

[15] Nach dem MNDO-Verfahren wurden bei vollständiger Geometrieoptimierung für 4, 5 und 6 die ΔH° -Werte 12.56, 11.13 bzw. 9.20 kcal/mol erhalten; übrige Werte [14]. Die berechneten ΔH° -Werte sind zwar wesentlich kleiner als die experimentellen, strukturelle Effekte werden jedoch qualitativ richtig erfaßt.

[16] W. Rundel, E. Müller, *Chem. Ber.* 96 (1963) 2528.

[17] Siehe z. B. G. Eisenbrand: *N-Nitrosverbindungen in Nahrung und Umwelt*. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1981.

Mischkristalle mit dem diamagnetischen Komplex $[\text{Mo}_2(\text{SO}_2)(\text{S}_2)(\text{CN})_8]^{4-}$ und dem paramagnetischen Komplex $[\text{Mo}_2(\text{SO}_2)(\text{S}_2)(\text{CN})_8]^{5-}$

Von Achim Müller*, Werner Eltzner, Rainer Jostes, Hartmut Bögge, Ekkehard Diemann, Jürgen Schimanski und Heiko Lueken

Paramagnetische Mehrkern- und besonders Zweikern-Komplexe der schweren Übergangsmetalle (4d- und 5d-Elemente) sind selten. Wir konnten jetzt eine Verbindung isolieren, die die isostrukturellen Anionen $[(\text{Mo}^{\text{III/IV}})_2(\text{SO}_2)(\text{S}_2)(\text{CN})_8]^{5-}$ **1a** (paramagnetisch) und $[(\text{Mo}^{\text{IV}})_2(\text{SO}_2)(\text{S}_2)(\text{CN})_8]^{4-}$ **1b** (diamagnetisch)^[1] nebeneinander in einem Mischkristall enthält.

Aus einer wäßrigen Lösung von $[(\text{Mo}^{\text{III}})_2(\text{S}_2)(\text{CN})_8]^{6-}$ **2**^[2], in die Sauerstoff eingeleitet wurde, läßt sich eine schwarzviolette Mischkristall-Verbindung der Zusammensetzung $\text{K}_{4+x}[(\text{Mo}^{\text{III/IV}})_2(\text{SO}_2)(\text{S}_2)(\text{CN})_8]_x[(\text{Mo}^{\text{IV}})_2(\text{SO}_2)(\text{S}_2)(\text{CN})_8]_{1-x} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($x=0.3$) **1** isolieren^[3]. **1** wurde magnetochemisch und spektroskopisch (ESCA, ESR, IR, UV/VIS/NIR) sowie durch Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1)^[4] charakterisiert.

Im Kristall befinden sich die Komplexe **1a** und **1b** auf zwei kristallographisch unabhängigen Positionen *A* und *B* (Abb. 1). Die Strukturen von **1a** und **1b** unterscheiden sich nur wenig; in beiden ist jedes Molybdänatom angenähert pentagonal-bipyramidal von vier CN^\ominus und drei Schwefelatomen der verbrückenden Liganden SO_2^{2-} und S_2^{2-} umgeben^[5]. Für die Lagen *A* und *B* beobachtet man allerdings deutlich verschiedene Mo–Mo-Abstände (279.0 bzw. 268.4 pm). Da für **1a** der größere Mo–Mo-Abstand zu erwarten ist, besetzt dieser Komplex offenbar bevorzugt die Position *A*; weil aber der Kristall nur etwa 30% an **1a** enthält, können zumindest bei *A* die geometrischen Parameter nicht ausschließlich von **1a** herrühren.

Durch ESCA-Messungen^[6] gelingt der Nachweis, daß in **1** gemischtvalente Mo-Spezies nebeneinander vorliegen. Weiterhin geht aus der Hyperfeinstruktur des ESR-Spektrums (Lösung von **1** in Wasser, Zusatz von Na_2SO_3 ^[7], Raumtemperatur) eindeutig hervor, daß in **1a** ein ungepaartes Elektron mit den Kernspins von zwei chemisch äquivalenten Mo-Atomen (⁹⁵Mo und ⁹⁷Mo mit $I=5/2$) wechselwirkt. Die ermittelten Parameter $\bar{g}=2.012$ und $\bar{A}(\text{Mo})=19.2\text{ G}$ deuten auf eine starke Delokalisation des Elektrons hin (z. B. im Vergleich zu $[\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4]^{3-}$ ^[8]).

Das Elektronenabsorptionsspektrum von **1** in wäßriger Lösung (Zusatz von Na_2SO_3 ^[7]) beweist die Anwesenheit von **1a** (980, 340 (sh), 305 nm) und **1b** (900, 550, 410 (sh), 340, 280 (sh), 230 nm)^[9] nebeneinander. Anhand der zeitabhängigen Messung der IR-Spektren einer wäßrigen Lö-

sung von **1**, in die O_2 eingeleitet wird, läßt sich die Umwandlung von **1a** ($\nu(\text{CN})$: 2103 cm^{-1}) in **1b** ($\nu(\text{CN})$: 2134 cm^{-1}) verfolgen; entsprechend verschwindet das ESR-Signal von **1a**.

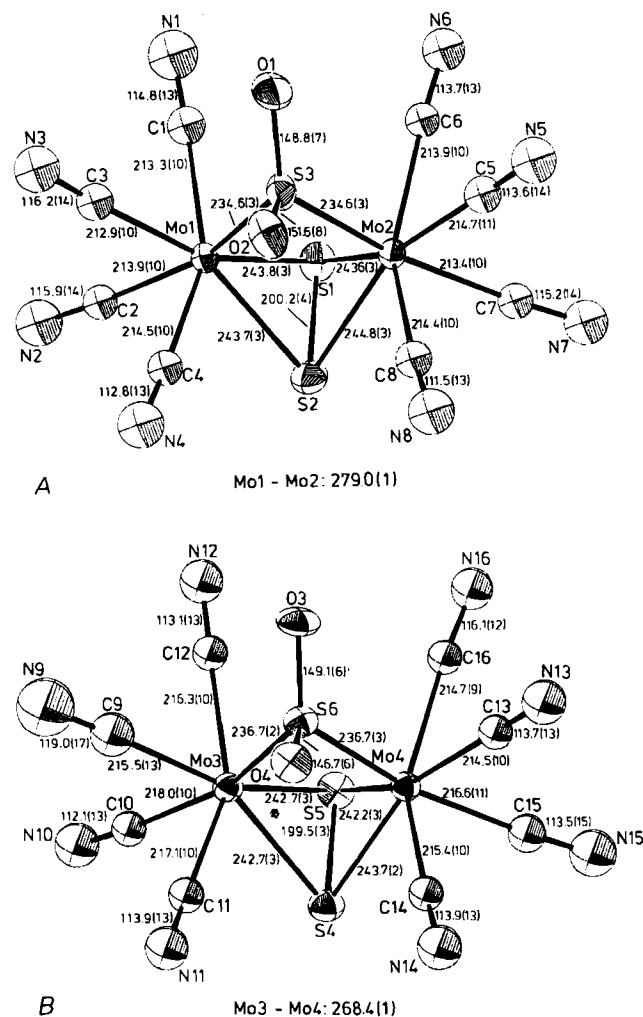
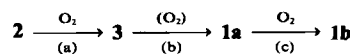


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der komplexen Anionen auf den Lagen *A* und *B* in der asymmetrischen Einheit der Kristalle von **1** [4]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50676, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

Aus Suszeptibilitätsmessungen (Faraday-Methode) wurde der Anteil der paramagnetischen Zweikern-Einheit **1a** im Mischkristall zu 31% ermittelt^[10].

Eine SCCC-EH-MO-Rechnung an **1b** ergab, daß sich die Spezies am besten als $(\text{Mo}^{\text{IV}})_2/\text{SO}_2^{2-}/\text{S}_2^{2-}$ -Komplex mit einer Metall-Metall-Doppelbindung (zwei besetzte MOs mit überwiegend Mo-4d-Charakter, Konfiguration näherungsweise $\sigma^2\pi^2$) beschreiben läßt (formal ist die 18-Elektronen-Regel erfüllt). Das zusätzliche Elektron in **1a** besetzt ein schwach Mo-Mo-antibindendes MO ($\sim\delta^*$), was den größeren Atomabstand verständlich macht.

Bemerkenswert ist auch der Reaktionsweg, der zu **1** führt. Beim Einleiten von O_2 in eine Lösung von **2** entstehen nacheinander $[(\text{Mo}^{\text{IV}})_2(\text{S}_2)(\text{CN})_8]^{4-}$ **3**^[11], **1a** und **1b**:



*] Prof. Dr. A. Müller, Dr. W. Eltzner, Dr. R. Jostes, Dr. H. Bögge, Dr. E. Diemann, J. Schimanski
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

Prof. Dr. H. Lueken
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität
Paul-Ernst-Straße 4, D-3392 Clausthal-Zellerfeld

Unter den in der Arbeitsvorschrift^[3] angegebenen Bedingungen fallen **1a** und **1b** zusammen in der Mischkristallverbindung **1** aus. Während bei den Reaktionen (a) und (c) die Umwandlung isostruktureller Spezies mit verschiedener Elektronenpopulation durch Zwei- bzw. Einelektronen-Oxidationsprozesse erfolgt (Nachweis durch CV-Messungen an **2** und **3**^[11] sowie an **1b**: $E_{1/2} = 0.06$ V relativ zum Potential der Normalwasserstoffelektrode), ist die Reaktion (b) mit der Bildung der SO_2^{2-} - und S_2^{2-} -Brückenliganden komplizierterer Natur.

Das Salz **1** kann nach Robin und Day^[12] als Mixed-Valence-Verbindung des Typs I klassifiziert werden, das Anion **1a** läßt sich dem Typ III (völlige Delokalisation) zuordnen.

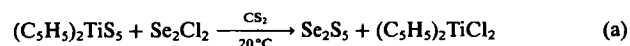
Eingegangen am 5. Dezember 1983,
in veränderter Fassung am 20. März 1984 [Z 646]

Isolierung der ersten sechs- und siebengliedrigen Selen-Schwefel-Ringe und Mechanismus ihrer Umwandlung in Ringe anderer Größe**

Von Ralf Steudel* und Eva-Maria Strauss

Cyclische Selenulfide Se_xS_y wurden bisher nur mit den Ringgrößen $x+y=8$ oder 12 isoliert^[1]. Wir berichten nun über die Isolierung der Verbindungen SeS_5 und Se_2S_5 , sowie über die Zersetzung von Se_2S_5 in Lösung, für die ein neuartiger Mechanismus vorgeschlagen wird, der auch für andere Chalkogenverbindungen von Bedeutung ist.

Titanocenpentasulfid, das einen TiS_5 -Ring enthält, reagiert mit S_2Cl_2 glatt zu S_7 ^[2a], mit Se_2Cl_2 - wie wir jetzt fanden - ebenso glatt zum analogen Heterocyclus 1,2- Se_2S_5 ^[3a].



1,2- Se_2S_5 konnte in CS_2 -Lösung durch Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) nachgewiesen und durch rasches Überschichten der Lösung mit Pentan und Abkühlen auf -78°C als nadelförmige, dunkelorange Kristalle der Dichte 2.69 g/cm^3 (25°C)^[3b] isoliert werden. Die feste Verbindung zersetzt sich bei 25°C innerhalb von 5 h vollständig, bei -78°C ist sie mehrere Monate unzersetzt haltbar. Beim Erhitzen beobachtet man Zerfall ab 99°C und Schmelzen bei 111 – 113°C .

Die SeSe-Bindung von Se_2Cl_2 ist in 1,2- Se_2S_5 erhalten geblieben, wie eindeutig aus dem Raman-Spektrum hervorgeht, das eine SeSe-Valenzschwingung und nur zwei SeS-Valenzschwingungen anzeigt (Abb. 1). Nimmt man für den Ring eine dem Homocyclus S_7 ^[2b] entsprechende Konformation an, so läßt sich das Spektrum nur dem in Abbildung 1 formulierten Isomer zuordnen; die drei anderen möglichen Isomere mit SeSe-Bindung scheiden aus folgenden Gründen aus: Die beiden SeS-Valenzschwingungen (339 und 304 cm^{-1}) haben um 30 bzw. 65 cm^{-1} niedrigere Wellenzahlen als bei SeS-Einfachbindungen (z. B. in Ringen $\text{Se}_n\text{S}_{8-n}$ ^[4]), müssen also zu zwei schwachen (langen) Bindungen gehören. Dies können nur die beiden Bindungen sein, die in S_7 mit 210 und 218 pm deutlich länger als eine SS-Einfachbindung (205 pm) sind. Für die SeSe-Valenzschwingung von Se_2S_5 (271 cm^{-1}) finden wir hingegen einen etwas größeren Wert als für eine Einfachbindung (250 cm^{-1}), was durch die angegebene Konformation (Abb. 1) ebenfalls erklärt wird, da die entsprechende Bindung in S_7 etwas kürzer als eine Einfachbindung ist. Die vier SS-Valenzschwingungen von Se_2S_5 erscheinen bei fast genau den gleichen Wellenzahlen wie die entsprechenden Schwingungen von S_7 ^[5]. Da es zwischen den Wellenzahlen $\bar{\nu}_{\text{SS}}$ und den Kernabständen der zugehörigen Bindungen eine eindeutige Beziehung gibt^[6], müssen die SS-Bindungen in Se_2S_5 fast genau so lang sein wie die entsprechenden Bindungen in S_7 .

Durch Umkehrphasen-HPLC an Octadecylsilan^[7] läßt sich nachweisen, daß Se_2S_5 in CS_2 -Lösung bei 25°C nach



* Prof. Dr. R. Steudel, Dipl.-Chem. E.-M. Strauss
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

** 87. Mitteilung über Schwefelverbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt; Ergebnisse wurden beim International Symposium on Liquid Chromatography in Baden-Baden (3.–6. Mai 1983) vorgetragen. – 86. Mitteilung: R. Steudel, R. Strauss, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck.

- [1] Die Angabe der formalen Oxidationsstufen der Molybdänatome beruht auf der Annahme von SO_2^{2-} - und S_2^{2-} -Liganden. Für das Vorliegen eines SO_2^{2-} -Liganden [vgl. auch D. M. Hoffmann, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3543] sprechen ESCA-Daten (sehr niedriger Wert für $E_{\text{S}}(\text{S}2\text{p}_{3/2})$) und IR-Daten (niedrige $\nu(\text{SO})$ -Werte, besonders von **1a**, entsprechend großen S–O-Atomabständen; Festkörperspektrum (CsI-Preßling) von $1: 960, 1055$ (**1a**); $1016, 1131 \text{ cm}^{-1}$ (**1b**) [vgl. R. R. Ryan, G. J. Kubas, D. C. Moody, P. G. Eller, *Struct. Bonding (Berlin)* 46 (1981) 47]; die Intensität der $\nu(\text{CN})$ -Bande von **1b** in wäßriger Lösung ist praktisch so groß wie die von $[\text{Mo}_2^{IV}(\text{S}_2(\text{CN})_4)]^{4-}$, vgl. [11]).
- [2] E. Crepaz, *Gazz. Chim. Ital.* 58 (1928) 391; P. Christophliemk, Diplomarbeit, Universität Göttingen 1969; M. G. B. Drew, P. C. H. Mitchell, C. F. Pygall, *Angew. Chem.* 88 (1976) 855; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 784.
- [3] In eine Lösung von $2 \text{ g K}_4[\text{Mo}_2(\text{S}_2)(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [2] in $20 \text{ mL H}_2\text{O}$ und 0.5 mL Eisessig wird O_2 während 3 h eingeleitet. Der rotbraune Niederschlag wird abfiltriert und in das Filtrat weiter O_2 eingeleitet, bis eine violette Lösung vorliegt (ca. 2 h). Nach erneuter Filtration läßt man die Lösung in einer Kristallierschale in einem Exsiccator über P_2O_{10} auf ca. 5 mL eindampfen. Nach etwa 1 w werden farblose Nebenprodukte abfiltriert, das Filtrat (abgedeckt mit einem Uhrglas) wird bei Raumtemperatur an der Luft 1 – 2 w stehengelassen. Es scheiden sich ca. 0.2 g große schwarzviolette Kristalle von **1** ab, die zwischen Filterpapier getrocknet werden.
- [4] Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$, $a = 1051.9(2)$, $b = 1581.6(4)$, $c = 1616.6(4) \text{ pm}$, $\alpha = 106.68(2)$, $\beta = 95.10(2)$, $\gamma = 101.61(2)^\circ$, $Z = 2$; $R = 0.061$ für 6990 unabhängige Reflexe ($F_0 > 3.92 \sigma(F_0)$), $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Syntex P2. Die zweikernigen Anionen sind im Kristallverband zu Zweiergruppen etwa parallel zueinander angeordnet (Mo-Positionen von A bzw. B: $\text{Mo}1 - 0.1491, 0.2770, 0.2934$; $\text{Mo}2 - 0.1209, 0.3352, 0.2983$ bzw. $\text{Mo}3 - 0.0344, 0.2888, 0.7166$; $\text{Mo}4 - 0.2251, 0.2227, 0.7029$). Die Kationen K^+ verteilen sich auf neun Gitterplätze der asymmetrischen Einheit, von denen drei unterbesetzt sind.
- [5] Die Molekülstruktur des diamagnetischen **1b** im PPh_4^+ -Salz [C. Potvin, J. M. Brégeault, J. M. Manoli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 664] entspricht der hier gefundenen.
- [6] Spektrometer Hewlett-Packard 5950A, monochromatisierte $\text{AlK}\alpha$ -Strahlung, Standard: $\text{K}2\text{p}_{3/2} = 292.2 \text{ eV}$; $\text{Mo}3\text{d}_{3/2} = 228.0$ und 229.2 , $\text{S}2\text{p}_{3/2} = 163.4$ (S_2^{2-}) und 165.1 eV (SO_2^{2-}).
- [7] Der Zusatz von Na_2SO_3 verhindert auf einfache Weise die Oxidation **1a** \rightarrow **1b** durch Spuren von O_2 , ohne eine Reduktion **1b** \rightarrow **1a** zu bewirken (Überprüfung durch Messungen an sorgfältig entgastem Lösungsmittel).
- [8] F. A. Cotton, B. A. Frenz, E. Pedersen, T. R. Webb, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 391.
- [9] Die beiden komplexen Anionen könnten anhand der Spektren der bekannten reinen diamagnetischen Verbindung $(\text{PPh}_4)_4[\text{Mo}_2(\text{SO}_2)(\text{S}_2)(\text{CN})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sowie der jetzt von uns hergestellten K^+ -Salze von **1a** (verunreinigt mit K_2SO_4) und **1b** identifiziert werden.
- [10] Das magnetische Verhalten zwischen 10 und 300 K läßt sich durch die Beziehung $\chi = C/T + \chi_0$ beschreiben (mit $C = 0.2939 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ K mol}^{-1}$ und $\chi_0 = 191 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$; SI-Einheiten). Unter Annahme starker antiferromagnetischer Wechselwirkungen zwischen den Mo-Atomen in den Zweikern-Einheiten wird der Curie-Term von **1a** ($s = 1/2$) bestimmt. Aus seiner Größe kann daher (unter Verwendung des aus dem ESR-Experiment erhaltenen $\bar{g} = 2.012$) die angegebene Zusammensetzung ermittelt werden. Der positive χ_0 -Wert deutet auf Anteile an temperaturunabhängigem Paramagnetismus hin. Messungen an der Technischen Hochschule Aachen.
- [11] A. Müller et al., noch unveröffentlicht.
- [12] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 10 (1967) 247.