

## Über Hexamminmetallechalkogenometallate

Von

A. Müller, Irene Bösch und E. J. Baran

Institut für Chemie der Universität Dortmund, Dortmund, Bundesrepublik Deutschland, und Cátedra de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentinien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 3. Juli 1972)

### *Hexammin Metal Chalcogenometallates*

The preparation, the vibrational spectra, and X-ray data of oxo and thiometallates of transition metal hexammines are reported. The vibrational spectra and especially the influence of the anions on the  $\text{NH}_3$ -rocking vibration are discussed.

Es wurden Hexamminmetallkomplexe von Nickel(II), Chrom(III) und Kobalt(III) mit verschiedenen Oxo- und Thioanionen der Übergangsmetalle dargestellt und röntgenographisch sowie IR-spektroskopisch untersucht. Von einigen Verbindungen wurden kristallographische Daten ermittelt. An Hand der IR-Spektren wurde der Einfluß der Kationen auf die inneren Schwingungen der Anionen untersucht sowie auch die Abhängigkeit der Schwingungen der Kationen von der Natur der Anionen. Besonders wurden die  $\text{NH}_3$ -“rocking”-Schwingungen in dieser Hinsicht untersucht, da sie bei gleichem Zentralatom des Amminkomplexes stark von der Art des Anions abhängig und somit für eine bestimmte Verbindung sehr charakteristisch sind.

Im Rahmen unserer Untersuchungen an Übergangsmetallechalkogenverbindungen haben wir eine Reihe von Verbindungen mit komplexen Kationen dargestellt und untersucht. Zweck dieser Arbeiten war einerseits, näheres über die Struktur einiger dieser Verbindungen zu erfahren, und andererseits, den gegenseitigen Einfluß von Anionen und Kationen auf die inneren Schwingungen systematisch zu untersuchen. In der Literatur gibt es über dieses Problem praktisch noch keine Angaben (vgl. z. B.<sup>1)</sup>. Hierbei sollte besonders das Verhalten der  $\text{NH}_3$ -“rocking”-Schwingung in bezug auf die verschiedenen Anionen untersucht werden.

In dieser ersten Arbeit wollen wir die Ergebnisse unserer Untersuchungen an Hexamminkomplexen von Chrom(III), Kobalt(III) und Nickel(II) mit einer Reihe von Chalkogenoanionen mitteilen.

### Darstellung der Verbindungen

Ein Teil der untersuchten Verbindungen ist schon seit längerer Zeit bekannt; einige weitere wurden von uns erstmals dargestellt. Drei allgemeine Methoden wurden zur Darstellung herangezogen:

A. Doppelte Umsetzung zwischen den jeweiligen Hexamminmetallchloriden und einem leicht löslichen Salz des Anions.

B. Doppelte Umsetzung zwischen Hexamminmetallchloriden und dem Silbersalz des Anions (Fällung des Komplexsalzes mit Äthanol nach Abtrennung des AgCl-Niederschlags).

C. Behandlung von schwerlöslichen Niederschlägen der basischen, nicht komplexen Salze mit  $\text{NH}_3$  und anschließende Fällung der löslichen Komplexverbindungen mit Äthanol. Für weitere Einzelheiten vgl. den Exper. Teil.

Tab. 1 gibt eine Übersicht über die untersuchten Verbindungen mit den Darstellungsmethoden, einigen Eigenschaften sowie Analyseergebnissen. Außer den dort aufgeführten Substanzen stellten wir noch weitere ähnliche Verbindungen dar, die jedoch meist sehr schwer rein zu erhalten waren und sich z. T. relativ leicht zersetzten. Zu diesen gehören die schon früher bekannten Verbindungen  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{CrO}_4)_3$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{MoO}_4)_3$  und  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{WO}_4)_3$ <sup>9, 10</sup> (nach Methode A dargestellt) und die erstmalig dargestellten Hexamminchrom(III)-Salze der Anionen  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$ ,  $\text{MoS}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_2\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{WOS}_3^{2-}$  und  $\text{WS}_4^{2-}$  (die beiden ersten wurden nach Methode B dargestellt; alle anderen nach A).

### Röntgenographische Untersuchung

Von allen Verbindungen wurden Pulverdiffraktogramme gemessen. Bisher waren lediglich die Diagramme von  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{CrO}_4)_3$ <sup>4</sup> (ohne Indizierung) und  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{MnO}_4)_3$ <sup>11</sup> (indiziert, aber ohne Angabe der Raumgruppe) bekannt. Vier der jetzt untersuchten Verbindungen ließen sich kubisch indizieren. Dabei erwiesen sich  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{MnO}_4)_3$  und  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{MnO}_4)_3$  als isostrukturell; sie kristallisieren in einem kubisch-flächenzentrierten Gitter mit  $a = 11,45 \pm 0,03 \text{ \AA}$  bzw.  $11,39 \pm 0,03 \text{ \AA}$ . Die röntgenographischen Daten sind aus Tab. 2 zu entnehmen. Beide Substanzen kristallisieren mit  $Z = 4$  in der wahrscheinlichen Raumgruppe  $T_d^2$ —F43m (Nr. 216).

Die Pulverdiagramme von  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{MoO}_4$  und  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{WO}_4$  ließen sich ebenfalls kubisch indizieren und besitzen innerhalb der Fehlergrenze praktisch die gleichen Gitterkonstanten (Molybdat:  $a = 10,44 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ; Wolframat:  $a = 10,42 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ). Beide Substanzen kristallisieren wahrscheinlich auch in der gleichen Raumgruppe wie die oben

Tabelle 1. Zusammenstellung der untersuchten Verbindungen

	Analysergebnisse		Literatur zur Darstellung	Eigenschaften
	(in Klammern: Darstellungsmethode)			
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{MnO}_4)_3$	$\text{NH}_3$ : gef. 20,0 (ber. 19,99)% (A)		2	violett, explodiert beim Verreiben
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_3$ : gef. 11,3 (ber. 10,84)% (A)		3	gelb
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{CrO}_4)_3$	$\text{NH}_3$ : gef. 29,5 (ber. 31,13)% (B)		4	gelb
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{MnO}_4)_3$	$\text{NH}_3$ : gef. 20,0 (ber. 19,72)% (A)		5	violett, explodiert beim Verreiben
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_3$ : gef. 11,0 (ber. 10,80)% (A)		3	orangegelb
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{MnO}_4)_2$	$\text{NH}_3$ : gef. 25,1 (ber. 25,62)% (A)		2	violett, explodiert beim Verreiben
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ReO}_4)_2$	$\text{NH}_3$ : gef. 15,3 (ber. 15,45)% (A)		3, 6	hellviolett, instabil <sup>a</sup>
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{CrO}_4)$	$\text{NH}_3$ : gef. 36,9 (ber. 36,90)% (C)		7	hellgrün, instabil <sup>a</sup>
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{MoO}_4)$	$\text{NH}_3$ : gef. 31,5 (ber. 31,84)% (C)		7	hellviolett, instabil <sup>a</sup>
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{WO}_4)$	$\text{NH}_3$ : gef. 24,7 (ber. 24,99)% (C)		7	hellviolett, instabil <sup>a</sup>
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{MoO}_2\text{S}_2)$	$\text{NH}_3$ : gef. 29,2 (ber. 28,95)% (A)		8	hellgrün, instabil <sup>a</sup>
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{WO}_3\text{S}_2)$	$\text{NH}_3$ : gef. 23,1 (ber. 23,17)% (A)		8	hellviolett, instabil <sup>a</sup>
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{MoOS}_3)$	$\text{NH}_3$ : gef. 27,5 (ber. 27,69)% (A)		8	orange, instabil <sup>a</sup>
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{WOS}_3)$	$\text{NH}_3$ : gef. 22,6 (ber. 22,33)% (A)		8	gelb, instabil <sup>a</sup>
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{MoS}_4)$	$\text{NH}_3$ : gef. 26,1 (ber. 26,53)% (A)		8	orangerot, instabil <sup>a</sup>
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{WS}_4)$	$\text{NH}_3$ : gef. 21,3 (ber. 21,60)% (A)		8	hellgrün, instabil <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Zersetzung unter Abgabe von  $\text{NH}_3$ .

erwähnten Permanganate. Mit  $Z = 4$  ergab sich befriedigende Übereinstimmung zwischen experimenteller und röntgenographischer Dichte. Die röntgenographischen Daten sind den Tab. 3 und 4 zu entnehmen.

Die Pulverdiagramme der anderen Verbindungen ließen sich nicht kubisch indizieren. Zum Teil sind die Diagramme sehr kompliziert. Die

Tabelle 2. Pulverdiagramme von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{MnO}_4)_3$  und  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{MnO}_4)_3$

$(hkl)$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{MnO}_4)_3$			$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{MnO}_4)_3$		
	$d_{\text{beob.}}$	$d_{\text{ber.}}$	$I/I_0$	$d_{\text{beob.}}$	$d_{\text{ber.}}$	$I/I_0$
202	4,04	4,03	100	4,06	4,05	100
400	2,85	2,85	32	2,86	2,86	20
331	—	—	—	2,63	2,63	4
422	2,32	2,32	5	2,34	2,34	7
511/333	2,19	2,19	3	2,21	2,20	4
440	2,02	2,01	5	2,02	2,02	5
600/442	1,90	1,90	1	—	—	—
620	1,796	1,801	8	1,814	1,811	5
711/551	1,592	1,595	1	—	—	—
642	1,520	1,522	5	1,532	1,530	6

Tabelle 3. Röntgenographische Daten von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{MnO}_4)_3$  (A),  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{MnO}_4)_3$  (B),  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{MoO}_4$  (C) und  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{WO}_4$  (D)

	A	B	C	D
$a$ [Å]	$11,39 \pm 0,03$	$11,45 \pm 0,03$	$10,44 \pm 0,03$	$10,42 \pm 0,03$
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	1177,6	1501,1	1137,9	1131,4
$d_{\text{pyk}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	2,26	2,21	1,82	2,31
$d_{\text{rö}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	2,33	2,26	1,87	2,40
$Z$	4	4	4	4
Raumgruppe (F43m)	(F43m)	(F43m)	(F43m)	(F43m)

gemessenen  $d$ -Werte sowie die gemessenen relativen Intensitäten sind in den Tab. 5 bis 7 zusammengestellt. Das Pulverdiagramm von  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{CrO}_4)_3$  stimmt gut mit dem früher gemessenen<sup>4</sup> überein. Bei den nicht indizierten Aufnahmen zeigt der Vergleich der entsprechenden Tabellen bzw. der Strichdiagramme, daß mehrere der Verbindungen sehr wahrscheinlich untereinander isostrukturell sind. So haben die Perrhenate von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  und  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  erwartungsgemäß ein analoges Röntgendiagramm (vgl. Tab. 5). Von den Hexamminnickel(II)-Salzen sind wie beim Molybdat und Wolframat auch die Dithio-, Trithio-

und Tetrathio-Molybdate mit den entsprechenden Wolframaten isostrukturell. Dies geht eindeutig aus der völlig analogen Reflexabfolge hervor (vgl. Tab. 6). Das  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{MnO}_4)_2$  ist erstaunlicherweise nicht kubisch indizierbar, obwohl das entsprechende Perchlorat kubisch kristallisiert; meistens sind Permanganate mit den entsprechenden Perchloraten isotyp (vgl. z. B.<sup>11-13</sup>). Die Röntgendiagramme dieser und anderer Hexamminnickel-Verbindungen sind Tab. 7 zu entnehmen.

Tabelle 4. Pulverdiagramme von  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{MoO}_4^a$  und  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{WO}_4^a$ 

$(hkl)$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{MoO}_4$			$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{WO}_4$		
	$d_{\text{beob.}}$	$d_{\text{ber.}}$	$I/I_0$	$d_{\text{beob.}}$	$d_{\text{ber.}}$	$I/I_0$
111	6,03	6,03	ss	6,02	6,02	s
200	5,22	5,22	sst	5,21	5,21	sst
220	3,693	3,693	st	3,685	3,685	s
311	3,149	3,148	s	3,142	3,142	s
222	3,016	3,014	s	3,008	3,008	s
400	—	—	—	2,605	2,605	ss
331	—	—	—	2,390	2,391	ss
420	2,333	2,335	s	2,330	2,330	s
422	2,130	2,131	s	2,127	2,127	s
511/333	—	—	—	2,004	2,005	ss
440	1,843	1,846	s	1,841	1,842	ss
531	—	—	—	1,760	1,762	ss
600/442	1,738	1,740	s	1,736	1,737	ss
620	1,646	1,651	ss	1,646	1,647	ss
622	1,569	1,574	ss	1,570	1,571	ss
640	1,445	1,448	ss	—	—	—

<sup>a</sup> Mit Tesafilmschutz.

sst = sehr stark; st = stark; s = schwach; ss = sehr schwach.

### Infrarot-Spektren

IR-Spektren verschiedener Hexamminmetall-Komplexe wurden schon oft untersucht (vgl. z. B.<sup>1, 14-16</sup> sowie die dort angegebene Literatur). In den meisten Fällen wurden jedoch nur Messungen an Verbindungen mit einfachen Anionen (z. B. Halogeniden) durchgeführt. Deshalb schien es besonders interessant zu beobachten, wie sich die komplexen Kationen gegenüber komplizierteren Anionen verhalten. Einige der hier untersuchten Verbindungen sind schon früher in zwei Arbeiten von *Vittange*<sup>17, 18</sup> behandelt worden. Auf eine Diskussion der Spektren wurde jedoch dort verzichtet.

#### a) Schwingungen der Kationen

Die Schwingungen des Kations  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]^{n+}$  kann man aufteilen in die Schwingungen des Oktaeders  $\text{MeN}_6$  und in die Schwingungen der

Gruppe  $Me-NH_3$ <sup>14, 15</sup>. Die charakteristischen Frequenzbereiche für die Schwingungen des gebundenen  $NH_3$  sind gut bekannt:  $NH$ -Valenzschwingungen: 3150—3350  $cm^{-1}$ , symm.  $NH_3$ -Deformationsschwingung: 1300—1400  $cm^{-1}$ , entartete  $NH_3$ -Deformationsschwingung: 1600 bis 1650  $cm^{-1}$ ,  $NH_3$ -“rocking”-Schwingung: 850—550  $cm^{-1}$ . Die lange diskutierte Frage nach dem Frequenzbereich der  $Me-N$ -Schwingungen

Tabelle 5. Pulverdiagramme von  $[Co(NH_3)_6](ReO_4)_3 \cdot 2 H_2O$  und  $[Cr(NH_3)_6](ReO_4)_3 \cdot 2 H_2O$

$[Co(NH_3)_6](ReO_4)_3 \cdot 2 H_2O$		$[Cr(NH_3)_6](ReO_4)_3 \cdot 2 H_2O$	
$d_{\text{beob.}}$	$I/I_0$	$d_{\text{beob.}}$	$I/I_0$
7,74	22	7,76	17
7,38	26	7,42	40
7,21	20	—	—
5,83	26	5,88	19
4,87	100	4,91	100
4,77	41	—	—
4,53	12	4,51	37
4,44	23	—	—
3,87	49	3,88	63
3,85	43	3,84	51
3,81	35	—	—
3,69	8	—	—
3,59	57	3,60	82
3,31	15	3,34	17
3,26	29	3,30	19
3,19	25	3,21	25
3,14	27	3,16	43
3,12	38	3,14	32
2,91	4	—	—
2,67	14	2,66	16
2,63	15	2,59	9
2,60	11	2,56	6

konnte erst vor kurzem endgültig geklärt werden<sup>1, 16, 19, 20</sup>. Die  $Me-N$ -Schwingungen liegen für dreiwertige Metalle im Bereich 400—500  $cm^{-1}$ , für zweiwertige zwischen 300 und 400  $cm^{-1}$ . Die  $\delta$  ( $Me-N$ ) treten zwischen etwa 200 und 300  $cm^{-1}$  auf.

Wir haben in den meisten Fällen die IR-Spektren zwischen 4000 und 400  $cm^{-1}$  und in einigen Fällen bis 33  $cm^{-1}$  gemessen. Aus Tab. 8 sind die Kationenschwingungen der Hexamminchrom(III)- und -kobalt(III)-Verbindungen zu entnehmen. Die entsprechenden Schwingungen der Hexamminnickel(II)-Verbindungen sind in Tab. 9 zusammengestellt.

Tabelle 6. Pulverdiagramme von  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{MoO}_2\text{S}_2$  und  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{WO}_2\text{S}_2$  von  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{MoOS}_3$  und  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{WOS}_3$ , von  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{MoS}_4$  und  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{WS}_4$

$d_{\text{beob.}}$	$I/I_0$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{WO}_2\text{S}_2$	$d_{\text{beob.}}$	$I/I_0$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{MoOS}_3$	$d_{\text{beob.}}$	$I/I_0$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{WOS}_3$	$d_{\text{beob.}}$	$I/I_0$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{MoS}_4$	$d_{\text{beob.}}$	$I/I_0$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{WS}_4$
6,56	s	6,65	st	5,50	sst	5,53	sst	6,32	ss	6,25	s	6,25	ss	s
—	—	5,58	s	5,36	m	5,36	m	5,54	sst	5,54	sst	5,54	sst	sst
5,40	ss	5,42	ss	5,31	st	5,32	m	4,09	s	4,09	s	4,09	s	s
4,38	s	4,44	ss	4,66	s	4,72	ss	3,77	s	3,78	s	3,78	s	s
4,00	ss	4,02	ss	4,21	s	4,19	s	3,49	ss	3,50	s	3,50	ss	s
3,29	ssst	3,32	ssst	4,03	s	4,04	s	3,34	ss	3,32	ss	3,32	ss	ss
2,63	st	2,66	s	3,78	m	3,80	m	3,26	ss	3,27	ss	3,27	ss	ss
2,57	ss	2,61	s	3,39	m	3,41	s	3,12	ss	3,13	s	3,13	ss	s
—	—	2,54	ss	3,29	ss	3,32	s	2,88	ss	2,87	ss	2,87	ss	ss
—	—	2,52	ss	3,11	s	3,12	s	2,80	ss	2,80	ss	2,80	ss	ss
—	—	2,47	ss	2,95	s	2,97	ss	2,57	ss	2,57	ss	2,57	ss	s
2,34	ss	2,35	s	2,87	s	2,87	ss	2,44	ss	2,44	s	2,44	ss	s
2,31	s	2,31	s	2,72	m	2,72	ss	2,40	ss	2,41	ss	2,41	ss	ss
2,20	ss	2,22	s	2,53	m	2,54	s	2,24	ss	2,24	ss	2,24	ss	ss
—	—	1,98	ss	2,47	ss	2,47	ss	2,18	ss	2,18	ss	2,18	ss	s
—	—	1,92	ss	2,41	s	2,41	s	2,05	ss	2,05	ss	2,05	ss	ss
1,87	s	1,90	s	2,38	s	2,39	s	2,00	ss	2,00	ss	2,00	ss	ss
—	—	2,32	s	2,32	s	2,32	ss	—	—	—	—	—	—	—
—	—	2,24	ss	2,24	ss	2,24	s	—	—	—	—	—	—	—
—	—	2,19	ss	2,19	ss	2,20	s	—	—	—	—	—	—	—

a Mit Tesafilmenschutz.  
sst = sehr stark; st = stark; m = mittelstark; s = schwach; ss = sehr schwach.

Tabelle 7. Pulverdiagramme<sup>a</sup> von  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{MnO}_4)_2$  und  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ReO}_4)_2$ , von  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{CrO}_4)_3$  und  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{CrO}_4$

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{MnO}_4)_2$		$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ReO}_4)_2^a$		$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{CrO}_4)_3$		$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{CrO}_4^a$	
$d_{\text{beob.}}$	$I/I_0$	$d_{\text{beob.}}$	$I/I_0$	$d_{\text{beob.}}$	$I/I_0$	$d_{\text{beob.}}$	$I/I_0$
6,82	56	6,44	ss	6,35	56	7,25	s
6,37	100	5,50	ss	5,63	38	6,81	ss
5,94	21	5,10	ss	5,29	30	5,14	sst
5,62	21	4,76	s	4,93	18	4,93	m
5,05	19	4,48	st	4,55	23	3,63	s
4,17	50	4,30	ss	4,32	100	3,56	m
4,08	71	4,23	ss	4,22	44	2,99	s
3,78	24	3,88	sst	4,13	22	2,92	s
3,60	24	3,47	s	3,99	33	2,29	ss
3,58	18	3,34	ss	3,70	26	2,27	ss
3,42	17	3,16	ss	3,53	10	2,08	ss
2,97	14	3,05	s	3,38	13	2,03	ss
2,85	11	2,62	ss	2,76	30		
2,74	12	2,59	s	2,71	30		
2,27	10	2,44	ss	2,62	23		
2,19	7	2,37	ss	1,90	11		
2,12	7	2,34	m	1,88	8		
2,03	10	2,24	ss	1,86	11		
		1,94	s				
		1,83	ss				
		1,78	s				
		1,73	s				

<sup>a</sup> Mit Tesafilmschutz.  
sst = sehr stark; st = stark; m = mittelstark; s = schwach; ss = sehr schwach.

## b) Schwingungen der Anionen

Aus Tab. 10 sind die Frequenzwerte der Valenzschwingungen der verschiedenen untersuchten Anionen zu entnehmen. In Tab. 11 sind die

Tabelle 8. Kationenschwingungen der  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ - und  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Verbindungen im Bereich 2000—400  $\text{cm}^{-1}$

	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$	$\rho(\text{NH}_3)$	$\nu(\text{Me}-\text{N})$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{MnO}_4)_3$	1605 s	1340 st 1317 Sch	803 st	?
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	1610 m	1345 st 1334 Sch	848 st	500 s
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{MnO}_4)_3$	1600 s	1332 st	728 st	460 s
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	1610 st	1313 st	775 st	462 s
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{CrO}_4)_3$	1626 st	1327 sst 1291 Sch	807 st	460 s

sst = sehr stark; st = stark; m = mittelstark; s = schwach; Sch = Schulter.

Tabelle 9. Kationenschwingungen der  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Salze im Bereich 2000—500  $\text{cm}^{-1}$

	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$	$\rho(\text{NH}_3)$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{MnO}_4)_2$	1610 sst	1225 sst	647 sst
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ReO}_4)_2$	1617 sst	1212 Sch	640 sst
	1588 st	1195 sst	540 Sch
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{CrO}_4$	1618 st	1238 Sch 1210 sst 1192 Sch	675 st
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{MoO}_4$	1612 sst	1222 sst 1185 Sch	641 st
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{WO}_4$	1620 st	1210 sst	665 m
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{MoO}_2\text{S}_2$	1610 st	1198 sst	668 Sch 661 sst
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{MoOS}_3$	1601 st	1202 sst	660 sst
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{MoS}_4$	1605 s	1210 sst	659 sst
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{WO}_2\text{S}_2$	1603 m	1198 st	655 st
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{WOS}_3$	1608 sst	1210 sst	660 st
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{WS}_4$	1600 s	1220 st	665 st

sst = sehr stark; st = stark; m = mittelstark; s = schwach; Sch = Schulter.

Frequenzen der Schwingungen angeführt, die für einige Verbindungen unter 400  $\text{cm}^{-1}$  gemessen wurden. Die Spektren zeigen, daß  $\nu(\text{Me}-\text{N})$  immer mit geringerer Intensität als  $\delta(\text{Me}-\text{N})$  auftritt. Wie erwartet,

sind in beiden Hexamminnickel(II)-Verbindungen die zwei Metall—Stickstoff-Schwingungen im Vergleich zu denen bei Komplexen mit dreiwertigen Metallzentralatomen zu niedrigeren Frequenzen verschoben.

Tabelle 10. Valenzschwingungen der Anionen

	$\nu_{as}(MeO)—\nu_3(F_2)$	$\nu_s(MeO)—\nu_1(A_1)$
$[Co(NH_3)_6](MnO_4)_3$	913 sst, 897 sst	?
$[Co(NH_3)_6](ReO_4)_3 \cdot 2 H_2O$	922 sst	975 s
$[Cr(NH_3)_6](MnO_4)_3$	923 Sch, 914 sst, 892 sst	?
$[Cr(NH_3)_6](ReO_4)_3 \cdot 2 H_2O$	922 sst	971 s
$[Cr(NH_3)_6]_2(CrO_4)_3$	890 sst, 837 sst	837 (?) s
$[Ni(NH_3)_6](MnO_4)_2$	910 Sch, 889 sst	841 s
$[Ni(NH_3)_6](ReO_4)_2$	910 sst	965 s
$[Ni(NH_3)_6](CrO_4)$	902 Sch, 880 sst, 855 sst	837 s
$[Ni(NH_3)_6](MoO_4)$	840 st, 791 st	897 s
$[Ni(NH_3)_6](WO_4)$	820 sst	920 (?) s

	$\nu(MeO)$	$\nu(MeS)$
$[Ni(NH_3)_6]MoO_2S_2$	873 sst, 810 sst	483 st
$[Ni(NH_3)_6]MoOS_3$	859 sst	478 sst, 460 Sch
$[Ni(NH_3)_6]MoS_4$	—	477 sst
$[Ni(NH_3)_6]WO_2S_2$	887 sst, 838 sst	457 st, 471 Sch
$[Ni(NH_3)_6]WOS_3$	861 sst	460 sst
$[Ni(NH_3)_6]WS_4$	—	459 sst

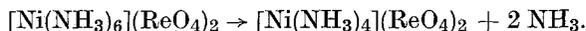
sst = sehr stark; st = stark; s = schwach; Sch = Schulter.

Tabelle 11. Schwingungsfrequenzen einiger Verbindungen im Bereich 400—150  $cm^{-1}$ 

	$\nu(MeN)—\nu_3(F_{1u})$	$\delta(MeN)—\nu_4(F_{1u})$	$(MeO)—\nu_4(F_2)$
$[Co(NH_3)_6](MnO_4)_3$	?	335 st	400 s
$[Co(NH_3)_6](ReO_4)_3 \cdot 2 H_2O$	500 s	310 st	340 s
$[Cr(NH_3)_6](MnO_4)_3$	460 s (?)	269 sst	400 s
$[Cr(NH_3)_6](ReO_4)_3 \cdot 2 H_2O$	462 s	272 st	340 s
$[Ni(NH_3)_6](MnO_4)_2$	325 st	240 sst	399 s
$[Ni(NH_3)_6](ReO_4)_2$	324 s	235 sst	340 m

sst = sehr stark; st = stark; m = mittelstark; s = schwach.

Interessante Beobachtungen ließen sich am Verhalten von  $[Ni(NH_3)_6](ReO_4)_2$  machen. Diese Verbindung zersetzt sich an der Luft relativ schnell<sup>3</sup> gemäß:



Sowohl mit den IR-Spektren als auch mit den Pulverdiagrammen konnte man diesen Zerfall deutlich verfolgen. Das IR-Spektrum des Zeretzungsproduktes zeigt viel mehr Banden als das des Hexammin-Komplexes.

### c) Diskussion der Spektren

Obwohl für die meisten der hier untersuchten Verbindungen keine Strukturdaten vorliegen, kann man aus den IR-Spektren einige allgemeine Schlüsse ziehen. So zeigte z. B. eine erste Übersicht sofort, daß die Kationen keinen nennenswerten Einfluß auf die Anionenschwingungen ausüben. Allgemein würde man erwarten, daß sich mit steigender Ladung der Kationen ein größerer Einfluß auf die inneren Schwingungen der Anionen bemerkbar machen sollte<sup>21, 22</sup>. Wir konnten dies bei den hier untersuchten Verbindungen jedoch nicht beobachten. Man kann daher annehmen, daß hier wahrscheinlich der Einfluß höher geladener Kationen auf die Anionenschwingungen durch die sehr großen Kationenradien nicht wirksam wird. Eine ähnliche Annahme wurde schon früher bei der Untersuchung anderer Salze mit großen Kationen gemacht<sup>13, 23</sup>. Besonders interessant ist wieder, daß die Permanganate praktisch keine Störung zeigen, was schon früher bei einer größeren Reihe von Permanganaten mit einfachen ein- und zweiwertigen Kationen beobachtet wurde<sup>24</sup>.

Bei den reinen Thio- bzw. gemischten Thiooxoverbindungen wird, wie erwartet, der Einfluß der Kationen auf die Anionenschwingungen noch geringer<sup>21</sup>. Interessanter als der Einfluß des Kations auf die Anionenschwingungen schien uns die systematische Untersuchung des Anioneneinflusses auf die Schwingungen der Hexamminmetallkationen zu sein. Es wurde schon früher betont, daß diese Schwingungen im starken Maße von den Anionen beeinflußt werden<sup>14</sup>, einige Beispiele hierüber gibt es auch in der Literatur (vgl. z. B.<sup>11, 16, 25</sup>), aber es wurden bisher nur wenig systematische Betrachtungen gemacht<sup>1</sup>.

Bekanntlich werden die  $\text{NH}_3$ -“rocking”- und die  $\delta\text{s}(\text{NH}_3)$ -Schwingung stark von der Umgebung beeinflußt. Wir haben gefunden, daß die  $\rho(\text{NH}_3)$  in IR-Festkörperspektren außerordentlich charakteristisch für eine bestimmte Verbindung ist und daß man ihre Lage bzw. ihre systematischen Verschiebungen im Zusammenhang mit den Eigenschaften der Anionen deuten kann. In den Tab. 12 und 13 sind die “rocking”-Schwingungen der verschiedenen Verbindungen zusammengestellt, um ihre Abhängigkeit vom Zentralatom und Anion zu zeigen. Bei gleichem Zentralatom gibt es für die “rocking”-Schwingung einen charakteristischen Frequenzbereich (vgl. die einzelnen Vertikalreihen in Tab. 12 miteinander). Besonders interessant ist es, die Frequenzänderung mit wechselndem Anion bei gleichem Kation zu untersuchen.

Die "rocking"-Schwingung kann man sich durch Abb. 1 veranschaulichen. Diese Zeichnung verdeutlicht, daß bei der "rocking"-Schwingung die Metall—Stickstoff-Bindung besonders beansprucht wird. Dies erklärt, daß sich die Frequenz der "rocking"-Schwingung empfindlich mit der Bindungsstärke der Metall—Stickstoff-Bindung ändert. Deshalb ist diese Schwingung für das Kation charakteristisch. Andererseits wird auch bei Wechselwirkungen der  $\text{NH}_3$ -Gruppen mit dem Anion

Tabelle 12.  $\rho(\text{NH}_3)$ -Schwingungsfrequenzen in den Hexammin-komplexen von  $\text{Co(III)}$ ,  $\text{Cr(III)}$  und  $\text{Ni(II)}$

	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
$\text{MnO}_4^-$	803	728	647
$\text{ReO}_4^-$	848	775	640
$\text{CrO}_4^{2-}$		807	675
$\text{MoO}_4^{2-}$			641
$\text{WO}_4^{2-}$			665

Tabelle 13.  $\rho(\text{NH}_3)$ -Schwingungsfrequenzen bei  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Thio- und Thiooxoanionen

	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	662
$\text{MoOS}_3^{2-}$	660
$\text{MoS}_4^{2-}$	650
$\text{WO}_2\text{S}_2^{2-}$	655
$\text{WOS}_3^{2-}$	655
$\text{WS}_4^{2-}$	653

(z. B. durch schwache Wasserstoffbrückenbindungen) die N—H-Bindung geschwächt und dadurch gleichzeitig die  $\text{Me—N}$ -Bindung gestärkt. Das bedeutet, daß bei stärkerer Wechselwirkung mit dem Anion die "rocking"-Schwingung nach höheren Wellenzahlen verschoben wird.

Für  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  wurde in Lösung, wo praktisch keine Wechselwirkungen zwischen Kation und Anion vorliegen, für die "rocking"-Schwingung eine Frequenz von  $833\text{ cm}^{-1}$  gemessen<sup>16</sup>. In Festkörperspektren wird diese Frequenz wegen der auftretenden Wechselwirkungen mit dem Anion und unter dem Einfluß der Umgebung zu höheren oder niedrigeren Frequenzen verschoben. Tab. 12 zeigt z. B., daß bei den Cr-Verbindungen beim Übergang vom  $\text{MnO}_4^-$  zum  $\text{CrO}_4^{2-}$  eine Erhöhung der Schwingungsfrequenz eintritt. Dies bedeutet, daß beim Chromat die Wechselwirkung mit den  $\text{NH}_3$ -Gruppen stärker als beim Permanganat sein sollte. Dies war zu erwarten, da die Wechselwirkung

im Gitter mit steigender Anionenladung zunimmt<sup>22, 26</sup>. Beim Übergang von  $\text{MnO}_4^-$  zum  $\text{ReO}_4^-$  ist ebenfalls eine Erhöhung der Schwingungsfrequenz zu beobachten, was in diesem Fall einerseits auf die unterschiedliche Kristallstruktur (vgl. Röntgendaten, Tab. 2 und 5) und andererseits auf den Kristallwassergehalt der Rheniumverbindung zurückzuführen ist. Beim Permanganat und Perrhenat vom Hexamminkobalt-(III) ist ein ähnlicher Gang wie bei den entsprechenden Chrom-Verbindungen zu beobachten.

Bei den  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Salzen ist eine Erhöhung der Schwingungsfrequenz nur beim Übergang vom Permanganat zum Chromat zu

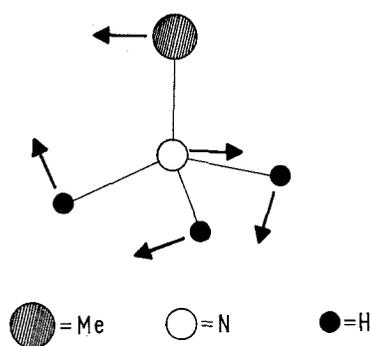


Abb. 1. Schwingungsform von  $\rho(\text{NH}_3)$

beobachten, während Permanganat und Perrhenat fast gleiche Frequenzwerte zeigen (hier soll bemerkt werden, daß in diesem Fall das Perrhenat kein Kristallwasser enthält). Bei allen Kationen nehmen die Schwingungsfrequenzen beim Übergang vom Chromat zum Molybdat bzw. Wolframat wieder ab. Dies ist sicherlich durch die größeren Ionenradien bzw. durch die Abnahme der polarisierenden Wirkung bedingt.

Die Untersuchung der Amminkomplexe der gemischten Thiooxoanionen zeigte, daß bei diesen Ionen die "rocking"-Schwingung weit weniger charakteristisch ist. Hier sind die Frequenzen auf ganz enge Bereiche beschränkt (bei den  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Salzen: 765—770  $\text{cm}^{-1}$ ; bei den  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Salzen: 655—665  $\text{cm}^{-1}$ ). Im allgemeinen nehmen die Schwingungsfrequenzen beim Übergang von einem reinen Oxo- zu einem reinen Thioanion etwas ab, was wahrscheinlich vor allem durch die Vergrößerung des Anions beim Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel bedingt ist (Ausnahme:  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{MoO}_4$  und  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{MoS}_4$ ).

Unsere Untersuchungen haben gezeigt, daß bei kristallinen Amminmetallkomplexen mit Oxoanionen die Lage der  $\text{NH}_3$ -"rocking"-Schwingung außerordentlich stark vom jeweiligen Anion abhängt. Dies ist bei den Thio- bzw. gemischten Thiooxoanionen nicht mehr der Fall.

Die symmetrische  $\text{NH}_3$ -Deformationsschwingung müßte einen ähnlichen Gang wie die "rocking"-Schwingung zeigen. Unsere Untersuchungen ergaben jedoch, daß bei den von uns diskutierten Verbindungen die  $\delta_s$ -Schwingung in fast allen Fällen auf ziemlich enge Bereiche begrenzt ist.

### Experimenteller Teil

a) *Darstellung der Proben*: Die Substanzen wurden alle nach bekannten Methoden hergestellt (vgl. Tab. 1). Im einzelnen war bei den Darstellungen folgendes zu beachten: i) Bei der Darstellung des  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{MnO}_4)_2$  ist besonders wichtig, daß man unter Eiskühlung arbeitet, da sich bei höherer Temperatur Zersetzungsprodukte bilden; ii) bei der Darstellung der Salze von Thioanionen durch doppelte Umsetzung ist auf eine hohe  $\text{NH}_3$ -Konzentration während der gesamten Darstellung zu achten. Die Niederschläge wurden mit Ammoniak,  $\text{NH}_3$ -gesätt. Äthanol und Äther gewaschen und anschließend im  $\text{NH}_3$ -Strom getrocknet. Bei der Darstellung von Hexamminnickel(II)-Molybdat, -Wolframat und -Chromat ist bei der Herstellung der schwerlöslichen nichtkomplexen Salze aus  $\text{NiSO}_4$ -Lösung und  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ - bzw.  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ -Lösung wichtig, daß die Niederschläge sorgfältig gewaschen werden (Waschwasser muß sulfatfrei sein!). Bei der anschließenden Fällung aus Ammoniak mit Äthanol ist auf hohe  $\text{NH}_3$ -Konzentration zu achten, da sonst wie bei den Thiosalzen Zersetzung eintritt. Die Substanzen werden mit  $\text{NH}_3$ -gesätt. Äthanol und Äther gewaschen und im  $\text{NH}_3$ -Strom getrocknet.

Die Analysen wurden nach Standard-Methoden durchgeführt<sup>27, 28</sup>.

b) *Röntgendiagramme*: Die Pulverdifraktogramme wurden mit einem Röntgendiffraktometer der Fa. Philips gemessen. Für alle Messungen wurde Cu-K $\alpha$ -Strahlung benutzt. Da viele der untersuchten Verbindungen sich an der Luft unter  $\text{NH}_3$ -Abgabe zersetzen, wurde ein großer Teil der Proben während der Messung mit einem Tesafilmschutz versehen.

c) *IR-Spektren*: Die IR-Spektren der Nujolsuspensionen wurden teils an einem Gerät der Fa. Leitz, teils mit dem Perkin-Elmer (Typ 225) gemessen (im Bereich unterhalb 200  $\text{cm}^{-1}$  mit einem Beckman IR 11).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für ihre Unterstützung und der Fa. Degussa (Hanau) für die Überlassung von Rheniumheptoxid. Einer von uns (*E. J. B*) dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung (Bonn-Bad Godesberg) sowie dem „Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina“ für ihre Unterstützung.

### Literatur

- <sup>1</sup> *D. M. Adams*, Metal Ligands and Related Vibrations. London: Arnold. 1967.
- <sup>2</sup> *E. Wilke-Dörfurt*, *G. Balz* und *A. Weinhard*, Z. anorg. allgem. Chem. **185**, 417 (1930).
- <sup>3</sup> *E. Wilke-Dörfurt* und *Th. Gunzert*, Z. anorg. allgem. Chem. **215**, 373 (1933).
- <sup>4</sup> *R. S. Drago* und *H. G. Sisler*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1811 (1957).
- <sup>5</sup> *T. Klobb*, Bull. Soc. Chim. France **48**, 241 (1887).

- <sup>6</sup> *H. V. A. Briscoe, P. L. Robinson und A. J. Rudge*, J. Chem. Soc. **1931**, 2211.
- <sup>7</sup> *F. Ephraim und F. Müller*, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 973 (1921).
- <sup>8</sup> *A. Müller und E. Diemann*, Z. Naturforsch. **23 b**, 1607 (1968).
- <sup>9</sup> *W. Gibbs und F. A. Genth*, Amer. J. Sci. **23**, 337 (1857).
- <sup>10</sup> *L. Sonnenschein*, J. Prakt. Chem. **53**, 341 (1851).
- <sup>11</sup> *E. J. Baran und P. J. Aymonino*, Z. anorg. allgem. Chem. **362**, 215 (1968).
- <sup>12</sup> *A. Müller und B. Krebs*, Naturwiss. **52**, 494 (1965).
- <sup>13</sup> *E. J. Baran*, Z. anorg. allgem. Chem. **382**, 80 (1971).
- <sup>14</sup> *K. Nakamoto*, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 2. Aufl. New York: Wiley. 1970.
- <sup>15</sup> *H. Siebert*, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorg. Chemie. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1966.
- <sup>16</sup> *H. Siebert und H. H. Eysel*, J. Molec. Struct. **4**, 29 (1969).
- <sup>17</sup> *M. Viltange*, Mikrochim. Acta [Wien] **1964**, 461.
- <sup>18</sup> *M. Viltange*, Mikrochim. Acta [Wien] **1965**, 609.
- <sup>19</sup> *T. E. Haas und J. R. Hall*, Spectrochim. Acta [London] **22**, 988 (1966).
- <sup>20</sup> *T. W. Swaddle, P. J. Craig und P. M. Boorman*, Spectrochim. Acta **26 A**, 1559 (1970).
- <sup>21</sup> *E. J. Baran und P. J. Aymonino*, Anales Asoc. Quím. Argent. **56**, 11 (1968).
- <sup>22</sup> *E. J. Baran und A. Müller*, The Influence of Cations on the Internal Vibrations of Inorganic Oxo and Thioanions. Vortrag am Xth European Congress on Molecular Spectroscopy, Liège (Belgien), 1969.
- <sup>23</sup> *A. Müller, F. Bollmann und E. J. Baran*, Z. anorg. allgem. Chem. **370**, 238 (1969).
- <sup>24</sup> *E. J. Baran und P. J. Aymonino*, Mh. Chem. **99**, 1584 (1968).
- <sup>25</sup> *J. M. Terrase, H. Poulet und J. P. Mathieu*, Spectrochim. Acta [London] **20**, 305 (1964).
- <sup>26</sup> *E. J. Baran und A. Müller*, Spectrochim. Acta **27 A**, 517 (1971).
- <sup>27</sup> *Scott's Standard Methods of Chemical Analysis*, Bd. I. New York: Van Nostrand. 1946.
- <sup>28</sup> *K. Kodama*, Methods of Quantitative Inorganic Analysis. New York: J. Wiley. 1963.