III} -Diäthylthiophosphat [14]). Die Asymmetrie des Spektrums kann auf die Anisotropie des MÖSSBAUER-Effektes (GOLDANSKIJ-Effekt) zurückgeführt werden [15].

2. Das MÖSSBAUER-Spektrum des gemischten Komplexes $Fe[S_2P(OC_3H_7)_2]_2(NC_5H_5)_2$ zeigt (s. Fig.) eine quadrupolaufgespaltene Linie mit einer Isomer-Verschiebung von $\delta = 1,23 \pm 0,02$ mm/s und mit einer Quadrupolaufspaltung von $A = 3,11 \pm 0,05$ mm/s.

Sowohl die Isomer-Verschiebung wie auch die Quadrupolaufspaltung beweisen die Spinzahl $S = 2$ des zentralen Eisen(II)-Atoms. Die ausserordentlich grosse Quadrupolaufspaltung zeigt, dass der gemischte Komplex ein *trans*-Isomer ist, wie auch $Ni(dtp)_2(py)_2$ [8] [10]. Der verhältnismässig niedrige Wert der Isomer-Verschiebung weist auf die Grösse der Kovalenz des Komplexes hin.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. AHLAND, J. CHATT & N. R. DAVIES, *Quart. Rev.* 12, 265 (1958).
- [2] C. K. JØRGENSEN, «Inorganic Complexes», Academic Press (London 1963).
- [3] C. K. JØRGENSEN, «Structure and Bonding» 3, 106 (Springer-Verlag, Berlin 1967).
- [4] R. L. MÖSSBAUER, *Naturwiss.* 45, 539 (1958).
- [5] W. KERLER, W. NEUWIRTH & E. FLUCK, *Z. Physik* 175, 200 (1963).
- [6] K. BURGER, L. KORECZ & A. TÓTH, *Acta chim. Hung.*, im Druck.
- [7] S. HUSEBYE, *Acta chem. scand.* 19, 1045 (1965); 20, 24 (1966).
- [8] S. OOI & Q. FERNANDO, *Inorg. Chemistry* 6, 1558 (1967).
- [9] J. F. MCCONNELL & V. KASTALSKY, *Acta cryst.* 22, 853 (1967); R. GRØNBAEK-HAZELL, S. E. RASMUSSEN & V. SCHOUSBOE-JENSEN, private Mitteilung; C. K. JØRGENSEN, *Inorganica chimica Acta Reviews*.
- [10] C. K. JØRGENSEN, *J. inorg. nucl. Chemistry* 24, 1571 (1962).
- [11] S. E. LIVINGSTONE, *Quart. Rev.* 19, 386 (1965).
- [12] L. MALATESTA & R. PIZZOTTI, *Chimica e Industria* 27, 6 (1945).
- [13] A. I. BUSEV & M. L. IVANYUTIN, *Trudy Kom. anal. Khim. A.N.S.S.S.R.*, 11, 172 (1960).
- [14] S. GREGORIO, J. WEBER & R. LACROIX, *Helv. physica Acta* 38, 172 (1965).
- [15] V. I. GOLDANSKIJ, *Atomic Energy Rev.* 1 (4), 3 (1963).