

- [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-Nitrosoverbindungen in Nahrung und Umwelt*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1981.

sung von **1**, in die O₂ 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**.

Mischkristalle mit dem diamagnetischen Komplex $[\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_2(\text{S}_2)(\text{CN})_8]^{4-}$ und dem paramagnetischen Komplex $[\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_2(\text{S}_2)(\text{CN})_8]^{5-}$

**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 $[(\text{Mo}^{\text{III/IV}}_2(\text{SO}_4)(\text{S}_2)(\text{CN})_8]^{5-}$ **1a** (paramagnetisch) und $[(\text{Mo}^{\text{IV}})^2(\text{SO}_4)(\text{S}_2)(\text{CN})_8]^{4-}$ **1b** (diamagnetisch)^[1] nebeneinander in einem Mischkristall enthält.

Aus einer wäßrigen Lösung von $[(\text{Mo}^{\text{III}})_2(\text{S}_2)(\text{CN})_8]^{6-}$ ⁶ 2^[2], in die Sauerstoff eingeleitet wurde, lässt sich eine schwarzviolette Mischkristall-Verbindung der Zusammensetzung $\text{K}_{4+x}[(\text{Mo}^{\text{III/IV}})_2(\text{SO}_4)(\text{S}_2)(\text{CN})_8].[(\text{Mo}^{\text{IV}})_2(\text{SO}_4)(\text{S}_2)(\text{CN})_8]_{1-x} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.3$) 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[⊖] und drei Schwefelatomen der verbrückenden Liganden SO₂^{2+|1|} und S₂²⁺ 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 gemischvalente Mo-Spezies nebeneinander vorliegen. Weiterhin geht aus der Hyperfeinstruktur des ESR-Spektrums (Lösung von 1 in Wasser, Zusatz von Na₂SO₃^[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 [Mo₂(SO₄)₃]³⁻^[8]).

Das Elektronenabsorptionsspektrum von **1** in wäßriger Lösung (Zusatz von $\text{Na}_2\text{SO}_3^{[17]}$) 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 zeit-abhängigen Messung der IR-Spektren einer wäßrigen LÖ-

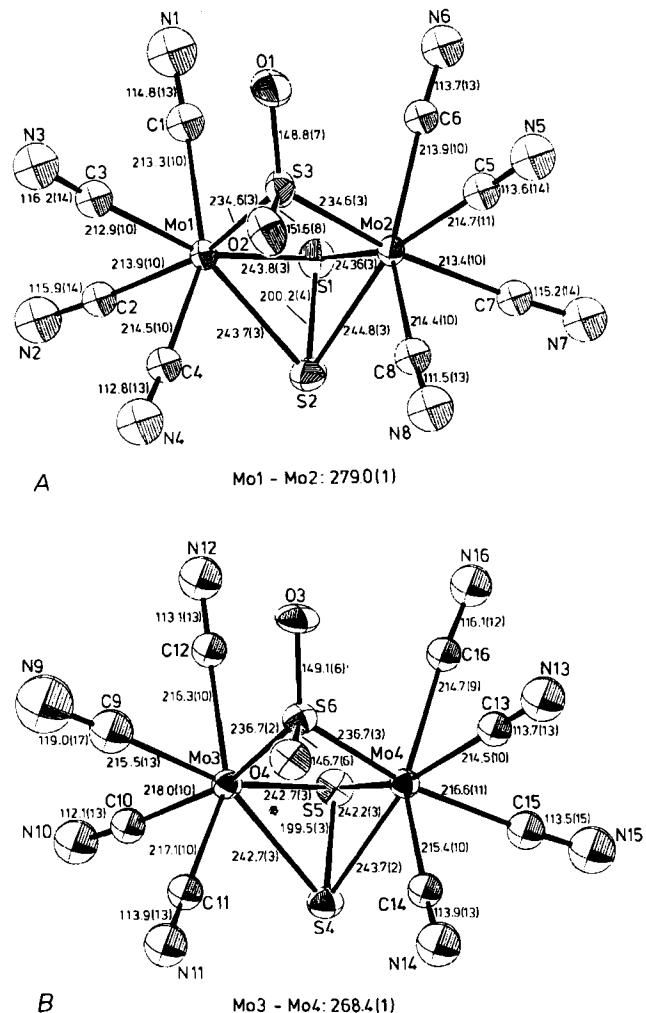


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der komplexen Anionen auf den Lagen *A* und *B* in der asymmetrischen Einheit der Kristalle von 1 [4]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer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

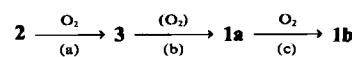
Aus Suszeptibilitätsmessungen (Faraday-Methode) wurde der Anteil der paramagnetischen Zweikern-Einheit **1a** im Mischkristall zu 31% ermittelt^[10].

Eine SCCC-EH-MO-Rechnung an **1b** ergab, daß sich die Spezies am besten als $(\text{Mo}^{IV})_2/\text{SO}_2^{\ominus}/\text{S}_2^{\ominus}$ -Komplex mit einer Metall-Metall-Doppelbindung (zwei besetzte MOs mit überwiegendem 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 O₂ in eine Lösung von 2 entstehen nacheinander [(Mo^{IV})₂(S₂)₂(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. Lucken
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 isostrukturer 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 komplizierter Natur.

Das Salz **1** kann nach *Robin* und *Day*^[12] als Mixed-Vale-
lence-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]

- [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. Hoffman, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3543] sprechen ESCA-Daten (sehr niedriger Wert für $E_b(\text{S}2\text{p}_{3/2})$) 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 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 $[\text{Mo}_2^{IV}(\text{S}_2)(\text{CN})_6]^{4-}$, vgl. [11]).
- [2] E. Crepaz, *Gazz. Chim. Ital.* 58 (1928) 391; P. Christophiemi, 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 einer Lösung von 2 g $\text{K}_4[\text{Mo}_2(\text{S}_2)(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [2] in 20 mL H_2O 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 Kristallisierschale 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 $\overline{\text{P}1}$, $a = 1051.9(2)$, $b = 1581.6(4)$, $c = 1616.6(4)$ pm, $\alpha = 106.68(2)$, $\beta = 95.10(2)$, $\gamma = 101.61(2)$ °, $Z = 2$; $R = 0.061$ für 6990 unabhängige Reflexe ($F_0 > 3.92\sigma(F_0)$), $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, Syntex P2. Die zweikernigen Anionen sind im Kristallverband zu Zweiergruppen etwa parallel zueinander angeordnet (Mo-Positionen von *A* bzw. *B*: Mo1 – 0.1491, 0.2770, 0.2934; Mo2 0.1209, 0.3352, 0.2983 bzw. Mo3 0.0344, 0.2888, 0.7166; Mo4 – 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_3 -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: $\text{K}2\text{p}_{3/2} = 292.2$ eV; $\text{Mo}3\text{d}_{5/2}$ 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** → **1b** durch Spuren von O_2 , ohne eine Reduktion **1b** → **1a** zu bewirken (Überprüfung durch Messungen an sorgfältig entgasten Lösungen).
- [8] F. A. Cotton, B. A. Frenz, E. Pedersen, T. R. Webb, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 391.
- [9] Die beiden komplexen Anionen konnten anhand der Spektren der bekannten reinen diamagnetischen Verbindung $(\text{PPh}_3)_4[\text{Mo}_2(\text{SO}_2)(\text{S}_2)(\text{CN})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 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 $C = 0.2939 \cdot 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 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 $g = 2.012$) 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.

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

Von *Ralf Steudel** und *Eva-Maria Strauss*

Cyclische Selensulfide Se_xS_y wurden bisher nur mit den Ringgrößen $x+y=8$ oder 12 isoliert^[1]. Wir berichten nun über die Isolierung der Verbindungen Se_5S 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 $\text{S}_7^{[2a]}$, mit Se_2Cl_2 – wie wir jetzt fanden – ebenso glatt zum analogen Heterocyclus 1,2- $\text{Se}_2\text{S}_5^{[3a]}$.



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/cm³ (25°C)^[3b] isoliert werden. Die feste Verbindung zerfällt 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 Homocyclo $\text{S}_7^{[2b]}$ 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 $\text{S}_7^{[5]}$. Da es zwischen den Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{SS}}$ 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.