

Reaktionsschema 1. Antimon(V)-Metall-Komplexe mit ionischem Bauprinzip.

[a]  $v_{CO}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ], NaCl-Küvette (Lösungsmittel).

[b] Komplexe Antimon-Metallate dieses Typs sind nur kurzzeitig in Lösung (THF) existenzfähig.

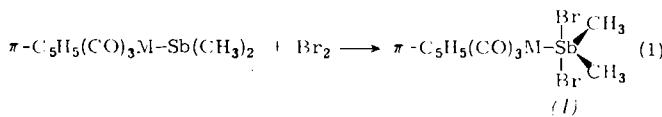


Tabelle 1. Eigenschaften der Übergangsmetall-Antimon(V)-dibromide (1).

M [a]	$F_p$ [b] [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$v_{CO}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$^1\text{H-NMR}$ [c] $\delta_{\text{CH}}$ [ $\text{Hz}$ ] (s, 5H)	IR [d] $\nu_{CO}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
(1a) Cr	ab 88	321	-163,5	2034 1971
(1b) Mo	91-93	-347	-162	2047 1977
(1c) W	114-116	-356	165,5	2043 1961

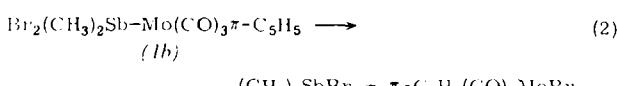
[a] Zusammensetzung durch Elementaranalyse belegt.

[b] Geschlossene Kapillare (Cu-Block). Alle Komplexe schmelzen unter Zersetzung.

[c]  $\text{CDCl}_3$ -Lösung, TMS intern (60 MHz).

[d] NaCl-Küvette ( $\text{CHCl}_3$ ). Die längerwelligen Banden sind von breiter Struktur.

Mol.-Gew. (kryoskopisch in  $\text{CHBr}_3$ ) 639 (ber. 644,6);  $\Lambda = 1,29 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$  (0,02 M in Aceton)<sup>[6]</sup>. Ihr chemisches Verhalten wird ebenso wie das von Trimethylantimonidhalogeniden<sup>[7]</sup> von der Tendenz des Zentralatoms bestimmt, unter Ligandeneliminierung in den dreibindigen Zustand überzugehen.



Diese Reaktion tritt bei solvolytischer und thermischer Beanspruchung sowie unter den Bedingungen der Massenspektroskopie ein und weist zusammen mit der Bildungsreaktion (1) die Halogenspaltung derartiger Element-Übergangsmetall-Bindungen als einen Additions-Eliminierungs-Vorgang aus. Eine hierbei beobachtete Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von der Natur des Metall- sowie des Elementatoms ( $\text{Fe} \gg \text{Mo} > \text{Cr} > \text{W}; \text{As} \gg \text{Sb}$ ) verhindert in kritischen Fällen ( $\text{Fe} \gg \text{Sb}$  oder  $\text{M} \gg \text{As}$ ) die vollständige Charakterisierung der Addukte.

Solches Reaktionsverhalten sichert die Fünfbindigkeit am Zentralatom und macht mit den spektroskopischen Daten<sup>[8]</sup> für diesen Verbindungstyp einen kovalenten Aufbau trigonal-bi-

pyramidaler Geometrie wahrscheinlich, wie er bereits für Moleküle der Zusammensetzung  $(\text{CH}_3)_3\text{SbX}_2$  nachgewiesen ist<sup>[9]</sup>. Die vorgeschlagene Ligandenanordnung ist in Einklang mit der für derartige Koordinationspolyeder gültigen Polaritätsregel<sup>[10]</sup>. Voraussetzung für die Verwirklichung des kovalenten Strukturprinzips bei Antimon(V)-Metall-Komplexen ist der Einbau von mindestens zwei Halogenatomen pro Molekül. Ihr sukzessiver Ersatz durch Methyl- [(2), (3)] oder Metall-Einheiten [(4), (5)] ergibt ausschließlich Produkte mit rein ionischem Charakter (Schema 1).

Ein eingegangen am 4. März in veränderter Form am 9. April 1974 [Z 50]

[1] Metallsubstituierte VB-Elementsysteme, 4. Mitteilung. 3. Mitteilung. W. Malsch u. P. Panster, J. Organometal. Chem. 76, C 7 (1974).

[2] W. Malsch u. M. Kuhn, Angew. Chem. 86, 51 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 85 (1974).

[3] R. D. Gorsich, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2486 (1962); B. J. Aylett u. J. M. Campbell, J. Chem. Soc. A 1969, 1910.

[4] W. R. Cullen, D. J. Patmore u. J. R. Sams, Inorg. Chem. 12, 867 (1973).

[5] Bismetallische Antimon(V)-dibromide sind nach dem gleichen Verfahren zugänglich z. B.  $\text{CH}_3\text{Sb}[\text{W}(\text{CO})_5\pi\text{-C}_5\text{H}_5]_2\text{Br}_2$ . Zers. ab 58 °C erweisen sich jedoch gegenüber (1) als deutlich weniger stabil.

[6] Für  $(\text{CH}_3)_3\text{SbCl}_2$  beträgt  $\Lambda = 3,24 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ). T. M. Lowry u. H. J. Simons, Ber. Deut. Chem. Ges. 63, 1595 (1930).

[7] G. T. Morgan u. G. R. Davies, Proc. Roy. Soc. London A 110, 523 (1926).

[8] Die NMR-spektroskopische Äquivalenz der Methylgruppen wäre auch im Falle rascher Platzwechselvorgänge oder bei *trans*-axialer Anordnung gewährleistet. Bis -80 °C konnte keine Signaländerung beobachtet werden.

[9] K. Shen, W. E. McEwen, S. J. LaPlaca, W. C. Hamilton u. A. P. Wolf, J. Amer. Chem. Soc. 90, 1718 (1968); zit. Lit.

[10] R. J. Gillespie, J. Chem. Educ. 47, 18 (1970).

[11] Zur Reaktion von  $\text{Sb}(\text{CH}_3)_4$  mit CH-aciden Verbindungen vgl. H. Schmidbaur, K.-H. Mitschke u. J. Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem. 386, 147 (1971).

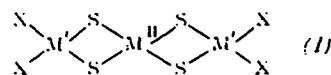
### Koordinationsverhältnisse in Bis(thioxomolybdato)-metallat(II)-Komplexen des Typs $[\text{M}(\text{MoOS}_3)_2]^{2-}$ und $[\text{M}(\text{MoO}_2\text{S}_2)_2]^{2-}$

Von E. Königer-Ahlforn und Achim Müller<sup>1)</sup>

Komplexe Anionen des Typs  $[\text{M}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ <sup>[1, 2]</sup> sowie  $[\text{M}(\text{MoS}_4)_2]^{2-}$ <sup>[3]</sup> enthalten die Struktureinheit (1) ( $\text{M}^{\text{II}} =$  Übergangsmetall;  $\text{M}' = \text{Mo}^{\text{VI}}, \text{W}^{\text{VI}}; \text{X} = \text{S}$ ).

[\*] Prof. Dr. A. Müller und Dipl.-Chem. E. Königer-Ahlforn  
Institut für Chemie der Universität  
46 Dortmund-Hombruch, Postfach 500

Wir sind nun der Frage nachgegangen, ob auch Thioxomolybdate entsprechende Komplexe bilden, und ob dabei Koordination



nation über Sauerstoff *oder* Schwefel bevorzugt wird oder ein Isomerengemisch wie im Falle von Thiosulfato-Komplexen entsteht<sup>[4]</sup>. Nach der Theorie von Pearson ist für Ni und Co als Zentralatom M die Art der Koordination nicht voraussehbar.

Es ist uns gelungen, folgende Komplexe als Tetraphenylphosphonium-Salze zu isolieren und durch Elementaranalyse, IR-Spektren, Elektronenabsorptionsspektren sowie magnetische Messungen zu charakterisieren:  $[\text{Zn}(\text{MoOS}_3)_2]^{2-}$  (2),  $[\text{Ni}(\text{MoOS}_3)_2]^{2-}$  (3),  $[\text{Ni}(\text{MoO}_2\text{S}_2)_2]^{2-}$  (4) und  $[\text{Co}(\text{MoO}_2\text{S}_2)_2]^{2-}$  (5).

(2), (3) und (4) sind diamagnetisch, (5) weist ein magnetisches Moment von  $4.0 \mu_B$  (bei 295 K) auf. Dies macht für die Niccolate (3) und (4) eine quadratisch-planare, für das Cobaltat (5) eine tetraedrische Koordination wahrscheinlich. In den Elektronenabsorptionsspektren beobachtet man d-d-Übergänge neben ligandeninternen Charge-Transfer-Banden vom Typ  $\pi(\text{S}) \rightarrow \text{d}(\text{Mo})$  sowie Charge-Transfer-Banden  $\pi(\text{S}) \rightarrow \text{d}(\text{M})$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$ ). Die Zuordnung der Banden ist nur möglich, wenn man geringe Wechselwirkungen zwischen den ligandeninternen MOs und den AOs des Zentralatoms M annimmt. In den Spektren von (3) und (4) treten die für einen quadratisch-planaren  $\text{NiS}_4$ -Chromophor ( $d^8$ ) zu erwartenden spin-erlaubten Übergänge auf<sup>[5-9]</sup>; die Lage des d-d-Übergangs  $\nu_1(^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{A}_{2g})$  deutet darauf hin, daß die Ligandenfeldstärke von  $\text{MoOS}_3$  bzw.  $\text{MoO}_2\text{S}_2$  die gleiche Größenordnung hat wie die des Diäthyldithiophosphinat-Ions<sup>[10]</sup>. Im Spektrum von (5) findet man einen d-d-Übergang bei  $14900 \text{ cm}^{-1}$ , der bei Verbindungen mit einem tetraedrischen  $\text{CoS}_4$ -Chromophor bei ungefähr gleicher Energie liegt<sup>[11]</sup>.

Bei Tetrathiomolybdato-Komplexen erscheinen die terminalen Valenzschwingungen  $\nu(\text{MoS})$ , bei  $\approx 500 \text{ cm}^{-1}$  und die Brückenvalenzschwingungen  $\nu(\text{MoS})_b$ , bei  $\approx 450 \text{ cm}^{-1}$ . Die Interpretation der Spektren entsprechender metallisotopensubstituierter Verbindungen ( $^{58/62}\text{Ni}$ ) zeigte, daß  $\nu(\text{MoS})_b$  mit  $\nu(\text{MoS})_b$  kaum gekoppelt ist<sup>[12]</sup>. Daraus folgt, daß Banden bei  $\approx 500$  bzw.  $\approx 450 \text{ cm}^{-1}$  als Nachweis für das Vorliegen von terminalen bzw. Brücken-MoS-Bindungen anzusehen sind. In Tabelle 1 sind die für (2), (3), (4) und (5) gemessenen Frequenzen der Valenzschwingungen zusammengestellt.

Tabelle 1. Valenzschwingungen in den IR-Spektren der Bisthioxomolybdate (2) bis (5) (in  $\text{cm}^{-1}$ ).

Komplex	$\nu(\text{MoO})$	$\nu(\text{MoS})$	$\nu(\text{MoS})_b$	$\nu(\text{MS})$ [b]
$[\text{Zn}(\text{MoOS}_3)_2]^{2-}$ (2)	898	502	456 437	288
$[\text{Ni}(\text{MoOS}_3)_2]^{2-}$ (3)	896 884	500 492	458 446	326
$[\text{Ni}(\text{MoO}_2\text{S}_2)_2]^{2-}$ (4)	896 880	[a]	463 453	325
$[\text{Co}(\text{MoO}_2\text{S}_2)_2]^{2-}$ (5)	903 884		453 447	289

[a] Sehr schwache Bande bei  $489 \text{ cm}^{-1}$ .

[b] M = Zn, Ni oder Co.

Aus unseren Untersuchungen geht also hervor, daß beim Vorhandensein von Sauerstoff- und Schwefelatomen in Komplexen  $[\text{M}(\text{M}'\text{X}_n\text{Y}_m)_2]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{Y} = \text{S}; n = 1$  oder 2,  $m = 3$  oder 2) nur die Schwefelatome zur Koordination an das zentrale Metall M benutzt werden.

#### Arbeitsvorschrift:

(2) und (3): Eine wäßrige Lösung von 150 mg  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (bzw. 140 mg  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) und 370 mg Tetraphenylphosphoniumchlorid wird schnell zur frisch hergestellten Lösung von 470 mg  $\text{Cs}_2\text{MoOS}_3$ <sup>[13]</sup> in 110 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gegeben.

(4) und (5): Eine wäßrige Lösung von 140 mg  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (bzw. 140 mg  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) und 370 mg Tetraphenylphosphoniumchlorid wird zur Lösung von 230 mg  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ <sup>[14]</sup> in 60 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gegeben.

In jedem Fall wird der sich bildende Niederschlag sofort unter Stickstoff abfiltriert und im Vakuum über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet. (2) ist orange, (3) und (4) sind braun, (5) ist grün.

Eingegangen am 18. Februar,

in veränderter Form am 25. Juni 1974 [Z 66]

CAS-Registry-Nummern:

(2): 52699-18-0 (3): 52699-20-4 (4): 52699-21-5 (5): 52699-22-6

[1] A. Müller u. E. Diemann, Chem. Commun. 1971, 65.

[2] A. Müller, L. Diemann u. H.-H. Hensen, Chem. Ber. 104, 975 (1971).

[3] A. Müller, E. Ahlbom u. H.-H. Hensen, Z. Anorg. Allg. Chem. 386, 102 (1971).

[4] D. L. Peters u. R. T. M. Fraser, J. Amer. Chem. Soc. 87, 2758 (1965).

[5] C. J. Ballhausen u. H. B. Gray, J. Amer. Chem. Soc. 85, 260 (1963).

[6] C. K. Jorgensen, J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 1571 (1962).

[7] A. B. P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier, Amsterdam 1968.

[8] A. Cormier, K. Nakamoto, E. Ahlbom u. A. Müller, Inorg. Chem., im Druck.

[9] A. Müller, E. Diemann u. U. Heidborn, Z. Anorg. Allg. Chem. 371, 136 (1969).

[10] G. Kruss, Liebigs Ann. Chem. 225, 1 (1884).

## RUNDSCHEA

### Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Anwendungen der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (ESCA) in der anorganischen Chemie behandelt W. L. Jolly in einer Übersicht. Der Wert dieser Methode für den Chemiker liegt hauptsächlich darin, daß die Bindungsenergie von Rumpf-

elektronen je nach chemischer Umgebung des Atoms verschieden ist; die Bindungsenergie zeigt eine „chemische Verschiebung“. Diese chemische Verschiebung hängt mit der Atomladung zusammen. Man kann daher Oxidationsstufen, auch nicht ganzzahlige, identifizieren, was für den Nachweis der Delokalisation von Valenzelektronen, besonders in Koordinationsverbindungen, von Bedeutung ist. In ähnlicher Weise lassen sich Aussagen über  $\pi$ -Rückbindung,  $\pi \rightarrow \text{d}\pi$ -Bindung und über Struktur und Orientierung von Liganden machen. [The Application of X-Ray Photoelectron Spectroscopy to Inorganic Chemistry. Coord. Chem. Rev. 13, 47-81 (1974); 119 Zitate]

[Rd 722 -H]