

## Arbeitsvorschriften:

Unter strengem O<sub>2</sub>-Ausschluß wird eine Lösung von 148 mg (0.90 mmol) AIBN und 249 mg (1.32 mmol) Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> in 5 ml wasserfreiem Toluol 15 min (Ölbadtemperatur 130 °C) zum Sieden erhitzt (ca. 97% Zersetzung des AIBN<sup>[6]</sup>). Man kühl 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(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> in 20 ml Benzol wird 15 Std. unter Rückfluß erhitzt (>99% Zersetzung des AIBN<sup>[6]</sup>). Man extrahiert das überschüssige Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> mit wässriger NH<sub>4</sub>Cl-Lösung und trocknet die Benzolphase mit CaCl<sub>2</sub>. 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<sup>[\*]</sup>

Über die Natur der aus wässriger Lösung entstehenden Thiogermanate(IV) bestehen bisher nur sich widersprechende Angaben<sup>[1]</sup>. Die Charakterisierung definierter Phasen ist durch das Auftreten verschiedener Hydratstufen erschwert. Formal analog zu den nach Hochtemperaturmethoden darstellbaren wasserfreien Thiogermanaten und ternären Sulfiden<sup>[2]</sup> wurden wasserhaltige Salze mit der Zusammensetzung M<sup>I</sup><sub>1</sub>GeS<sub>4</sub>, M<sup>I</sup><sub>2</sub>GeS<sub>3</sub> und M<sup>I</sup><sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (jeweils ·x H<sub>2</sub>O) wahrscheinlich gemacht (M<sup>I</sup> = Alkalimetall)<sup>[1]</sup>; über den strukturellen Aufbau der Thiogermanat-Ionen ist mit Ausnahme des tetraedrischen GeS<sub>4</sub><sup>4-</sup> (z. B.<sup>[3,6]</sup>) nichts bekannt.

Wir konnten durch Auflösen von GeS<sub>2</sub> in einer konzentrierten wässrigen Lösung des Sulfids und anschließende Ausfällung der extrem leicht wasserlöslichen Salze mit einem großen Aceton-Überschuß (vgl. <sup>[1a]</sup>) bei konstant gehaltenem pH (7 bis 8) definierte Alkalimetallsalze des Ions Ge<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>4-</sup> herstellen. Durch Änderung des Verhältnisses M<sup>I</sup><sub>2</sub>S : GeS<sub>2</sub> und des pH lassen sich auch höhere Glieder (Ge<sub>n</sub>S<sub>2n+2</sub>)<sup>4-</sup> darstellen.

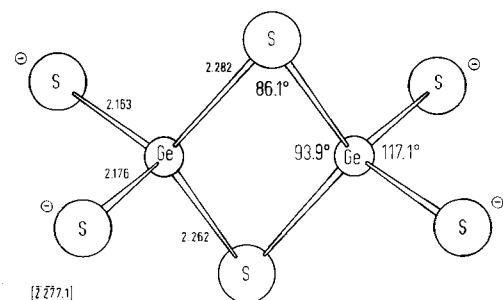


Abb. 1. Konstitution der Ionen Ge<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>4-</sup> und Sn<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>4-</sup>; Bindungsabstände (in Å) und -winkel für Ge<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>4-</sup> in festem Na<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>S<sub>6</sub> · 14 H<sub>2</sub>O.

Na<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>S<sub>6</sub> · 14 H<sub>2</sub>O (1) wurde durch Analyse, Schwingungsspektren und eine vollständige Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Danach enthalten „Trithiogermanate“ („Metathiogermanate“) dimere isolierte Ge<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>4-</sup>-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 Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> (in der Gasphase), Al<sub>2</sub>Br<sub>6</sub> und der Thiohalogenide (SCX<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und (SSiX<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (X = Halogen). Im Bereich der Sulfide ist nur das Kettenpolymere SiS<sub>2</sub>

nach diesem Verknüpfungsprinzip aufgebaut, nicht jedoch GeS<sub>2</sub><sup>[2]</sup>.

(1) kristallisiert triklin (P<sub>1</sub>) mit  $a = 9.978(6)$  Å,  $b = 7.020(5)$  Å,  $c = 9.601(6)$  Å,  $\alpha = 108.41(4)$  °,  $\beta = 92.39(4)$  °,  $\gamma = 91.69(4)$  °,  $d_{\text{exp.}} = 1.80$ ,  $d_{\text{rönt.}} = 1.778$  g · cm<sup>-3</sup>,  $Z = 1$ . Das Ge<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>4-</sup>-Ion hat in (1) exakte C<sub>2</sub>-Symmetrie, Abweichungen von D<sub>2h</sub> 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<sub>2h</sub>-Symmetrie 9 der 18 Grundschwingungen 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<sup>-1</sup>.

Die von Schwarz und Giese<sup>[1a]</sup> beschriebenen „Thiopyrogermanate“ sind nicht als einheitliche Phasen existent. Sie bestehen aus Mischungen M<sub>4</sub><sup>I</sup>GeS<sub>4</sub> und M<sub>4</sub><sup>I</sup>Ge<sub>2</sub>S<sub>6</sub>.

Es ist besonders bemerkenswert, daß auch das bisher strukturell nicht charakterisierte und als Metathiostannat SnS<sub>3</sub><sup>2-</sup> bezeichnete formal entsprechende Ion des Zircons die Konstitution eines Hexathiodistannats(IV) Sn<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>4-</sup> mit der in Abb. 1 angegebenen Struktur hat. Wir stellten das von Jolley<sup>[4]</sup> 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.

Na<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>6</sub> · 14 H<sub>2</sub>O (nicht 16 H<sub>2</sub>O<sup>[4]</sup>) ist isotyp mit (1) und kristallisiert mit  $a = 10.114(6)$  Å,  $b = 7.027(5)$  Å,  $c = 9.801(6)$  Å,  $\alpha = 108.30(4)$  °,  $\beta = 92.18(4)$  °,  $\gamma = 91.11(4)$  °,  $d_{\text{exp.}} = 1.97$ ,  $d_{\text{rönt.}} = 1.945$  g · cm<sup>-3</sup>. Die Bindungsverhältnisse im Sn<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>4-</sup>-Ion ähneln weitgehend denen im Ge<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>4-</sup>. 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<sup>-1</sup>.

Eine Röntgenstrukturanalyse des Orthothiostannats Na<sub>4</sub>SnS<sub>4</sub> · 14 H<sub>2</sub>O (2)<sup>[5]</sup> (nicht 18 H<sub>2</sub>O<sup>[4]</sup>) zeigt, daß hier ebenfalls tetraedrisch koordiniertes Sn in Form isolierter Sn<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>4-</sup>-Ionen vorliegt ( $d_{\text{Sn-S}} = 2.380$  Å) in Analogie zu PS<sub>4</sub><sup>3-</sup>, AsS<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SbS<sub>4</sub><sup>3-</sup> und GeS<sub>4</sub><sup>4-</sup> sowie zu SnS<sub>4</sub>-Baugruppen in ternären und quaternären Sulfiden<sup>[6]</sup>. Das Salz (2) kristallisiert monoklin (C<sub>2</sub>/c) mit  $a = 8.622(5)$  Å,  $b = 23.534(12)$  Å,  $c = 11.347(7)$  Å,  $\beta = 110.53(4)$  °,  $d_{\text{exp.}} = 1.84$ ,  $d_{\text{rönt.}} = 1.835$  g · cm<sup>-3</sup>,  $Z = 4$ .

Im Gegensatz zu bisherigen Annahmen<sup>[4]</sup> ist also in festen wasserhaltigen Thiostannaten oktaedrische 6-Koordination [etwa als Sn(OH)<sub>3</sub>(SH)<sub>3</sub>] 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. dtsch. chem. Ges. 63, 778 (1930); b) H. H. Willard u. C. W. Zuehlke, J. Amer. chem. Soc. 65, 1887 (1943); c) N. N. Sevrukov, G. E. Salikova u. V. P. Dolganov, 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. Jolley, 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).