

## Experimental

The complexes were prepared according to the previous method<sup>1</sup>. The results of microanalysis are presented below. For the hydrated complexes, the amount of water was at first determined and then the analysis was carried out on the anhydrous samples.

Calc. for  $\text{Tb}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3)(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : C, 31.2; H, 1.9; N, 14.5. Found C, 31.7; H, 1.7; N, 14.9. — Calc. for  $\text{Dy}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3)(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{H}_2\text{O}$ , 5.8; C, 30.9; H, 1.9; N, 14.4. Found  $\text{H}_2\text{O}$ , 5.3; C, 30.2; H, 1.9; N, 13.9. — Calc. for  $\text{Ho}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3)(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{H}_2\text{O}$ , 5.8; C, 30.8; H, 1.9; N, 14.4. Found  $\text{H}_2\text{O}$ , 5.2; C, 30.8; H, 2.0; N, 14.1. — Calc. for  $\text{Er}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3)(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{H}_2\text{O}$ , 8.4; C, 30.7; H, 1.8; N, 14.3. Found  $\text{H}_2\text{O}$ , 8.2; C, 30.4; H, 1.6; N, 14.1. — Calc. for

$\text{Tm}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3)(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :  $\text{H}_2\text{O}$ , 2.9; C, 30.7; H, 1.8; N, 14.2. Found  $\text{H}_2\text{O}$ , 3.0; C, 30.4; H, 2.0; N, 13.9. — Calc. for  $\text{Yb}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3)(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :  $\text{H}_2\text{O}$ , 2.9; C, 30.4; H, 1.8; N, 14.2. Found  $\text{H}_2\text{O}$ , 2.9; C, 30.7; H, 1.4; N, 14.2.

The infrared spectra were measured with a Perkin Elmer 221 Spectrophotometer using KBr pellet technique. Anion exchange has taken place during the process as expected and peak due to nitrate ion vibration has been observed in these spectra.

## Acknowledgement

The author is grateful to Professor C. C. ADDISON of the University of Nottingham for his valuable comments.

# Schwingungsspektroskopische Untersuchungen anorganischer Festkörper IX<sup>1</sup> Infrarotspektren von $\text{Ni}(\text{NH}_3)_3\text{CS}_3$ und $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$

BERNT KREBS \* und ACHIM MÜLLER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. 20 a, 1664—1667 [1965]; eingegangen am 6. September 1965)

The infrared absorption frequencies of crystalline  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_3\text{CS}_3$ ,  $\text{Ni}(\text{ND}_3)_3\text{CS}_3$ ,  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$ , and  $\text{Zn}(\text{ND}_3)_2\text{CS}_3$  between 4000 and 300  $\text{cm}^{-1}$  are tabulated. The absorption bands corresponding to the fundamental vibrations are assigned. The positions of the bands are discussed in comparison with spectra of other ammine complexes and of non-complex trithiocarbonates.

Über schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Trithiocarbonaten der Übergangsmetalle liegen bisher keine Angaben in der Literatur vor<sup>2</sup>. Da derartige Messungen wahrscheinlich Aussagen über die Art der Bindung der  $\text{CS}_3$ -Gruppe am Metallion zulassen, haben wir Infrarot-Festkörperspektren von  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_3\text{CS}_3$  und  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$  sowie von den perdeutierten Derivaten dieser Verbindungen gemessen.

In Tab. 1 sind die im Bereich zwischen 4000 und 300  $\text{cm}^{-1}$  ermittelten Absorptionsmaxima (Grundschwingungen) für alle vier dargestellten Verbindungen zusammengefaßt.

Aus der Untersuchung zahlreicher Komplexverbindungen der Übergangsmetalle geht hervor<sup>3</sup>, daß

sich die Kraftkonstanten innerhalb der Liganden beim Einbau in einen Komplex im allgemeinen nicht stark ändern und daß keine starke Kopplung der Schwingungen eines Liganden mit anderen Schwingungen erfolgt. Die relativ schwache Kopplung verhindert in den meisten Fällen eine im Spektrum deutlich sichtbare Aufhebung von Entartungen innerhalb der Liganden. Die Schwingungen des Komplexes lassen sich somit in guter Näherung in Ligandenschwingungen und Gerüstschwingungen aufteilen.

Im vorliegenden Fall ist es sicher sinnvoll, die Schwingungen einem Modell zuzuordnen, das aus einer  $\text{Me} - \text{NH}_3$ -Gruppierung<sup>4</sup> und einer

<sup>1</sup> VIII. Mitteilung: B. KREBS u. A. MÜLLER, Z. Naturforsch. 20 a, 1124 [1965]; zugleich XIX. Mitteilung über Chalkogenocarbonate; XVIII. Mitteilung dieser Reihe ist die oben als erste angegebene Arbeit.

\* Z. Zt.: Brookhaven National Laboratory, Upton, L. I., N. Y., USA.

<sup>2</sup> B. KREBS, A. MÜLLER u. G. GATTOW, Z. Naturforsch. 20 b [1965]; im Druck.

<sup>3</sup> R. G. WILKINS, The Infrared Spectra of Transition Metal Complexes, in Modern Coordination Chemistry, Interscience Publ., New York 1960.

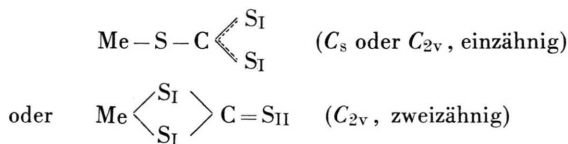
<sup>4</sup> Vgl. hierzu K. NAKAMOTO, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley & Sons, New York und London 1963.



$\text{Ni}(\text{NH}_3)_3\text{CS}_3$	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3^+$	$\text{Ni}(\text{ND}_3)_3\text{CS}_3$	$\text{Zn}(\text{ND}_3)_2\text{CS}_3^+$	
3300 (m)	3300 (m)	2500 (m)	2510 (m)	$\nu(\text{NH})$
	3250 (s)			
1612 (m)	1595 (m)	1150 (m)	1166 (m)	$\delta_e(\text{NH}_3)$
1252 (s) }	1240 (m) }			
1225 (m) }	1213 (m) }	(960)	940 (m)	$\delta_s(\text{NH}_3)$
1000 (st) }	1010 (st) }	1001 (st) }	1010 (st) }	
860 (m) }	867 (st) }	860 (m) }	867 (st) }	$\nu_{\text{as}}(\text{CS})$
	840 (m) ? }		840 (m) ? }	
635 (m)	640 (m)	(480)	(485)	$\varrho_r(\text{NH}_3)$
505 (m)	520 (s)	505 (m)	520 (s)	$\nu_s(\text{CS})$
490 (m)	494 (m)	490 (m)	494 (m)	$\pi(\text{CS}_3)$
386 (st) }	415 (s) ? }	386 (st) }	389 (m) }	$\nu(\text{MeN}) ?$
366 (s) ? }	403 (m) }	366 (s) ? }		
328 (m) *	328 (m) *	328 (m) *	328 (m) *	$\delta_e(\text{CS}_3)$

\* Aufspaltung aus meßtechnischen Gründen nur undeutlich; + eine weitere schwache Bande bei  $374\text{ cm}^{-1}$  ist nicht angegeben worden, da keine Zuordnung getroffen werden kann.

Tab. 1. IR-Absorptionsmaxima von  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_3\text{CS}_3$ ,  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$ ,  $\text{Ni}(\text{ND}_3)_3\text{CS}_3$  und  $\text{Zn}(\text{ND}_3)_2\text{CS}_3$  in  $\text{cm}^{-1}$ .



Gruppierung<sup>2</sup> besteht, falls kovalente Bindungsanteile zwischen dem Schwefel der  $\text{CS}_3$ -Gruppe und dem Metallion vorliegen.

Von verschiedenen Autoren<sup>5</sup> sind die Infrarotspektren einiger Metallnitrats ebenfalls durch die Annahme kovalenter Bindungen zwischen Metallionen und dem Sauerstoff der Nitratgruppe interpretiert worden (Erniedrigung der Symmetrie von  $D_{3h}$  nach  $\text{C}_{2v}$ ). Eine Bestimmung der Metall-Sauerstoff-Abstände durch Elektronen- und RÖNTGEN-Beugung<sup>6</sup> bestätigte diese Annahme (sehr kurze MeO-Abstände).

Legt man zur Zuordnung der Schwingungen für die  $\text{Me}-\text{NH}_3$ -Gruppierung  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie zugrunde<sup>7</sup>, so sind die in Tab. 2 angegebenen Schwingungen zu erwarten. Die Normalschwingungen lassen sich damit näherungsweise nach den irreduziblen Darstellungen

$$\Gamma_{\text{schw.}} = 3 \text{ A}_1 + 3 \text{ E}$$

der Symmetriegruppe  $\text{C}_{3v}$  klassifizieren.

Die Tatsache, daß die NH-Valenzschwingung bei beiden Verbindungen (Ni- und Zn-Salz) an der

Irreduzible Darstellung $\text{C}_{3v}$	Bezeichnung
$\nu_1(\text{A}_1)$	$\nu_s(\text{NH})$ symm. NH-Valenzschwingung
$\nu_2(\text{A}_1)$	$\delta_s(\text{NH}_3)$ symm. $\text{NH}_3$ -Deformationsschwingung
$\nu_3(\text{A}_1)$	$\nu(\text{MeN})$ Metall-Stickstoff-Valenzschwingung
$\nu_4(\text{E})$	$\nu_e(\text{NH})$ entartete NH-Valenzschwingung
$\nu_5(\text{E})$	$\delta_e(\text{NH}_3)$ entartete $\text{NH}_3$ -Deformationsschwingung
$\nu_6(\text{E})$	$\varrho_r(\text{NH}_3)$ $\text{NH}_3$ -Schaukelschwingung

Tab. 2. Klassifizierung der Schwingungen einer  $\text{Me}-\text{NH}_3$ -Gruppierung mit  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie.

gleichen Stelle liegt, läßt auf ähnliche  $\text{Me}-\text{N}$ -Bindungsordnung schließen<sup>8</sup>. Ebenso wie die beiden  $\delta_e(\text{NH}_3)$ - und  $\delta_s(\text{NH}_3)$ -Schwingungsbanden wird die Frequenz der NH-Valenzschwingung beim Übergang zum deuterierten Produkt in erwartetem Maße verschoben.

Während verschiedene Untersuchungen zahlreicher Komplexe gezeigt haben, daß die Frequenzen der beiden  $\text{NH}_3$ -Deformationsschwingungen in den Komplexen in Abwesenheit von H-Brückenbindungen kaum variieren, ist die  $\text{NH}_3$ -Schaukelschwingung sehr empfindlich gegen Änderungen des Metallions. Die nahezu identische Absorptionsfrequenz dieser Schwingung bei  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_3\text{CS}_3$  und  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$

<sup>5</sup> Literatur: J. R. FERRARO, J. Chem. Phys. **42**, 1273 [1965], Fußnoten 1–7.

<sup>6</sup> Vgl. <sup>5</sup>, Fußnoten 8–10.

<sup>7</sup> Diese Näherung hat sich bei der Untersuchung der verschiedensten Amminokomplexe als sinnvoll erwiesen<sup>4</sup>.

<sup>8</sup> Durch starke Metall-Stickstoff-Bindungen wird die NH-Bindungsordnung erniedrigt. Die symmetrische ( $\nu_s$ ) und antisymmetrische ( $\nu_e$ ) NH-Valenzschwingung werden in den Spektren nicht deutlich getrennt wiedergegeben.

läßt daher auf recht ähnliche Bindungsverhältnisse schließen.

Sowohl beim  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_3\text{CS}_3$  als auch beim  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$  liegt die Frequenz der  $\nu_r(\text{NH}_3)$ -Schwingung im Verhältnis zu anderen Metall-ammin-komplexen und in Übereinstimmung mit verschiedenen anderen Ni- und Zn-Komplexen<sup>3, 4</sup> relativ niedrig. Nach WILMSHURST<sup>9</sup> besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Elektronegativität des Metallatoms im Amminkomplex und dem Quadrat entweder der Absorptionsfrequenz der  $\delta_s(\text{NH}_3)$ - oder der  $\nu_r(\text{NH}_3)$ -Schwingung.

Durch Deuterierung wird die  $\nu_r(\text{NH}_3)$ -Bande wie erwartet verschoben, wobei sie sich jedoch mit Schwingungsbanden der  $\text{CS}_3$ -Gruppe z. Tl. überlagert (daher in Tab. 1 in Klammern angegeben).

Die Lage der Absorptionsbanden der  $\nu(\text{MeN})$ -Schwingung ist von besonderem Interesse, da sie Aufschluß über die Stärke der Metall-Stickstoffbindung gibt. Jedoch bestehen bisher noch Meinungsverschiedenheiten<sup>3, 4</sup> über ihre Lage in verschiedenen Komplexen. Mit großer Wahrscheinlichkeit sind die durch die Deuterierung kaum verschobenen Banden bei  $386\text{ cm}^{-1}$  im Falle des  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_3\text{CS}_3$  sowie  $415$  und  $403\text{ cm}^{-1}$  beim  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$  Me-N-Valenzschwingungen zuzuordnen.

Eine exakte Behandlung der inneren Schwingungen der  $\text{CS}_3$ -Gruppe in beiden Verbindungen ist schwierig, da keine Strukturuntersuchungen vorliegen und somit nicht unmittelbar geklärt ist, ob es sich um eine einzähnige oder um eine zweizähnige Gruppierung handelt. In beiden Fällen sind jedoch durch Symmetrierniedrigung sämtliche Entartungen aufgehoben; das führt zu einer Aufspaltung der Schwingungsbanden, die zu  $E'(D_{3h})$  gehören.

Der Wechsel von einem einzähnigen zum zweizähnigen Komplex ist bei verschiedenen Carbonat-komplexen<sup>4</sup> mit einer starken Erhöhung des CO-Doppelbindungsanteils und damit mit einer Erhöhung der Frequenz einer CO-Valenzschwingung verbunden, die im Grenzfall eines „zweizähnigen Komplexes“

$$\begin{array}{c} \text{R}-\text{O} \\ \text{R}-\text{O} \end{array} \text{C}=\text{O} \quad (\text{R: organischer Rest})$$

praktisch der Schwingungsfrequenz einer lokalisierten CO-Doppelbindung entspricht.

Nach GATEHOUSE et al.<sup>10</sup> nimmt der Abstand der CO-Valenzschwingungsbanden in der Reihe basisches Carbonat – Carbonatkomplex – Säure – Kohlen-säureester zu<sup>11</sup>. Vergleicht man die CS-Valenzschwingungen von  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_3\text{CS}_3$  und  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$  mit denjenigen der bisher untersuchten Trithiocarbonate  $\text{PbCS}_3$ <sup>2</sup>,  $\text{Tl}_2\text{CS}_3$ <sup>2</sup> und  $\text{BaCS}_3$ <sup>12</sup> (siehe Tab. 3), so zeigt sich, daß in den hier untersuchten Verbindungen sehr viel höhere lokalisierte CS-Doppelbindungsanteile vorliegen müssen; das entspricht stärker kovalenten MeS-Bindungsanteilen und macht darüber hinaus das Vorliegen von zweizähnigen Komplexen wahrscheinlich<sup>13</sup>.

Bei Berücksichtigung der normalen Koordinationsverhältnisse in (komplexen) Zinkverbindungen ist anzunehmen, daß die zwei Koordinationsstellen besetzende  $\text{CS}_3$ -Gruppe zusammen mit zwei  $\text{NH}_3$ -Gruppen (verzerrt) tetraedrisch um das Zentralatom koordiniert ist. Im Fall der Nickelverbindung sind die Koordinationsverhältnisse unklar, jedoch ist auch hier eventuell mit einem zweizähnigen Komplex zu rechnen.

Die Bande der nichtebenen Deformationsschwingung  $\pi(\text{CS}_3)$  ( $A_2''$  des freien  $\text{CS}_3^{2-}$ -Ions) liegt praktisch bei allen untersuchten Trithiocarbonaten an der

$\text{BaCS}_3$ <sup>12</sup>	$\text{PbCS}_3$ <sup>2</sup>	$\text{Tl}_2\text{CS}_3$ <sup>2</sup>	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_3\text{CS}_3$	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$	näherungsweise Zuordnung $D_{3h}$
942	940	900	1000	1010	} $\nu_3(E')$
912	875	890	860	867	
(510)*	510	520	505	520	
					$\nu_1(A_1)$

\* Durch RAMAN-Spektroskopie ermittelt.

Tab. 3. CS-Valenzschwingungsfrequenzen in verschiedenen Trithiocarbonaten in  $\text{cm}^{-1}$ .

- <sup>9</sup> J. K. WILMSHURST, Canad. J. Chem. **38**, 467 [1960].  
<sup>10</sup> B. M. GATEHOUSE, S. E. LIVINGSTON u. R. S. NYHOLM, J. Chem. Soc., London **1958**, 3137.  
<sup>11</sup> Unsere Untersuchungen an entsprechenden CS-Verbindungen zeigten, daß sich diese Reihenfolge auf die jeweiligen S-haltigen Homologen übertragen läßt.

- <sup>12</sup> B. KREBS, G. GATTOW u. A. MÜLLER, Z. Anorg. Allg. Chem. **337**, 279 [1965]. — H. SEIDEL, Naturwiss. **52**, 257 [1965].  
<sup>13</sup> Eine Erklärung der Aufspaltung von  $\nu_3(E')$  des  $\text{CS}_3^{2-}$ -Ions (Symmetrie  $D_{3h}$ ; vgl. Tab. 3) durch Kristallfeldeinflüsse (niedrige Site-Symmetrie) erscheint auf Grund der Größe des Effekts nicht sinnvoll.

gleichen Stelle in der Nähe der totalsymmetrischen Valenzschwingung  $\nu_1(A_1')$  des  $\text{CS}_3^{2-}$ -Ions (vgl. Tab. 1 und 3).

Die Charaktere der CS-Valenzschwingungen ändern sich beim Übergang vom Ion ( $D_{3h}$ ) zum zweizähligen Komplex <sup>4, 14-16</sup>, wie eine Normalkoordinatenanalyse <sup>14</sup> gezeigt hat. In Tab. 1 ist jedoch zwischen verschiedenen CS-Valenzschwingungen nicht unterschieden, da die Struktur der Komplexe nicht bekannt ist.

Die Absorptionen der „ebenen Deformationsschwingungen“ sind bei den vorliegenden Komplexsalzen und ebenfalls bei Blei-, Thallium- und Barium-, sowie Strontiumtrithiocarbonat <sup>2, 12</sup> auf den gleichen Frequenzbereich etwa zwischen 310 und 330  $\text{cm}^{-1}$  beschränkt.

Die weiterhin möglichen Gerüstschwingungen [Gerüst  $(-\text{S})_x\text{Me}(\text{N}-)_y$ ], z. B. die MeS-Valenzschwingungen und die  $\delta(\text{N}-\text{M}-\text{N})$ -Schwingung, liegen unterhalb des zur Verfügung stehenden Meßbereiches.

## Experimentelles

$\text{Ni}(\text{NH}_3)_3\text{CS}_3$  und  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$ , beide zuerst beschrieben von HOFMANN und WIEDE <sup>17</sup>, wurden durch Umsetzung stark ammoniakalischer Lösungen der Sulfate mit ammoniakalischen  $\text{Na}_2\text{CS}_3$ -Lösungen als dunkel-weißes bzw. hell-fleischfarbendes feinkristallines Pulver ausgefällt. Zur Darstellung der perdeuterierten Salze wurden die Reaktionen in einer ca. 10-proz. Lösung von  $\text{ND}_3$  in  $\text{D}_2\text{O}$  ausgeführt; die Ausgangsprodukte wurden zuvor entwässert.

Die Infrarotspektren wurden mit einem Leitz-IR-Spektrographen im Bereich zwischen 4000 und 300  $\text{cm}^{-1}$  gemessen. Es wurden KBr-Preßlinge und Nujol-Suspensionen verwendet.

Wir danken Herrn Prof. Dr. O. GLEMSEK sehr für die großzügige Unterstützung unserer Arbeit. Herrn Priv.-Doz. Dr. G. GATTOW gilt unser Dank für wertvolle Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die zur Verfügung gestellten Hilfsmittel und finanzielle Hilfe.

<sup>14</sup> J. FUJITA, A. E. MARTELL u. K. NAKAMOTO, J. Chem. Phys. **36**, 339 [1962].

<sup>15</sup> H. ELLIOT u. B. J. HATHAWAY, Spectrochim. Acta **21**, 1047 [1965].

<sup>16</sup> Vgl. auch <sup>2</sup>.

<sup>17</sup> O. F. WIEDE u. K. A. HOFMANN, Z. Anorg. Chem. **11**, 379 [1896]. — K. A. HOFMANN, Z. Anorg. Chem. **14**, 263 [1897].