

## Über Tetramminmetallchalkogenometallate

Von

A. Müller, Irene Böschen, E. J. Baran und P. J. Aymonino

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

(Eingegangen am 3. Juli 1972)

### *Tetramminmetallchalkogenometallates*

The preparation, the vibrational spectra and structure data of chromates, molybdates, tungstates, permanganates and perhenates of the complex cations  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  and  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  are reported. The structural data and the infrared spectra are discussed.

Es wird über die Darstellung sowie schwingungsspektroskopische und röntgenographische Untersuchung von Chromaten, Molybdaten, Wolframaten, Permanganaten und Perrhenaten der komplexen Kationen  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  und  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  berichtet. Die Strukturdaten sowie IR-Spektren werden diskutiert.

In der vorangehenden Mitteilung dieser Reihe haben wir einige Chalkogenometallate mit Hexamminmetallkomplexen als Kationen untersucht<sup>1</sup>. Im zweiten Teil unserer Arbeit über Amminmetallchalkogenometallate wollen wir Ergebnisse unserer Untersuchungen an den Tetramminmetallkomplexen ( $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  und  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ) mitteilen.

### Darstellung der Verbindungen

Die untersuchten Verbindungen sind zum Teil in der Literatur bekannt (vgl. Tab. 1). Die drei Permanganate und  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{CrO}_4$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{MoO}_4$  sowie  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{WO}_4$  wurden von uns erstmals dargestellt. Es wurden die für analoge Verbindungen bekannten Darstellungsmethoden verwendet. Allgemein lassen sich die benutzten präparativen Methoden zu den folgenden zwei Gruppen zusammenfassen (vgl. auch<sup>1</sup>):

A. Doppelte Umsetzung der Tetramminmetallechloride oder -sulfate mit einem löslichen Salz des jeweiligen Anions.

B. Behandlung der schwerlöslichen Niederschläge der basischen Salze mit konzentriertem Ammoniak und anschließende Fällung mit Äthanol.

Tabelle 1. Zusammenstellung der untersuchten Verbindungen

	Analysergebnisse <sup>a</sup>		Literatur zur Darstellung	Eigenschaften
	(in Klammern Darstellungsmethode)			
[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](MnO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub> : gef. 17,8 (ber. 18,43)% (A)		b	violett, explodiert beim Verreiben
[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub> : gef. 10,6 (ber. 10,78)% (A)		2	blau
[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> CrO <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub> : gef. 27,0 (ber. 27,51)% (B)		b	grün, instabil <sup>c</sup>
[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> MoO <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub> : gef. 23,1 (ber. 23,36)% (B)		b	blau, instabil <sup>c</sup>
[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> WO <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub> : gef. 17,2 (ber. 17,95)% (B)		b	blau, instabil <sup>c</sup>
[Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](MnO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub> : gef. 18,3 (ber. 18,34)% (A)		b	violett, explodiert beim Verreiben
[Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub> : gef. 10,4 (ber. 10,74)% (A)		3	weiß
[Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> CrO <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub> : gef. 27,1 (ber. 27,30)% (B)		4	gelb, instabil <sup>c</sup>
[Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> WO <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub> : gef. 16,7 (ber. 17,86)% (B)		5	weiß, instabil <sup>c</sup>
[Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](MnO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub> : gef. 16,0 (ber. 16,28)% (A)		b	violett, explodiert beim Verreiben
[Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub> : gef. 9,9 (ber. 10,00)% (A)		3, 5	weiß, instabil <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Im Falle der bisher nicht bekannten Verbindungen wurden ebenfalls die Metalle analytisch bestimmt.

<sup>b</sup> Diese Arbeit.

<sup>c</sup> Zersetzung unter Abgabe von NH<sub>3</sub>.

Tabelle 2. Pulverdiagramme von  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2$  und  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$ 

<i>hkl</i>	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2$			$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$		
	<i>d</i> <sub>beob.</sub>	<i>d</i> <sub>ber.</sub>	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>	<i>d</i> <sub>beob.</sub>	<i>d</i> <sub>ber.</sub>	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>
111	5,93	5,94	26	6,09	6,09	44
200	5,14	5,14	17	5,26	5,27	5
220	3,64	3,64	100	3,72	3,73	100
311	3,104	3,101	23	3,175	3,179	40
222	2,977	2,968	6	3,048	3,043	2
400	2,571	2,570	5	2,633	2,635	9
331	2,368	2,359	4	2,415	2,414	5
420	2,307	2,299	3	—	—	—
422	2,105	2,099	16	2,151	2,151	25
511/333	1,987	1,978	3	2,028	2,028	8
440	1,823	1,817	8	1,861	1,863	10
531	—	—	—	1,780	1,782	5
620	1,624	1,625	6	1,665	1,666	9
533	—	—	—	1,608	1,607	2
444	—	—	—	1,522	1,521	2
551/711	—	—	—	1,475	1,476	2

Tabelle 3. Pulverdiagramme von  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2$  und  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$ 

<i>hkl</i>	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2$			$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$		
	<i>d</i> <sub>beob.</sub>	<i>d</i> <sub>ber.</sub>	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>	<i>d</i> <sub>beob.</sub>	<i>d</i> <sub>ber.</sub>	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>
111	6,02	6,03	38	6,16	6,16	26
200	5,22	5,22	34	5,33	5,33	10
220	3,69	3,69	100	3,76	3,77	100
311	3,148	3,148	22	3,218	3,217	30
222	3,013	3,014	12	3,079	3,080	3
400	2,610	2,610	6	2,667	2,667	13
331	2,398	2,395	10	2,452	2,448	4
420	2,335	2,335	11	2,382	2,384	3
422	2,132	2,132	21	2,185	2,178	28
511/333	2,012	2,010	4	2,054	2,053	6
440	1,846	1,846	7	1,884	1,886	12
531	—	—	—	1,804	1,804	4
620	1,650	1,651	5	1,688	1,687	10
444	—	—	—	1,540	1,540	1

Tab. 1 gibt eine Übersicht über die untersuchten Verbindungen. Die jeweilige Darstellungsmethode (A oder B) ist hinter den Analysenergebnissen in Klammern angeführt. Weitere Einzelheiten zur Darstellung sind im experimentellen Teil dieser Arbeit angegeben.

## Röntgenographische Untersuchung

Von allen Verbindungen haben wir Pulverdiffraktogramme gemessen und ausgewertet. Die Pulverdiagramme der Permanganate und Perrhenate von  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  und  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  ließen sich kubisch indizieren. Für die Gitterkonstanten ergaben sich folgende Werte:

$$\begin{aligned} [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2: a &= 10,31 \pm 0,03 \text{ \AA}; \\ [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2: a &= 10,53 \pm 0,03 \text{ \AA}; \\ [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2: a &= 10,44 \pm 0,03 \text{ \AA}; \\ [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2: a &= 10,67 \pm 0,03 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Die vier Verbindungen sind isostrukturell. Nach den Auslöschungsbedingungen, die sich bei den hier betrachteten kleinsten Zellen ergeben ( $hkl$  nur mit  $h+k=2n$  und  $k+l=2n$  vorhanden), sind folgende Raumgruppen möglich:  $F23-T^2$ ,  $Fm\bar{3}-T_h^3$ ,  $F432-O^3$ ,  $F\bar{4}3m-T_d^2$  und  $Fm\bar{3}m-O_h^5$ . Eine sinnvolle Besetzung der Punktlagen ist dabei nur in der Raumgruppe  $T_d^2-F\bar{4}3m$  gegeben. Die aus den Pulveraufnahmen ermittelten Daten sind aus Tab. 2 und 3 zu entnehmen (vgl. auch<sup>6</sup>).

Messungen an Einkristallen von  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2$  und  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4] \cdot (\text{ReO}_4)_2$  im Rahmen einer vollständigen Strukturbestimmung zeigten äußerst schwache zusätzliche Reflexe, die in den Pulverdiagrammen nicht meßbar waren. Hierbei ergab sich, daß in den genannten Verbindungen eine Überstruktur vorliegt. Unter Einbeziehung der schwachen zusätzlichen Reflexe sind die Gitterkonstanten zu verdoppeln (z. B.  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2$ :  $a = 20,653 \text{ \AA}$ ) und  $Z = 32$  zu setzen. Die neuen Auslöschungsbedingungen ergeben ebenfalls eine kubisch flächenzentrierte Zelle. Es ließ sich zeigen, daß in der größeren Zelle eine schwache Verzerrung der Tetraedereinheiten vorliegt, da sich bei Annahme von exakt tetraedrischer Umgebung die Intensitäten der schwachen Zusatzreflexe zu Null berechnen. Die Raumgruppe für die Struktur mit größerer Zelle konnte nicht exakt ermittelt werden (vgl. auch Tab. 5).

Außer bei den vier oben erwähnten Verbindungen liegt auch im  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OsO}_3\text{N})_2$  und  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{OsO}_3\text{N})_2$  eine Überstruktur mit kleiner Zelle ( $T_d^2$ ) und  $Z = 4$  vor (vgl.<sup>7</sup>). In allen Fällen stimmten die berechneten Intensitäten bei Annahme der folgenden Besetzung der kleinen Zelle:

$$\begin{aligned} \text{Zn bzw. Cd}: & \quad 4b \quad (x = 1/2) \\ \text{Mn}_I, \text{Re}_I \text{ bzw. Os}_I: & \quad 4a \quad (x = 0) \\ \text{Mn}_{II}, \text{Re}_{II} \text{ bzw. Os}_{II}: & \quad 4c \quad (x = 1/4) \end{aligned}$$

sehr gut mit den gemessenen überein.

Wie aus Tab. 4 ersichtlich ist, ließ sich  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{WO}_4$  ebenfalls kubisch indizieren. Für die Gitterkonstante ergab sich dabei  $a = 10,41 \pm 0,03 \text{ \AA}$ . Das entsprechende Molybdat zeigt jedoch wider Erwarten ein komplizierteres Pulverdiagramm. Da auch die Analysenergebnisse mehrerer Proben unbefriedigend waren, ist dies wahrscheinlich auf Verunreinigungen zurückzuführen.

Die röntgenographischen Daten von allen kubischen Verbindungen sind in Tab. 5 zusammengefaßt, dabei soll noch einmal erwähnt werden, daß bei den Permanganaten und Perrhenaten eine Überstruktur vorliegt, wobei sich für die exakte Struktur die angegebenen  $a$ -Werte verdoppeln und somit  $Z = 32$  zu setzen ist.

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{CrO}_4$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{MoO}_4$  und  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{WO}_4$  kristallisieren nicht kubisch. Ihre sehr ähnlichen Pulverdiagramme (vgl. Tab. 6) deuten darauf hin, daß die drei Verbindungen sehr wahrscheinlich isostrukturell sind. Tab. 7 gibt die Pulverdiagramme von  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2$  und  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$  wieder, die jedoch keine Ähnlichkeit der Reflexabfolge zeigen.

Tabelle 4. Pulverdiagramm von  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{WO}_4^a$ 

$hkl$	$d_{\text{beob.}}$	$d_{\text{ber.}}$	$I/I_0$
111	6,02	6,01	ss
200	5,21	5,21	sst
220	3,685	3,682	s
311	3,131	3,139	s
222	3,006	3,006	ss
400	2,605	2,603	ss
331	2,389	2,389	ss
420	2,329	2,328	s
422	2,127	2,125	ss
511/333	2,003	2,004	ss
440	1,840	1,840	ss
531	1,759	1,760	ss
600/442	1,735	1,735	ss
620	1,646	1,646	ss
533	1,589	1,587	ss
622	1,569	1,569	ss

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

<sup>a</sup> Mit Tesafilmschutz.

Tabelle 5. Röntgenographische Daten der kubischen Tetramminmetallchalkogenometallate<sup>a</sup>

	$a$ [Å]	$d_{\text{pyk.}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$d_{\text{rö}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$Z$	Raumgruppe
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2$	10,44 (20,88)	2,41	2,44	4 (32)	( $T_d^2$ — $F\bar{4}3m$ ) <sup>b</sup>
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$	10,67 (21,34)	3,71	3,72	4 (32)	( $T_d^2$ — $F\bar{4}3m$ )
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2$	10,31 (20,62)	2,23	2,27	4 (32)	( $T_d^2$ — $F\bar{4}3m$ )
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$	10,53 (21,06)	3,60	3,60	4 (32)	( $T_d^2$ — $F\bar{4}3m$ )
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{WO}_4$	10,41	2,18	2,24	4	$T_d^2$ — $F\bar{4}3m$

<sup>a</sup> Die  $a$ - und  $Z$ -Werte in Klammern sind die der größeren Zelle.

<sup>b</sup> Raumgruppe gilt für kleine Zelle; für die größere Zelle gilt möglicherweise die Raumgruppe  $F\bar{4}3c$ — $T_d^5$ .

## IR-Spektren

Wie in der vorhergehenden Arbeit sollen auch hier Anionen- und Kationen-schwingungen getrennt behandelt werden.

Wie schon in <sup>1</sup> bemerkt, lassen sich für die Schwingungen der im Komplex

gebundenen  $\text{NH}_3$ -Moleküle charakteristische Frequenzbereiche angeben. Über die Lage der Metall—Stickstoff-Schwingungen ist für Tetramminmetallkomplexe weit weniger bekannt als für Hexamminmetallkomplexe. Deshalb war es für uns besonders interessant, einige Spektren im fernen IR zu messen, um mehr Information über die Lage dieser Schwingungen zu erhalten.

Tabelle 6. Pulverdiagramme von  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{CrO}_4^a$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{MoO}_4^a$  und  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{WO}_4^a$

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{CrO}_4$		$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{MoO}_4$		$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{WO}_4$	
$d_{\text{beob.}}$	$I/I_0$	$d_{\text{beob.}}$	$I/I_0$	$d_{\text{beob.}}$	$I/I_0$
—	—	5,89	ss	5,88	ss
5,20	m	5,28	m	5,27	sst
4,97	m	4,99	m	4,99	st
—	—	4,61	ss	4,61	ss
4,21	s	4,26	s	4,27	s
3,59	sst	3,62	sst	3,62	m
3,53	m	3,53	s	3,53	s
—	—	3,31	s	3,31	s
—	—	2,98	s	2,98	ss
2,95	ss	2,93	ss	2,93	ss
—	—	2,90	ss	2,90	ss
2,86	ss	2,86	ss	2,86	ss
2,62	ss	2,62	ss	2,62	ss
2,60	ss	2,59	ss	2,59	ss
—	—	2,56	ss	2,56	ss
—	—	2,49	ss	2,49	ss
—	—	2,47	ss	2,48	ss
2,39	s	2,36	s	2,36	ss
2,32	ss	2,32	s	2,32	s
2,30	s	2,30	s	2,31	s
2,28	s	2,27	s	2,27	ss

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

<sup>a</sup> Mit Tesafilmschutz.

Die gemessenen Frequenzen der Kationenschwingungen im Bereich  $2000\text{—}400\text{ cm}^{-1}$  sind aus Tab. 8 zu entnehmen. [Die  $\nu(\text{MeN})$ -Schwingungen sind in Tab. 10 (Spektren im fernen IR) mitangeführt]. Die Anionenschwingungen im Bereich  $2000\text{—}400\text{ cm}^{-1}$  sind in Tab. 9 zusammengestellt. Alle Frequenzen liegen im Erwartungsbereich. In Tab. 10 haben wir auch die Anionenschwingungsfrequenzen im Bereich  $500\text{—}100\text{ cm}^{-1}$  aufgeführt.

Beim Vergleich mit den entsprechenden Spektren der Hexamminmetallkomplexe<sup>1</sup> fällt auf, daß bei den Tetramminmetallkomplexen die Metall—Sauerstoff-Deformationsschwingungen des Anions viel deutlicher auftreten. Weiter ist bemerkenswert, daß sich die Metall—Stickstoff-Valenzschwingungen von  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  und  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  kaum unterscheiden. Für die  $\delta(\text{MeN})$  werden jedoch die Unterschiede zwischen den beiden Komplexen

größer. Die bisher noch umstrittene Frage nach dem genaueren Frequenzbereich von  $\delta$  ( $MeN$ ) im Tetramminkupferkomplex konnte auch bei dieser Untersuchung nicht geklärt werden. Früher wurde ein Wert von  $250\text{ cm}^{-1}$  angegeben<sup>9</sup>. Wir beobachteten für das Permanganat eine starke Bande bei  $200\text{ cm}^{-1}$  und eine mittlere bei  $250\text{ cm}^{-1}$  und für das Perrhenat zwei Banden im gleichen Frequenzbereich, aber mit umgekehrtem Intensitätsverhältnis (vgl. Tab. 10).

Tabelle 7. Pulverdiagramme von  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2$  und  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2$		$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$	
$d_{\text{beob.}}$	$I/I_0$	$d_{\text{beob.}}$	$I/I_0$
6,86	5	6,12	19
5,01	7	6,06	9
4,60	78	5,66	7
4,54	100	5,11	100
4,11	9	4,73	37
3,66	40	3,92	21
3,46	8	3,81	3
3,31	55	3,64	12
3,23	44	3,60	19
3,13	18	3,38	17
3,01	5	3,22	12
2,95	5	3,21	9
2,82	4	3,13	9
2,69	7	3,10	15
2,57	13	2,95	11
2,53	11	2,88	7
2,51	11	2,76	3
2,42	7	2,72	2
2,41	7	2,65	5
2,31	17	2,63	2
2,27	9	2,55	8
2,23	9	2,48	9
2,20	9	2,45	4

Über die genaue Lage der  $\delta$  ( $\text{ZnN}$ )- und  $\delta$  ( $\text{CdN}$ )-Schwingung war bis jetzt noch nichts bekannt (vgl. z. B.<sup>10, 11</sup>). Durch unsere Messungen scheint es jetzt als ziemlich sicher, daß sie im Tetramminzinkkomplex bei  $190\text{ cm}^{-1}$  und im Tetramminecadmiumkomplex bei  $170\text{ cm}^{-1}$  liegen.

### Diskussion der Spektren

Wie bei den Hexamminmetallkomplexen zeigte sich auch bei den Tetramminmetallkomplexen, daß die Kationen keinen nennenswerten Einfluß auf die Anionenschwingungen ausüben. Auch hier sollte man annehmen, daß die ziemlich großen Kationen dafür verantwortlich sind (vgl.<sup>1</sup>).

Tabelle 8. Kationenschwingungen im Bereich 2000—400 cm<sup>-1</sup>

	$\delta_{as}(\text{NH}_3)$	$\delta_s(\text{NH}_3)$	$\rho(\text{NH}_3)$
[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](MnO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1615 m	1244 st	685 st
[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1610 sst	1265 sst	690 st
[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]CrO <sub>4</sub>	1635 sst	1244 sst	701 st
[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]MoO <sub>4</sub>	1642 sst	1260 sst	683 st
[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]WO <sub>4</sub>	1642 sst 1620 Sch	1284 sst	684 st
[Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](MnO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1610 st	1220 sst	719 st
[Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1620 sst	1242 sst	714 st
[Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]CrO <sub>4</sub>	1615 st	1278 sst 1260 sst	719 st
[Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]WO <sub>4</sub>	1625 st	1265 st	730 st
[Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](MnO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1615 st	1190 Sch 1153 st	665 m
[Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1615 st	1195 Sch 1170 st	665 st

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

Tabelle 9. Anionenschwingungen im Bereich 2000—400 cm<sup>-1</sup>

	$\nu_{as}(\text{MeO}) (\text{F}_2)$	$\nu_s(\text{MeO}) (\text{A}_1)$
[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](MnO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	918 sst, 891 sst	836 s
[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	925 Sch, 900 sst	967 m
[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]CrO <sub>4</sub>	887 Sch, 868 sst	832 s
[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]MoO <sub>4</sub>	827 sst	890 Sch(?)
[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]WO <sub>4</sub>	844 Sch, 823 sst	—
[Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](MnO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	920 Sch, 910 sst, 898 sst	—
[Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	931 Sch, 918 sst, 901 sst	—
[Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]CrO <sub>4</sub>	885 sst, br	—
[Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]WO <sub>4</sub>	815 sst, br	—
[Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](MnO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	918 Sch, 907 sst	—
[Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	920 Sch, 912 sst, 903 Sch	—

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

Die Kenntnis der Strukturdaten der Permanganate und Perrhenate von [Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> und [Cd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> sollte eine Deutung ihrer IR-Spektren mittels der „Site-Symmetry“-Regeln erlauben. Unsere Strukturuntersuchungen ergaben, daß alle vier Verbindungen annähernd mit

$Z = 4$  in der Raumgruppe  $T_d^2$ —F43m kristallisieren, wobei  $MnO_4^-$  und  $ReO_4^-$  jeweils  $T_d$ -Punktlagen besetzen<sup>12</sup>. Man sollte also erwarten, daß im Kristall die Symmetrie des freien Ions erhalten bleibt. Dann sollte im IR-Spektrum nur eine Bande für  $\nu_3$  ( $F_2$ ) und  $\nu_4$  ( $F_2$ ) zu beobachten

Tabelle 10. Schwingungsfrequenzen im Bereich 500—100  $cm^{-1}$   
[Gerüstschwingungen für  $MeN_4$  und  $\delta(MeO)$ ]

	$\nu(MeN)$ ( $F_2$ )	$\delta(MeN)$ ( $F_2$ )	$\delta(MeO)$ ( $F_2$ )
$[Cu(NH_3)_4](MnO_4)_2$	440 s	250 m, 200? st <sup>a</sup>	402 s
$[Cu(NH_3)_4](ReO_4)_2$	435 s	255 st, 200? m <sup>a</sup>	306 sst 320 sst
$[Zn(NH_3)_4](MnO_4)_2$	435 s	195 st	385 s
$[Zn(NH_3)_4](ReO_4)_2$	425 s	191 st	320 sst 341 sst
$[Cd(NH_3)_4](MnO_4)_2$	380 s	165 st	?
$[Cd(NH_3)_4](ReO_4)_2$	375 s	170 st	317 sst 335 sst

<sup>a</sup> Zuordnung unsicher.

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

Tabelle 11. Zusammenstellung der  $\rho_s(NH_3)$ - und  $\delta_s(NH_3)$ -Schwingungsfrequenzen

	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$		$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$		$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	
$MnO_4^-$	685	1244	719	1220	665	1153
$ReO_4^-$	690	1265	714	1242	665	1170
$CrO_4^{2-}$	701	1244	719	1278	—	—
$MoO_4^{2-}$	683	1260	—	—	—	—
$WO_4^{2-}$	684	1284	730	1265	—	—
	$\rho(NH_3)$	$\delta_s(NH_3)$	$\rho(NH_3)$	$\delta_s(NH_3)$	$\rho(NH_3)$	$\delta_s(NH_3)$

sein<sup>10</sup>. Die gemessenen Spektren bestätigten diese Erwartung jedoch nicht. Die Spektren der  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ -Salze zeigen eine sehr starke und deutliche Aufspaltung von  $\nu_3$  ( $F_2$ ). Bei den  $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ -Salzen ist diese Aufspaltung geringer und nur durch schwache Schultern angedeutet. Die verbotene  $\nu_1$  ( $A_1$ )-Bande wurde bei den kubisch kristallisierenden Verbindungen nicht beobachtet. Die gemessenen Spektren zeigen also, daß „Site-Symmetry“-Betrachtungen unter Zugrundelegung der Raumgruppe  $T_d^2$  zu ihrer Deutung nicht vollständig ausreichen [d. h. bezüglich

der Aufspaltung von  $\nu_3$  ( $F_2$ ]). Entweder machen sich dynamische Effekte durch Wechselwirkung benachbarter Ionen in der Elementarzelle („factor group splitting“), die bei „Site-Symmetry“-Betrachtungen vernachlässigt werden, bemerkbar oder die Raumgruppe  $T_d^2$ , die auf Grund von Intensitätsberechnungen<sup>6</sup> für  $Z = 4$  die wirklich vorliegende Struktur sehr gut beschreibt, kann zur Deutung der Spektren im Rahmen der „Site-Symmetry“-Betrachtung nicht herangezogen werden. Es darf als wahrscheinlich angesehen werden, daß die Aufspaltung von  $\nu_3(F_2)$  durch eine schwache Verzerrung der Anionentetraeder, die im Falle der „wirklichen Struktur“ vorliegt, hervorgerufen wird (vgl. auch<sup>14</sup>).

In Tab. 11 sind die  $\rho$  ( $NH_3$ )- und  $\delta$  ( $NH_3$ )-Schwingungen der einzelnen Verbindungen noch einmal zusammengefaßt. Es zeigt sich, daß bei den Tetramminmetallkomplexen der Einfluß der Anionen auf die Lage der  $\rho$  ( $NH_3$ )-Schwingung weniger deutlich ist als bei den in der vorangehenden Arbeit untersuchten Hexamminmetallkomplexen<sup>1</sup>. Die Permanganate und Perrhenate eines Tetramminmetallkomplexes haben z. B. untereinander praktisch gleiche  $\rho$  ( $NH_3$ )-Schwingungsfrequenzen. Dies gilt für die entsprechenden Salze von Hexammincobalt(III) und Hexamminchrom(III) nicht<sup>1</sup>.

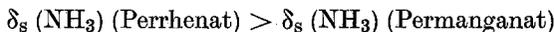
Bei den Tetramminkupfersalzen zeigte sich beim Übergang vom Permanganat zum Chromat eine Frequenzerhöhung von  $\rho$  ( $NH_3$ ), während sich zum Molybdat und Wolframat wieder eine leichte Frequenzabnahme bemerkbar machte. Die  $\rho$  ( $NH_3$ )-Schwingungen der Tetramminkupfersalze weisen also den gleichen, für die Anionenreihe charakteristischen Gang auf wie die entsprechenden Hexamminmetallkomplexe (vgl.<sup>1</sup>). Die beobachteten Frequenzunterschiede sind jedoch hier wesentlich geringer. Für die  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ -Salze war dieser Gang nicht mehr zu beobachten.

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß in Tetramminmetallkomplexen die „rocking“- $NH_3$ -Schwingung weit weniger empfindlich ist als bei den von uns untersuchten Hexamminmetallkomplexen. Zum Teil könnte das bei den hier untersuchten Verbindungen auf deren strukturelle Verwandtschaft zurückzuführen sein. Von gewisser Bedeutung ist sicherlich auch, daß die  $NH_3$ -Gruppen in den Hexamminmetallkomplexen einen größeren Raum im Kristallgitter beanspruchen und somit stärker mit den benachbarten Anionen in Wechselwirkung treten können als in den kleineren Tetramminkationen.

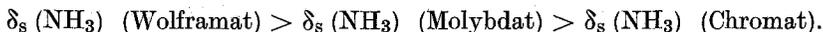
Erwähnenswert ist weiterhin, daß für Salze mit gleichen Anion gilt  $\delta$  ( $ZnNH$ )  $>$   $\delta$  ( $CuNH$ )  $>$   $\delta$  ( $CdNH$ ) [ $\delta$  ( $MeNH$ )  $\underline{\underline{=}}$   $\rho$  ( $NH_3$ )]. Dies ist auch der im allgemeinen zu erwartende Gang<sup>10, 13</sup>. Für die  $\delta_s$  ( $NH_3$ ) sollte man den gleichen Gang erwarten. Die Valenzkraftkonstanten (vgl. hierzu<sup>10, 13</sup>)  $f_{CuN}$  und  $f_{ZnN}$  sind jedoch so ähnlich, daß Einflüsse

durch interionische Wechselwirkung im Festkörper den Einfluß der Valenzkraftkonstanten auf  $\delta_s(\text{NH}_3)$  überkompensieren können.

Allgemein scheint zu gelten, daß bei den Tetramminmetallkomplexen  $\delta_s(\text{NH}_3)$  ebenfalls stark vom Anion abhängt. Es gilt für alle komplexen Kationen:



und für Tetramminkupfer(II) auch:



## Experimenteller Teil

### 1. Darstellung

Die Darstellung der bisher nicht bekannten Verbindungen soll hier etwas ausführlicher beschrieben werden:

a)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2$ ,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2$ ,  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2$ : Zu konz. eisgekühlten wäßr. Lösungen der komplexen Kationen wird jeweils konzentrierte, eisgekühlte  $\text{KMnO}_4$ -Lösung im Überschuß gegeben. Bei weiterer Kühlung kristallisieren die violetten Permanganate aus. Die Niederschläge werden mit eisgekühltem Ammoniak, Äthanol und Äther gewaschen. Ständige Eiskühlung ist erforderlich, um eine Zersetzung zu vermeiden.

b)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{CrO}_4$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{MoO}_4$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{WO}_4$ : Beim Zusammengeben einer  $\text{CuSO}_4$ - und  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ -Lösung bzw.  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ - sowie  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ -Lösung erhält man schwerlösliche Niederschläge von basischem Kupferchromat, basischem Kupfermolybdat bzw. basischem Kupferwolframmat. Die Niederschläge werden sorgfältig mit Wasser gewaschen (bis das Waschwasser sulfatfrei ist). In die wäßr. Aufschlämmungen der basischen Salze wird  $\text{NH}_3$  eingeleitet, wobei man im Falle des Chromats eine dunkelgrüne, im Falle des Molybdats und Wolframats eine dunkelblaue Lösung erhält. Aus diesen Lösungen werden mit Äthanol  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{CrO}_4$  (grün),  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{MoO}_4$  (blau) und  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{WO}_4$  (blau) gefällt. Die Salze werden aus wäßr.  $\text{NH}_3$  mehrmals umkristallisiert, anschließend mit  $\text{NH}_3$ -gesätt. Äthanol und Äther gewaschen und in  $\text{NH}_3$ -Strom getrocknet (eine hohe  $\text{NH}_3$ -Konzentration ist wichtig, da sonst leicht Zersetzung unter  $\text{NH}_3$ -Abgabe eintritt). In gut verschlossenen Gefäßen sind die Verbindungen einige Zeit haltbar.

### 2. Pulveraufnahmen

Die Messungen der Pulverdiagramme erfolgten mit einem Röntgendiffraktometer der Fa. Philips. Für alle Messungen wurde Cu-K $\alpha$ -Strahlung benutzt. Leicht zersetzliche Präparate wurden während der Aufnahme mit Tesafilm oder anderen Kunststoffolien abgedeckt.

### 3. IR-Spektren

Die Spektren im Bereich 4000—400  $\text{cm}^{-1}$  wurden mit einem Gerät der Fa. Leitz, die Spektren im fernen IR mit dem IR 11-Gerät der Fa. Beckman vermessen. Die Messung erfolgte an Nujolsuspensionen der Festkörper.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Hilfe. *E. J. B.* und *P. J. A.* danken auch noch der Alexander-von-Humboldt-Stiftung und dem „Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina“ für ihre Unterstützung.

Der Fa. Degussa, Hanau, danken wir für die Überlassung von Rhenium.

### Literatur

- <sup>1</sup> *A. Müller, I. Böschen* und *E. J. Baran*, *Mh. Chem.* **104**, 821 (1973).
- <sup>2</sup> *H. V. A. Briscoe, P. L. Robinson* und *A. J. Rudge*, *J. Chem. Soc.* **1931**, 2211.
- <sup>3</sup> *E. Wilke-Dörfurt* und *Th. Gunzert*, *Z. anorg. allg. Chem.* **215**, 371 (1933).
- <sup>4</sup> *L. Bieler*, *Ann. Chem.* **151**, 223 (1869).
- <sup>5</sup> *S. H. C. Briggs*, *J. Chem. Soc.* **85**, 677 (1904).
- <sup>6</sup> *A. Müller* und *I. Böschen*, *Z. Naturforsch.* **26 b**, 483 (1971).
- <sup>7</sup> *A. Müller, I. Böschen* und *W. Sievert*, *Z. Naturforsch.* **25 b**, 311 (1970).
- <sup>8</sup> *L. Sonnenschein*, *J. prakt. Chem.* **53**, 341 (1851).
- <sup>9</sup> *T. Shimanouchi* und *I. Nakagawa*, *Inorg. Chem.* **3**, 1805 (1964).
- <sup>10</sup> *H. Siebert*, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorg. Chemie*. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1966.
- <sup>11</sup> *D. M. Adams*, *Metal Ligand and Related Vibrations*. Arnold. 1967.
- <sup>12</sup> *R. S. Halford*, *J. Chem. Phys.* **14**, 8 (1946).
- <sup>13</sup> *K. Nakamoto*, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Wiley. 1963.
- <sup>14</sup> *A. Müller, P. Christophliemk* und *I. Tossidis*, *J. Mol. Structure* **15**, 289 (1973).