

Arbeitsvorschriften:

Unter strengem O₂-Ausschluß wird eine Lösung von 148 mg (0.90 mmol) AIBN und 249 mg (1.32 mmol) Co(C₅H₅)₂ in 5 ml wasserfreiem Toluol 15 min (Ölbadtemperatur 130 °C) zum Sieden erhitzt (ca. 97 % Zersetzung des AIBN^[6]). Man kühlt rasch ab, filtriert über eine G4-Fritte und entfernt das Lösungsmittel sowie organische Verunreinigungen bei 20 °C im Hochvakuum. Sublimation im Hochvakuum ergibt 330 mg analysenreines (3). Ausbeute 97 %, bezogen auf (1).

Eine Lösung von 117 mg (0.71 mmol) AIBN und 327 mg (1.73 mmol) Co(C₅H₅)₂ in 20 ml Benzol wird 15 Std. unter Rückfluß erhitzt (> 99 % Zersetzung des AIBN^[6]). Man extrahiert das überschüssige Co(C₅H₅)₂ mit wäßriger NH₄Cl-Lösung und trocknet die Benzolphase mit CaCl₂. Weitere Aufarbeitung wie beschrieben ergibt 297 mg (3). Ausbeute 81 %, bezogen auf AIBN.

Eingegangen am 3. September 1970 [Z 276]

Hexathiodigermanate und -distannate: Ein neuer Typ dimerer Tetraeder-Ionen

Von Bernt Krebs, Siegfried Pohl und Willy Schiwy^[*]

Über die Natur der aus wäßriger Lösung entstehenden Thiogermanate(IV) bestehen bisher nur sich widersprechende Angaben^[1]. Die Charakterisierung definierter Phasen ist durch das Auftreten verschiedener Hydratstufen erschwert. Formal analog zu den nach Hochtemperaturmethoden darstellbaren wasserfreien Thiogermanaten und ternären Sulfiden^[2] wurden wasserhaltige Salze mit der Zusammensetzung M₄GeS₄, M₂GeS₃ und M₂Ge₂S₅ (jeweils · x H₂O) wahrscheinlich gemacht (M^I = Alkalimetall)^[1]; über den strukturellen Aufbau der Thiogermanat-Ionen ist mit Ausnahme des tetraedrischen GeS₄⁴⁻ (z. B. ^[3,6]) nichts bekannt.

Wir konnten durch Auflösen von GeS₂ in einer konzentrierten wäßrigen Lösung des Sulfids und anschließende Ausfällung der extrem leicht wasserlöslichen Salze mit einem großen Aceton-Überschuß (vgl. ^[1a]) bei konstant gehaltenem pH (7 bis 8) definierte Alkalimetallsalze des Ions Ge₂S₆⁴⁻ herstellen. Durch Änderung des Verhältnisses M₂S : GeS₂ und des pH lassen sich auch höhere Glieder (Ge_nSn_{2n+2})⁴⁻ darstellen.

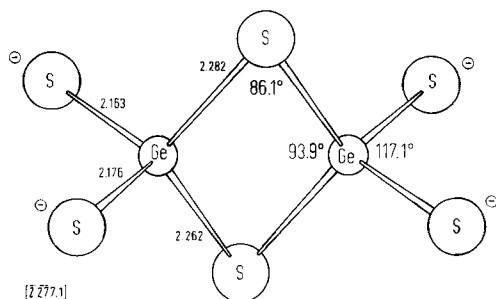


Abb. 1. Konstitution der Ionen Ge₂S₆⁴⁻ und Sn₂S₆⁴⁻; Bindungsabstände (in Å) und -winkel für Ge₂S₆⁴⁻ in festem Na₄Ge₂S₆ · 14 H₂O.

Na₄Ge₂S₆ · 14 H₂O (1) wurde durch Analyse, Schwingungsspektren und eine vollständige Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Danach enthalten „Trithiogermanate“ („Metathiogermanate“) dimere isolierte Ge₂S₆⁴⁻-Anionen mit der in Abb. 1 wiedergegebenen Struktur. Diese unerwartete und für Thio- und Oxoanionen neue Struktur über Kanten verknüpfter Tetraeder entspricht dem Aufbau z. B. von Al₂Cl₆ (in der Gasphase), Al₂Br₆ und der Thiohalogenide (SCX₂)₂ und (SSiX₂)₂ (X = Halogen). Im Bereich der Sulfide ist nur das Kettenpolymere SiS₂

nach diesem Verknüpfungsprinzip aufgebaut, nicht jedoch GeS₂^[2].

(1) kristallisiert triklin (P $\bar{1}$) mit a = 9.978(6) Å, b = 7.020(5) Å, c = 9.601(6) Å, α = 108.41(4)°, β = 92.39(4)°, γ = 91.69(4)°, d_{exp.} = 1.80, d_{rönt.} = 1.778 g · cm⁻³, Z = 1. Das Ge₂S₆⁴⁻-Ion hat in (1) exakte C_i-Symmetrie, Abweichungen von D_{2h} sind sehr gering. Die endständigen Bindungen haben deutliche π-Anteile, während die Brücken-Ge—S-Bindungen etwa Einfachbindungen entsprechen (Summe der Kovalenzradien 2.26 Å). Die Bindungswinkel S(endst.)—Ge—S(Brücke) liegen zwischen 110.1 und 111.8°. Das Festkörper-Ramanspektrum, in dem bei D_{2h}-Symmetrie 9 der 18 Grundschnwingungen aktiv sein sollten, zeigt Linien bei 457 (rel. Int. 8), 452 (Sch. 4), 402 (1), 378 (1), 350 (10), 221 (1), 191 (5), 180 (2), 143 (8), 101 (1), 81 (1), 58 (1) cm⁻¹.

Die von Schwarz und Giese^[1a] beschriebenen „Thiopyrogermanate“ sind nicht als einheitliche Phasen existent. Sie bestehen aus Mischungen M₄GeS₄ und M₄Ge₂S₆.

Es ist besonders bemerkenswert, daß auch das bisher strukturell nicht charakterisierte und als Metathiostannat Sn₂S₆⁴⁻ bezeichnete formal entsprechende Ion des Zinns die Konstitution eines Hexathiodistannats(IV) Sn₂S₆⁴⁻ mit der in Abb. 1 angegebenen Struktur hat. Wir stellten das von Jelley^[4] auf komplizierterem Wege isolierte Na-Salz in analoger Weise wie das Thiogermanat her (pH = 8 bis 9). Li, K, Rb und Cs bilden ähnliche Salze mit verschiedenen Wassergehalten.

Na₄Sn₂S₆ · 14 H₂O (nicht 16 H₂O^[4]) ist isotyp mit (1) und kristallisiert mit a = 10.114(6) Å, b = 7.027(5) Å, c = 9.801(6) Å, α = 108.30(4)°, β = 92.18(4)°, γ = 91.11(4)°, d_{exp.} = 1.97, d_{rönt.} = 1.945 g · cm⁻³. Die Bindungsverhältnisse im Sn₂S₆⁴⁻-Ion ähneln weitgehend denen im Ge₂S₆⁴⁻. Raman-Spektrum: 391 (4), 377 (8), 341 (10), 281 (4), 190 (1), 178 (2), 151 (1), 136 (2), 118 (1), 96 (1), 59 (6), 44 (1) cm⁻¹.

Eine Röntgenstrukturanalyse des Orthothiostannats Na₄SnS₄ · 14 H₂O (2)^[5] (nicht 18 H₂O^[4]) zeigt, daß hier ebenfalls tetraedrisch koordiniertes Sn in Form isolierter SnS₄⁴⁻-Ionen vorliegt (d_{Sn—S} = 2.380 Å) in Analogie zu PS₄³⁻, AsS₄³⁻, SbS₄³⁻ und GeS₄⁴⁻ sowie zu SnS₄-Baupgruppen in ternären und quaternären Sulfiden^[6]. Das Salz (2) kristallisiert monoklin (C2/c) mit a = 8.622(5) Å, b = 23.534(12) Å, c = 11.347(7) Å, β = 110.53(4)°, d_{exp.} = 1.84, d_{rönt.} = 1.835 g · cm⁻³, Z = 4.

Im Gegensatz zu bisherigen Annahmen^[4] ist also in festen wasserhaltigen Thiostannaten oktaedrische 6-Koordination [etwa als Sn(OH)₃(SH)₃] instabil. Wie Raman-Spektren zeigen, liegt jedoch in wäßriger Lösung in Abhängigkeit vom pH ein Gleichgewicht verschiedener (möglicherweise auch oktaedrisch koordinierter) Spezies vor.

Eingegangen am 4. September 1970 [Z 277]

[*] Priv.-Doz. Dr. B. Krebs, cand. chem. S. Pohl und cand. chem. W. Schiwy
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8–9

[1] a) R. Schwarz u. H. Giese, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 778 (1930); b) H. H. Willard u. C. W. Zuehlke, J. Amer. chem. Soc. 65, 1887 (1943); c) N. N. Sevryukov, G. E. Salikova u. V. P. Dolganev, Ž. neorg. Chim. (engl. Übers.) 14, 13 (1969); d) vgl. dazu H. Behrens u. J. Ostermeier, Chem. Ber. 95, 487 (1962).

[2] Ausführliche Literaturangaben: B. Krebs u. S. Pohl, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[3] H. Hahn u. Ch. de Lorent, Naturwissenschaften 45, 621 (1958); A. Hardy, G. Perez u. J. Serment, Bull. Soc. chim. France 1965, 2638; E. Parthé, K. Yvon u. R. H. Deitch, Acta crystallogr. B 25, 1164 (1969); M. Ribes u. M. Maurin, Revue Chim. minér. 7, 75 (1970).

[4] E. E. Jelley, J. chem. Soc. (London) 1933, 1580.

[5] B. Krebs u. W. Schiwy, unveröffentlicht.

[6] E. Parthé: Crystal Chemistry of Tetrahedral Structures. Gordon and Breach, New York 1964; H. Hahn, W. Klingen, P. Ness u. H. Schulze, Naturwissenschaften 53, 18 (1966).