

## SCHWEFEL- UND SELENVERBINDUNGEN VON ÜBERGANGSMETALLEN MIT $d^0$ -KONFIGURATION

### THIO AND SELENO COMPOUNDS OF THE TRANSITION METALS WITH THE $d^0$ CONFIGURATION

E. DIEMANN und A. MÜLLER \*

*Institut für Chemie der Universität, 46 Dortmund (West Germany)*

(Received July 28th, 1972)

#### INHALT

A. Einleitung	80
B. Thio- und Selenovanadate(V), -niobate(V) und -tantalate(V)	80
C. Thio- und Selenomolybdate(VI) und -wolframate(VI)	82
D. Thiorhenate(VII) und Thiotechnetate(VII)	85
E. Thio- und Selenosäuren des Mo <sup>VI</sup> und W <sup>VI</sup>	86
F. Thiohalogenide	88
G. Komplexe mit schwefelhaltigen Liganden	89
H. Verbindungen mit terminalen Metall–Schwefel-Bindungen	89
I. Chalkogenide	90
J. Thioanionen als Liganden in Übergangsmetallkomplexen	91
K. Bildungs- und Zerfallsreaktionen von Thio- und Selenoverbindungen in Lösung	93
L. Thermischer Abbau	96
M. Verwendung in der analytischen Chemie	98
N. Technische Bedeutung	99
O. Röntgenographische Untersuchungen	99
P. Elektronenspektren und MO-Rechnungen	104
Q. Schwingungsspektren und Kraftkonstanten	110
R. Bindungsverhältnisse	115
Anerkennungen	116
Literatur	117
A. Introduction	80
B. Thio- and selenovanadates(V), -niobates(V) and -tantalates(V)	80
C. Thio- and selenomolybdates(VI) and -tungstates(VI)	82
D. Thiorhenates(VII) and -technetates(VII)	85
E. Thio and seleno acids of Mo <sup>VI</sup> and W <sup>VI</sup>	86
F. Thiohalides	88
G. Complexes with sulfur-containing ligands	89
H. Compounds with terminal metal–sulfur bonds	89
I. Chalcogenides	90
J. Thioanions as ligands in transition metal complexes	91
K. Formation and decomposition reactions of thio and seleno compounds in solution	93
L. Thermal decomposition	96
M. Analytical applications	98

\* To whom correspondence should be addressed.

N. Industrial significance	99
O. X-ray studies	99
P. Electronic spectra and MO calculations	104
Q. Vibrational spectra and force constants	110
R. Chemical bonding	115
Acknowledgements	116
References	117

## A. EINLEITUNG

Schon Berzelius<sup>1</sup> beobachtete, dass beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Lösungen von Oxoanionen der Übergangsmetalle Molybdän und Wolfram der Sauerstoff durch Schwefel substituiert wird. Er stellte eine grosse Anzahl von Thiosalzen dar, die er jedoch aufgrund unzureichender Untersuchungsmethoden nicht vollständig charakterisieren konnte. Seit dieser Zeit sind Thiometallate der Übergangsmetalle und ihre Derivate immer wieder Gegenstand von Untersuchungen gewesen, in neuerer Zeit insbesondere deswegen, weil sie infolge ihres einfachen Aufbaus eine weitgehende Interpretation ihrer Schwingungs- und Elektronenspektren erlauben. Verschiedentlich haben diese Verbindungen auch Anwendungen in der Analytik und Technik gefunden. In der vorliegenden Arbeit soll eine Übersicht über die bisher auf diesem Arbeitsgebiet erhaltenen Ergebnisse gegeben werden.

## B. THIO- UND SELENOVANADATE(V), -NIOBATE(V) UND -TANTALATE(V)

Die ersten Untersuchungen am System  $\text{VO}_4^{3-}/\text{H}_2\text{S}$  wurden von Krüss und Ohnmais<sup>2</sup> durchgeführt, dessen Ergebnisse später jedoch nicht alle reproduziert werden konnten<sup>3</sup>.

Von Krüss und Ohnmais wurden die Salze  $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4$  (rotviolett),  $\text{Na}_3\text{VOS}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=5$ ) (dunkelrotbraun) und  $\text{Na}_3\text{VO}_3\text{S} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (orangerot) angegeben. Von diesen Verbindungen konnte lediglich das Tetrathiosalz reproduziert werden<sup>4,5</sup>. Das entsprechende Kaliumsalz<sup>6</sup> und Thalliumsalz<sup>7</sup> wurden durch Zusammenschmelzen der Elemente bei ca. 500°C erhalten und röntgenographisch charakterisiert. Ein dem Ammoniummetavanadat analoges  $\text{NH}_4\text{VS}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurde von Fernandes<sup>8</sup> beschrieben. Zahlreiche Salze des  $\text{VS}_4^{3-}$  und  $\text{VS}_3^-$  wurden von Spacu und Gheorghiu<sup>9</sup> dargestellt. Aus dem Ammoniumsalz erhielten sie in wässriger ammoniakalischer Lösung oder bei -76°C in flüssigem  $\text{NH}_3$ , die in Wasser und Alkohol schwerlöslichen Salze  $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{VS}_4$ ,  $[\text{Cr}(\text{NO}_3)(\text{NH}_3)_5]_3(\text{VS}_4)_2$ ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_3(\text{VS}_4)_2$ ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]_3(\text{VS}_4)_2$  und  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{SCN}]_3(\text{VS}_4)_2$ . Beim Versetzen einer frisch bereiteten neutralen  $\text{VS}_4^{3-}$ -Lösung mit Äthyldiammonium-, Piperazinium-, Aminopyridinium-, 2,2-Dipyridilium- und 1,10-Phenanthrolinium-Ionen erhielten sie die entsprechenden Salze  $\text{Me}^I(\text{VS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ , die Metathiovianadat-Ionen enthalten sollen.

Das Ion  $\text{VO}_2\text{S}_2^{3-}$  konnte in Lösung nachgewiesen werden<sup>3</sup>. Oxothiovianadate konnten auch durch Reaktion bei höheren Temperaturen erhalten werden. Locke<sup>10</sup> stellte wasserfreies  $\text{Na}_3\text{VOS}_3$  als dunkelrotes Pulver aus einer Schmelze von  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und über-

schüssigem Schwefel dar. Das gleiche Produkt erhielten Locke und später Hendricks und Wyckoff<sup>11</sup> durch Überleiten von trockenem Schwefelwasserstoff über Natriumorthovanadat(V) bei Rotglut.

Ein entsprechendes Oxothiometavanadat  $\text{NaVOS}_2$  wurde durch Überleiten von  $\sim 1.5\text{ l H}_2\text{S}/\text{h}$  über  $\text{NaVO}_3$  bei  $440^\circ\text{C}$  als dunkelviolettes Pulver mit der Dichte  $D = 3.241\text{ g/cm}^3$  erhalten<sup>12</sup>.

Weiterhin werden verschiedene Thio- und Oxothiovianate beschrieben, die aufgrund ihrer Zusammensetzung mehrkernig aufgebaut sein sollten. Krüss und Ohnmais<sup>2</sup> gibt die Verbindungen  $(\text{NH}_4)_4\text{V}_2\text{OS}_6$  und  $\text{K}_4\text{V}_2\text{OS}_6$  an. Locke<sup>10</sup> erhält beim sechsstündigen Überleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  über geschmolzenes  $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$  blauviolette Kristalle der Zusammensetzung  $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_2\text{S}_5$ , die sich in Wasser mit purpurroter Farbe lösen. Bei der Umsetzung des normalen  $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4$  mit Schwefelwasserstoff sollen sich nach Fernandes<sup>13</sup> polymere Spezies bilden. Er beschreibt die tieffarbigen Salze  $(\text{NH}_4)_2\text{H}(\text{VS}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Tl}_2\text{H}(\text{VS}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_4\text{V}_2\text{S}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{HV}_2\text{S}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_3\text{HV}_2\text{S}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Tl}_3\text{HV}_2\text{S}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{H}(\text{VS}_5)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Über alle diese Salze ist jedoch nichts näheres bekannt, so dass über ihre Struktur keine Aussage gemacht werden kann.

Die Reaktion des  $\text{VO}_4^{3-}$ -Ions mit Selenwasserstoff wurde spektralphotometrisch verfolgt<sup>13a</sup>. Es gelang, die Ionen  $\text{VO}_2\text{Se}_2^{3-}$  und  $\text{VOSe}_3^{3-}$  mittels ihrer Elektronenspektren nachzuweisen. In Lösung konnte ebenfalls das isolierte Tetraselenovanadat(V)-Ion  $\text{VSe}_4^{3-}$  nachgewiesen werden<sup>14</sup>. Aus diesen Lösungen konnten jedoch bisher keine Salze isoliert werden.  $\text{Tl}_3\text{VSe}_4$  kann durch Zusammenschmelzen von stöchiometrischen Mengen der Elemente als tiefvioletter Festkörper erhalten werden<sup>7</sup>.

Thio- und selenoniobate(V) und -tantalate(V) in Lösung darzustellen ist schwierig, da die Oxospezies meist polymer auftreten, und lediglich bei sehr hohen Hydroxylionenkonzentrationen monomere Hydroxospecies vorliegen, jedoch keine monomeren  $\text{NbO}_4^{3-}$  und  $\text{TaO}_4^{3-}$  (Lit. 15a). Dennoch gelang kürzlich bei der Umsetzung in Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung die Darstellung des Dithioniobates  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_3\text{NbO}_2\text{S}_2$  (Lit. 15) in Form gelber Kristalle. Die Verbindungen  $\text{Tl}_3\text{NbS}_4$  (rotgrau),  $\text{Tl}_3\text{NbSe}_4$  (rot),  $\text{Tl}_3\text{TaS}_4$  (gelbbraun) und  $\text{Tl}_3\text{TaSe}_4$  (grün) wurden aus Schmelzen der Elemente erhalten<sup>7</sup>.

Das in der Natur vorkommende Mineral Sulvanit  $\text{Cu}_3\text{VS}_4$  gehört zu einer Gruppe von Verbindungen, die den oben genannten formelmässig ähnlich ist. Die entsprechenden Verbindungen  $\text{Cu}_3\text{VSe}_4$ ,  $\text{Cu}_3\text{NbS}_4$ ,  $\text{Cu}_3\text{NbSe}_4$ ,  $\text{Cu}_3\text{TaS}_4$  und  $\text{Cu}_3\text{TaSe}_4$  können ebenso wie Sulvanit aus den Elementen bei  $500^\circ\text{C}$  erhalten werden<sup>16</sup>. Diese sind jedoch ebenso wie die Verbindungen  $\text{Ti}_2\text{VSe}_4$  und  $\text{Ti}_2\text{VTe}_4$  (Lit. 17) als ternäre Chalkogenide aufzufassen, da sie, wie IR-spektroskopische Untersuchungen zeigen konnten<sup>190</sup>, keine isolierten  $\text{MX}_4$ -Polyeder mehr enthalten und die Bindungen zwischen dem Kation und dem Schwefel des Anions starke kovalente Bindungsanteile aufweisen.

$\text{Cu}_3\text{VS}_2\text{Se}_2$  und weitere Verbindungen des Typs  $\text{Cu}_3\text{VS}_x\text{Se}_y$  ( $x+y=4$ ) sind von Hulliger<sup>16</sup> dargestellt und charakterisiert worden. Weiterhin gelang kürzlich die Darstellung der entsprechenden Verbindungen des Nb und Ta  $\text{Cu}_3\text{MS}_x\text{Se}_y$  ( $x+y=4$ ) mit stetig von 0 bis 4 variierendem  $x$  aus Schmelzen der Elemente<sup>17a, 222</sup>. Bei diesen im Sulvanit-Typ kristallisierenden Verbindungen nimmt die Gitterkonstante  $a_0$  mit steigendem  $x$  linear ab.

### C. THIO- UND SELENOMOLYBDATE(VI) UND -WOLFRAMATE(VI)

Von vielen Autoren sind Thio- und Selenometallate des Mo<sup>VI</sup> und W<sup>VI</sup> untersucht worden. Als erster beobachtete Berzelius<sup>1</sup>, dass beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in  $\text{MoO}_4^{2-}$  bzw.  $\text{WO}_4^{2-}$ -Lösungen der Sauerstoff durch Schwefel substituiert wird. Ihm gelang die Darstellung der Ionen  $\text{MoS}_4^{2-}$  und  $\text{WS}_4^{2-}$  und zahlreicher Salze, die er jedoch damals, aufgrund unzureichender Methoden, nicht näher charakterisieren konnte. Die Arbeiten von Berzelius wurden später von Krüss<sup>18</sup> und Corleis<sup>19</sup> wieder aufgenommen. Diese Autoren gelang die Darstellung vieler Oxothio- und Thiometallate, deren Existenz heute als gesichert angenommen werden kann.

Neben den Alkalosalzen der Ionen  $\text{MoS}_4^{2-}$  und  $\text{WS}_4^{2-}$ , die schon Berzelius, Krüss und Corleis bekannt waren, konnten zahlreiche weitere Verbindungen dargestellt werden. Diese werden meist als wasserunlösliche Festkörper erhalten, wenn man eine Thiowolframat- bzw. -molybdat-Lösung mit dem entsprechenden Kation versetzt.  $\text{Tl}_2\text{MoS}_4$  und  $\text{Tl}_2\text{WS}_4$  wurden von Gattow und Franke<sup>20</sup> beschrieben, Spacu und Pop<sup>21</sup> und Spacu et al.<sup>22</sup> stellten viele Salze mit komplexen Kationen dar:  $[\text{Co}(\text{en})_3]_2(\text{MoS}_4)_3$ ,  $[\text{Co}(\text{en})_3]-(\text{WS}_4)_3$ ,  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{MoS}_4$ ,  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{WS}_4$ ,  $[\text{Zn}(\text{en})_3]\text{MoS}_4$ ,  $[\text{Zn}(\text{en})_3]\text{WS}_4$ ,  $[\text{Co}(\text{urea})_6]\text{MoS}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Co}(\text{urea})_6]\text{WS}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cr}(\text{antipyrine})_6]_2(\text{MoS}_4)_3$ ,  $[\text{Cr}(\text{antipyrine})_6]_2(\text{WS}_4)_3$  sowie  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{MoS}_4]\text{NO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{MoS}_4$ ,  $[\text{Cr}_4(\text{OH})_6(\text{en})_6][\text{MoS}_4]_2\text{SO}_4$ ,  $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{MoS}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  und die entsprechenden Wolframate. Spengler und Gänshimer<sup>23</sup> haben mehrere Tetrathiomolybdate mit organosubstituierten Ammonium-Ionen beschrieben.

Über entsprechende Schwermetallsalze liegen zum Teil widersprüchliche Angaben vor. Schon Berzelius erhielt beim Ausfällen des  $\text{MS}_4^{2-}$ -Ions ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) mit Schwermetallkationen farbige Substanzen, die sich aber oft schnell zersetzen. Weitere Angaben, wie z.B. Analysenergebnisse, wurden nicht gemacht. Die beim Versetzen von  $\text{MoS}_4^{2-}$ -Lösungen mit  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen auftretenden Niederschläge wurden von Clark und Doyle<sup>24</sup> IR-spektroskopisch untersucht. Aus dem Fehlen einer Absorption zwischen 400 und  $500\text{ cm}^{-1}$  wird auf das Vorliegen eines stöchiometrischen Gemisches der entsprechenden Sulfide geschlossen.

Saxena et al.<sup>25</sup> verfolgte die Titration einer  $\text{MoS}_4^{2-}$ -Lösung mit  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen elektrometrisch und schrieb dem entstehenden Niederschlag die Zusammensetzung  $\text{PbMoS}_4$  zu, ohne ihn jedoch näher zu charakterisieren. Neuere Versuche<sup>26</sup> jedoch zeigten, dass aus frisch bereiteten Thiosalzlösungen auch Schwermetallsalze isoliert werden können, wie z.B.  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$ ,  $\text{ZnWS}_4$ , und  $\text{CdWS}_4$ , die beiden letzteren jedoch nicht in reiner Form. Weitere Salze mit Tetraphenylarsonium-, Tetraphenylphosphonium- und Tetramethylammonium-Ionen<sup>27</sup> sowie  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{MS}_4$  und  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{MS}_4$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ )<sup>23</sup> sind dargestellt worden. Debucquet und Velluz<sup>29</sup> berichteten über die gelben kristallinen Salze mit Piperazinium-Ionen  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S} \cdot 2\text{WS}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$  und  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S} \cdot \text{WS}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$  und untersuchten deren thermische Stabilität.

Oxothiosalze des Molybdäns und Wolframs wurden erstmalig von Krüss<sup>18</sup> und Corleis<sup>19</sup> dargestellt. Es wurden die Salze  $\text{K}_2\text{WO}_3\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{WOS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_3\text{S}$ ,  $\text{K}_2\text{MoO}_2\text{S}_2$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$  beschrieben.

Während die beiden Ammoniumdithiosalze gut reproduziert werden können, gelingt die Darstellung reiner Produkte in den anderen Fällen nur selten. Meist sind sie durch Spezies unterschiedlichen Schwefelgehalts stark verunreinigt. Eine verbesserte Darstellung für Salze der Ionen  $\text{MOS}_3^{2-}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) wurde zunächst von Leroy et al.<sup>27</sup>, der  $\text{Cs}_2\text{MoOS}_3$  allerdings auch nur verunreinigt erhielt<sup>27a</sup>, und später von Müller et al.<sup>30</sup> angegeben. Dargestellt wurden die Caesium- und Tetramethylammoniumsalze<sup>27</sup> sowie  $\text{Tl}_2\text{MoOS}_3$ ,  $\text{Tl}_2\text{WOS}_3$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{MoOS}_3$  und  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{WOS}_3$  (Lit. 30).

Aus den wässrigen Lösungen der Ammoniumdithiosalze können durch Zusatz der entsprechenden Kationen die Salze  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{MoO}_2\text{S}_2$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{WO}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Tl}_2\text{MoO}_2\text{S}_2$  und  $\text{Tl}_2\text{WO}_2\text{S}_2$  ausgefällt werden<sup>31</sup>. Monothiomolybdate und -wolframate konnten erst kürzlich<sup>31a</sup> in reiner Form dargestellt werden. Rodolico<sup>32</sup> beschreibt die Darstellung von Magnesiumsalzen der Zusammensetzung  $\text{MgMoO}_3\text{S} \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgMoO}_2\text{S}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgMoOS}_3 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MgMoS}_4 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (( $\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  = Hexamethylentetramin). Aus wässrigen  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ -Lösungen sollen mit Brenzcatechin tabakfarbene Kristalle der Zusammensetzung  $(\text{NH}_4)\text{HMoO}_2\text{S} \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  erhalten werden<sup>33</sup>.

Die Bildung und Stabilität von Oxothiospecies wird von Polyvyanne und Maslov untersucht<sup>34</sup>. Petit et al.<sup>35</sup> beobachten die Bildung von Oxothioanionen in Salzschrmelzen bei höheren Temperaturen.

Wie schon bei den Vanadaten wurden auch bei den Molybdaten Verbindungen beschrieben, die ihrer Zusammensetzung nach mehrkernig aufgebaut sein sollten. Schon Krüss<sup>18</sup> beschreibt die Verbindung  $\text{NH}_4\text{HMo}_2\text{O}_4\text{S}_3$  als orangefarbenen Festkörper. Später gaben Fernandes und Palazzo<sup>36,37</sup> mehrere Verbindungen dieser Art an:

$(\text{NH}_4)_5\text{H}_5[\text{H}_2(\text{MoS}_4)_6] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_5\text{H}_5[\text{H}_2(\text{MoOS}_3)_6] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_5\text{H}_5[\text{H}_2(\text{MoO}_2\text{S}_2)_3(\text{MoOS}_3)_3] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_6[\text{H}_2(\text{MoS}_4)_6] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_6[\text{H}_2(\text{MoO}_2\text{S}_2)_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Herschfinkel<sup>38</sup> stellte rotbraune Salze der Zusammensetzung  $5\text{Rb}_2\text{S} \cdot 6\text{MoS}_2$  und  $3\text{Rb}_2\text{S} \cdot 8\text{MoS}_3 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  sowie die entsprechenden Caesiumverbindungen dar. Bei allen diesen Verbindungen ist jedoch bisher nicht untersucht worden, ob in ihnen die genannten Struktureinheiten wirklich vorliegen.

Srivastava und Ghosh<sup>39</sup> formulieren die Ionen  $\text{H}_6\text{MoS}_8^{4-}$  und  $\text{H}_8\text{MoS}_8^{2-}$ , die in sauren  $\text{MoS}_4^{2-}$ -Lösungen auftreten sollen, und Saxena et al.<sup>40</sup> schliessen aufgrund von Leitfähigkeitsmessungen auf die Bildung der Spezies  $(\text{Mo}_2\text{S}_7)^{2-}$ ,  $(\text{Mo}_4\text{S}_{15})^{6-}$  und  $(\text{Mo}_4\text{S}_{13})^{2-}$ , die beim fortschreitenden Ansäuern von Thiomolybdat-Lösungen entstehen sollen. Ausser der Stöchiometrie der ablaufenden Reaktionen gibt es aber auch hier keinen Beweis für die Richtigkeit der angegebenen Zusammensetzung. Kurzlich wurden die Reaktionen von  $\text{MoS}_4^{2-}$  und  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$  mit  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  und  $\text{J}_2$  untersucht. In alkalischer Lösung sollen sich im Falle des Tetrathiomolybdates Ionen des Typs  $\text{MoO}_{n-}\text{S}_{(3-n)}^{2-}$  bilden; mit Dithiomolybdat führte die Reaktion zu einem Festkörper mit der Zusammensetzung  $\text{K}_3\text{H}_7[\text{H}_2(\text{Mo}_2\text{O}_5\text{S}_2)_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , welcher als Monothioderivat der Metamolybdänsäure angesehen wird<sup>40a</sup>. Die Hydrogensalze  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{HWS}_4$  (rotbraun),  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{HWO}_2\text{S}_2$  (ockergelb),  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{HMoS}_4$  (dunkelbraun) und  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{HMoO}_2\text{S}_2$

(braun) wurden aus angesäuerten Lösungen der entsprechenden Anionen ausgefällt<sup>41</sup>.

Weiterhin sind auch Perthiomolybdate beschrieben worden, die wahrscheinlich  $-S-S-$  Gruppen enthalten. Die Verbindung  $KMoS_5$  wurde erstmals von Berzelius<sup>1</sup>, später auch von Krüss<sup>18</sup> erhalten. Die Reindarstellung der Salze  $KMoS_5$ ,  $NH_4MoS_6 \cdot H_2O$ ,  $KMoS_6$  und  $CsMoS_6$  gelang wenig später Hofmann<sup>42</sup>.

Bei der Reaktion von  $WO_4^{2-}$  mit Selenwasserstoff wurde erstmalig von Lenher und Fruehan<sup>43</sup> beobachtet, dass sich entsprechend den Thioverbindungen Selenoanionen bilden. Ihnen gelang die Darstellung und Charakterisierung des orangegelben  $(NH_4)_2WO_2Se_2$  und tiefroten, grün reflektierenden  $(NH_4)_2WSe_4$ . Analoge Versuche mit  $MoO_4^{2-}$  wurden von Wendehorst<sup>44</sup> durchgeführt. Blaues  $(NH_4)_2MoSe_4$  konnte er nach eigenen Angaben nur stark verunreinigt erhalten, beschreibt aber ein "rotes"  $K_2MoSe_4$ , das nach heutigen Kenntnissen als ein Gemisch verschiedener Oxoseleno-Species angesehen werden muss. In neuerer Zeit konnten die Salze  $(NH_4)_2MoO_2Se_2$  (Lit. 45) und  $(NH_4)_2MoSe_4$  (Lit. 46) rein dargestellt werden. Die Eigenschaften dieser Salze sind zusammenfassend beschrieben worden<sup>47</sup>.

Durch die Umsetzung der Anionen  $MoO_2Se_2^{2-}$  und  $WO_2Se_2^{2-}$  mit  $H_2Se$  in alkalischer Lösung gelang es, die triselenosubstituierten Ionen darzustellen und sie als  $Cs_2MoOSe_3$  (Lit. 48) und  $Cs_2WOSe_3$  (Lit. 49) zu isolieren. Aus den wässrigen Lösungen der Caesiumsalze konnten die Salze  $Tl_2WOSe_3$  und  $Tl_2MoOSe_3$  mit  $Tl^+$ -Ionen ausgefällt werden.

Die Ionen  $MoO_3Se^{2-}$  und  $WO_3Se^{2-}$  konnten bei der Reaktion der Oxoanionen mit Selenwasserstoff in Lösung spektralphotometrisch nachgewiesen werden<sup>50</sup>. Salze dieser Ionen sind bisher nicht bekannt.

Ähnlich wie bei der Darstellung der triselenosubstituierten Ionen wurde zur Darstellung gemischter Oxo-thio-selenospecies verfahren. Bei der Reaktion von  $MO_2S_2^{2-}$  mit  $H_2Se$  bzw.  $MO_2Se_2^{2-}$  mit  $H_2S$  ( $M = Mo, W$ ) konnten die Ionen  $MoOS_2Se^{2-}$ ,  $WOS_2Se^{2-}$ ,  $MoOSSe_2^{2-}$  und  $WOSSe_2^{2-}$  erhalten werden. Von diesen gemischten Anionen sind bisher die folgenden Salze dargestellt und charakterisiert worden:  $Cs_2MoOS_2Se$ ,  $Cs_2MoOSSe_2$ ,  $Tl_2MoOS_2Se$ ,  $Tl_2MoOSSe_2$ ,  $[Ni(NH_3)_6]MoOS_2Se$  sowie die entsprechenden Wolframverbindungen<sup>51,52</sup>.

Kürzlich gelang auch die Darstellung von Ionen, die nur Schwefel und Selen enthalten:  $MoS_2Se_2^{2-}$ ,  $MoSSe_3^{2-}$ ,  $MoS_3Se^{2-}$  sowie  $WSSe_3^{2-}$  in Form von Caesium-, Ammonium- und Tetraphenylphosphoniumsalzen<sup>53,53a</sup>.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in stark alkalische Lösungen von  $MoO_4^{2-}$ -bzw.  $WO_4^{2-}$  in Gegenwart eines Überschusses von  $Cl^-$  bzw.  $Br^-$ -Ionen wurden kristalline Festkörper der Zusammensetzung  $K_3(MoOS_3)X$ ,  $K_3(WOS_3)X$  ( $X = Cl, Br$ ) sowie die entsprechenden Rubidiumsalze erhalten<sup>172</sup>, in Gegenwart eines Überschusses von  $SCN^-$ -Ionen interessanterweise die Verbindungen  $K_3(MoOS_3)SH$  und  $K_3(WOS_3)SH$ . Im Rahmen der gleichen Untersuchung<sup>31a</sup> gelang weiterhin die Darstellung der sehr leichtlöslichen Alkalalisalze  $K_2MoO_3S$ ,  $K_2WO_3S$  sowie  $K_2MoO_2S_2$  und  $K_2WO_2S_2$  in zwei Modifikationen ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Form) sowie die der  $\beta$ -Form entsprechenden Rubidiumsalze.

## D. THIORHENATE(VII) UND THIOTECHNETATE(VII)

Die ersten Untersuchungen zur Darstellung von Thioperhenaten wurden von Feit<sup>54</sup> durchgeführt. Aus dem gelben, beim mehrtägigen Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine neutrale  $\text{ReO}_4^-$ -Lösung entstehendem Gemisch gelang ihm die Isolierung verschiedener Salze des  $\text{ReO}_3\text{S}^-$ -Ions. Es wurden die  $\text{NH}_4^+$ -K-, Rb-, Cs- und  $\text{Tl}^+$ -Salze beschrieben.

Versuche zur Darstellung von Schwermetallsalzen misslangen, lediglich die gelben Verbindungen  $\text{Pb}(\text{ReO}_3\text{S})_2$  und  $\text{Hg}(\text{ReO}_3\text{S})$  bilden sich zunächst, zerfallen aber schnell in schwarze Produkte. Die Darstellung des  $\text{TiReO}_3\text{S}$  konnte von Briscoe et al.<sup>55</sup> zunächst nicht reproduziert werden. Später berichten die gleichen Autoren jedoch über mit einer genaueren Vorschrift von Feit erfolgreich verlaufende Versuche<sup>56</sup>. Alkalimonothioperhenate sind später IR-spektroskopisch<sup>57</sup> und durch Röntgenstrukturanalysen<sup>58</sup> genauer charakterisiert worden.

Bei der Darstellung des  $\text{TiReO}_3\text{S}$  werden zunächst tiefbraune bis schwarze Niederschläge erhalten, die Feit<sup>54</sup> aufgrund ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung für  $\text{TiReS}_4$  hielt. Untersuchungen von Rudnev und Malofeeva<sup>59</sup> führten zu dem gleichen Ergebnis. Erst durch IR-spektroskopische Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass es sich hier um ein stöchiometrisches Gemisch der entsprechenden Sulfide handelt<sup>60</sup>.

Schon von Briscoe et al.<sup>61</sup> wurde beobachtet, dass beim Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in eine ammoniakalische  $\text{ReO}_4^-$ -Lösung eine Rosafärbung entsteht. Das später von Hofmeister<sup>62</sup> an dieser Lösung vermessene Elektronenspektrum wurde dem  $\text{ReS}_4^-$ -Ion zugeordnet, ohne jedoch eine Begründung dafür zu geben. Durch Vergleiche mit Spektren ähnlicher Ionen gelang Müller et al.<sup>63</sup> der Nachweis des  $\text{ReS}_4^-$ -Ions in Lösung. In neuerer Zeit konnten reine kristalline Tetrathioperhenate dargestellt und charakterisiert werden<sup>64</sup>. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine verdünnte Lösung von  $\text{Re}_2\text{O}_7$  in konzentrierter Ammoniaklösung bildet sich eine in der Hitze stabile intensiv violette Lösung, aus der auf Zusatz der entsprechenden Kation-Lösungen das Tetraphenylarsonium-, Tetraphenylphosphonium- und Tetramethylammoniumsalz isoliert werden können. Die Salze wurden durch ihre Schwingungs- und Elektronenspektren sowie röntgenographisch charakterisiert<sup>64</sup>.

Salze der Ionen  $\text{ReO}_2\text{S}_2^-$  und  $\text{ReOS}_3^-$  sind bisher unbekannt, jedoch konnte die Existenz dieser Ionen nachgewiesen werden<sup>3</sup>. Die spektralphotometrische Untersuchung der Reaktion des  $\text{ReO}_4^-$ -Ions mit Schwefelwasserstoff zeigte neben den bereits bekannten Elektronenspektren des  $\text{ReO}_3\text{S}^-$  und  $\text{ReS}_4^-$  zwei weitere Absorptionsfolgen, die aufgrund der Analogie zu den entsprechenden Ionen des Mo<sup>VI</sup> und W<sup>VI</sup> dem  $\text{ReO}_2\text{S}_2^-$  bzw. dem  $\text{ReOS}_3^-$  zugeordnet werden können.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit hat Odent<sup>64a</sup> das System Rhenium–Schwefel untersucht. Bei der Oxidation von Rheniummonosulfid mit Sauerstoff unter Wasser wird eine schwachgelbe saure Lösung erhalten, die neben  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{ReO}_4^-$  das Ion  $\text{ReS}_{2,5}\text{O}_{1,5}$  enthalten soll, das mit  $\text{Ag}^+$ -Ionen ausgefällt wurde.  $\text{AgReS}_{2,5}\text{O}_{1,5}$  verliert beim Erhitzen Sauerstoff und es bildet sich ein röntgenamorpher Festkörper der Zusammensetzung  $\text{AgReS}_{2,5}$ . Über die Struktur der Re<sup>VII</sup>-Verbindung werden jedoch keine Angaben gemacht, so dass die Formulierung dieses Salzes in der obigen Form zumindest zweifelhaft erscheint.

Selenoperrhenate sind bisher nicht beschrieben worden. Auf die mögliche Existenz von Thiopertechnetaten wurde hingewiesen<sup>63</sup>. Beim Einleiten von H<sub>2</sub>S in eine stark verdünnte ammoniakalische TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Lösung konnte eine Verfärbung der Lösung über gelb bis violett beobachtet werden. Die im Elektronenspektrum der Lösung auftretenden Absorptionsmaxima können Thiopertechnetat-Anionen zugeordnet werden<sup>181</sup>.

Eine Isolation reiner Salze ist jedoch bisher nicht gelungen.

#### E. THIO- UND SELENOSÄUREN DES Mo<sup>VI</sup> UND W<sup>VI</sup>

Über eine Verteilungsreaktion des Wolframs berichten erstmalig Bock und Bock<sup>65</sup>. Eine Schmelze von WO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und S wurde mit Wasser ausgelaugt, angesäuert und das Gemisch mit Äther extrahiert. Dabei verfärbte sich die ätherische Phase und es liess sich aus ihr unter bestimmten Bedingungen bis zu 40% des eingesetzten Wolframs extrahieren. Ähnlich, jedoch mit geringerem Extraktionsgrad, reagierte das MoO<sub>3</sub>. Von den Autoren wird nicht ausgeschlossen, dass die Extraktion über eine Thiosäure erfolgt, die in organischen Lösungsmitteln beständiger ist als in Wasser. Später berichten Bock und Langrock<sup>66</sup> über systematische Versuche zur Darstellung der Tetrathiowolframsäure H<sub>2</sub>WS<sub>4</sub> und Tetra-thiomolybdänsäure H<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>. Feingepulvertes (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>WS<sub>4</sub> wurde mit HCl-Gas in Diäthyläther bei -30°C umgesetzt. Die erhaltene rotbraune Lösung zersetzte sich jedoch schnell. Beim Behandeln der entsprechenden Salzlösungen mit sauren Ionenaustauschern erhielten sie verhältnismässig stabile Lösungen, aus denen sie mit Tetraphenylarsoniumchlorid die entsprechenden Salze isolieren konnten. Von Gattow und Franke<sup>20</sup> wurden diese Untersuchungen wieder aufgenommen, um die Tetrathiowolframsäure zu isolieren. In einer speziellen Apparatur (Abb.1) setzten sie bei -78°C (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>WS<sub>4</sub> in wasserfreiem Dimethyläther mit HCl im Unterschuss um und erhielten eine intensiv rotbraun gefärbte Lösung, aus der nach Filtration das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen wurde. Dem instabilen rotbraunen Rückstand schreiben die Autoren die Zusammensetzung S<sub>2</sub>W(SH)<sub>2</sub> zu. Der Festkörper konnte wegen seiner geringen Stabilität nicht näher untersucht werden, wohl aber seine wässrige Lösung. Es konnte gezeigt werden, dass es sich bei der Tetrathiowolframsäure um eine sehr starke Säure handelt. Die Dissoziationskonstanten wurden zu K<sub>1</sub> = 10<sup>3</sup> und K<sub>2</sub> = 10<sup>-2</sup> abgeschätzt<sup>67</sup>. Versuche zur Darstellung der Tetra-thiomolybdänsäure S<sub>2</sub>Mo(SH)<sub>2</sub> und Tetrathiovanadinsäure S<sub>2</sub>V(SH)<sub>3</sub> zeigten, dass diese Verbindungen äusserst instabil sind<sup>20</sup>. In neuerer Zeit wurde die Reaktion von Thio- und Selenowolframaten mit HCl in Dimethyläther wieder untersucht<sup>68</sup>. Es gelang bei diesen Reaktionen, die entstehenden Säuren H<sub>2</sub>WSe<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>WOSe<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>WO<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>WO<sub>2</sub>S<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>WOS<sub>3</sub> elektronenspektroskopisch nachzuweisen. Abbildung 2 zeigt das Elektronenspektrum der Tetrathiowolframsäure im Vergleich zu dem des freien WS<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ions. In Tabelle 1 sind die Absorptionsmaxima im Elektronenspektrum der bisher untersuchten Säuren aufgeführt<sup>68</sup>.

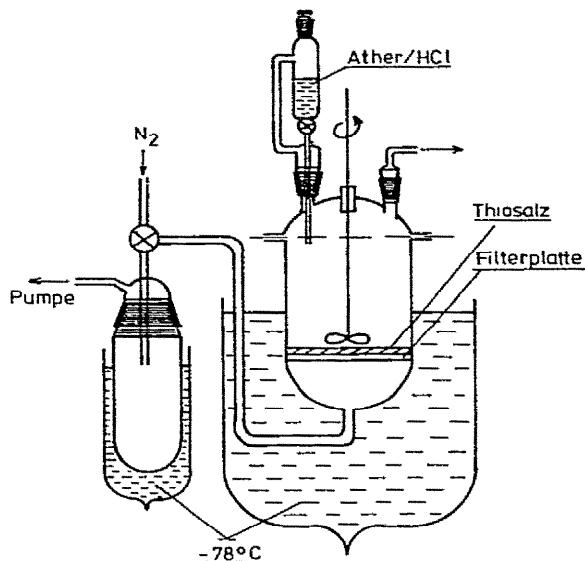


Abb. 1. Apparatur zur Darstellung von Thio- und Selenosäuren des  $\text{W}^{\text{VI}}$ .  
 Apparatus for the preparation of thio- and selenoacids of  $\text{W}^{\text{VI}}$ .

TABELLE 1

Absorptionsmaxima im Elektronenspektrum der bisher untersuchten Chalkogenosäuren im Vergleich zu denen der freien Ionen  
 Comparison of the electronic spectra of previously investigated chalcogeno acids with those of the free ions

	Farbe in $(\text{CH}_3)_2\text{O}$	$\nu_{\text{max}}$ (kK)		Lit.
$\text{H}_2\text{WS}_4$	Rot	23,2; 26,1	36,0; 39,1	67,68
$\text{WS}_4^{2-}$	Gelb	25,5	36,1	176
$\text{H}_2\text{WSe}_4$	Braungelb	20,4; 23,0	32,05; 35,6	68
$\text{WSe}_4^{2-}$	Rot	21,6	31,6; 41,3	176
$\text{H}_2\text{WOS}_3$	Rot	21,65; 27,4	32,05; 38,8	68
$\text{WOS}_3^{2-}$	Gelb	26,7	29,9; 37,0; 41,1	176
$\text{H}_2\text{WO}_2\text{S}_2$	Orange	19,4; 23,7	33,8; 37,3(?); 43,7	68
$\text{WO}_2\text{S}_2^{2-}$	Hellgelb		30,6; 36,6; 41,0	176
$\text{H}_2\text{WOSe}_3$	Aufsicht: rot Durchsicht: grün	17,6; 24,5	27,9; 35,3	68
$\text{WOSe}_3^{2-}$	Rot	22,1	26,0; 34,1; 38,2	176
$\text{H}_2\text{WO}_2\text{Se}_2$	Gelbbraun	16,4; 20,8	30,5; 35,7; 40,5	68
$\text{WO}_2\text{Se}_2^{2-}$	Orange		27,0; 34,0; 38,0	176

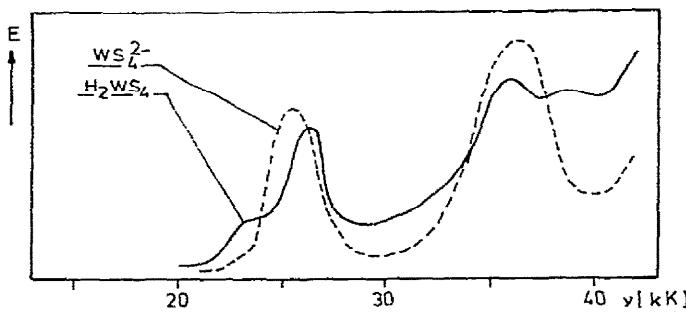


Abb. 2. Elektronenspektren von  $\text{WS}_4^{2-}$  (wässrige Lösung) und  $\text{H}_2\text{WS}_4$  (Lösung in  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  bei  $-40^\circ\text{C}$ ).

Electronic spectrum of  $\text{WS}_4^{2-}$  (aqueous solution) and  $\text{H}_2\text{WS}_4$  (dimethyl ether solution at  $\sim -40^\circ\text{C}$ ).

#### F. THIOHALOGENIDE

Systematische Untersuchungen über Thiohalogenide der Elemente der 5, 6 und 7 Nebengruppe mit  $d^0$ -Konfiguration liegen in der Literatur nicht vor. Lediglich in älteren Arbeiten ist über einige Verbindungen berichtet worden, die jedoch nur durch Elementaranalysen charakterisiert wurden.

Die bei der Einwirkung von  $\text{H}_2\text{S}$  auf  $\text{VOCl}_3$  bei  $-65^\circ\text{C}$  oder bei Zimmertemperatur in benzolischer Lösung entstehenden braunen Niederschläge sollen durch elementaren Schwefel verunreinigtes  $\text{VSCl}_3$  enthalten<sup>69</sup>. Eine Verbindung mit der vermutlichen Zusammensetzung  $(\text{VSCl}_3)_4 \cdot \text{S}_2\text{Cl}_2$  entsteht bei der Einwirkung von trockenem Chlor auf Vanadin(III)sulfid als rotbraunes, ätherlösliches Destillat<sup>70</sup>.

Leitet man  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  im  $\text{CO}_2$ -Strom bei Rotglut über metallisches Molybdän oder Wolfram, so werden rötlich-braune amorphe Sublimate erhalten, welche die Zusammensetzung  $\text{Mo}_5\text{S}_8\text{Cl}_9$  bzw.  $\text{W}_2\text{S}_7\text{Cl}_8$  haben und in Wasser und Alkalihydroxyd unlöslich sind<sup>71</sup>. Aus Wolframhexachlorid und Schwefelwasserstoff entsteht bei der Reaktion im Einschlusserohr bei  $60^\circ$  die Verbindung  $\text{WCl}_6 \cdot 3\text{WS}_3$ , die in Alkohol, Benzin und Schwefelkohlenstoff unlöslich ist und sich in Wasser zersetzt<sup>72</sup>.

Bei der Umsetzung von  $\text{MoOCl}_4$  und  $\text{WOCl}_4$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  in benzolischer Lösung beobachteten Sharma et al. die Bildung der Thiohalogenide  $\text{MoS}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{WS}_2\text{Cl}_2$ , die sie jedoch nicht näher charakterisierten<sup>73</sup>. Kürzlich wurde über die Darstellung von  $\text{WSCl}_4$  und  $\text{WSBr}_4$  berichtet<sup>74</sup>. Die Verbindungen werden mit guter Ausbeute bei der Reaktion der entsprechenden Hexahalogenide mit Antimon(III)sulfid erhalten und lassen sich leicht durch Sublimation reinigen. Das rubinrote  $\text{WSCl}_4$  schmilzt bei  $146^\circ$  und sublimiert leicht im Vakuum. Dunkelgrüne Kristalle von  $\text{WSBr}_4$  werden bei der Sublimation bei  $180-200^\circ$  erhalten. Die Verbindungen sind diamagnetisch und zeigen im Spektrum starke Absorptionen bei  $569 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{WSCl}_4$ ) und  $555 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{WSBr}_4$ ), die terminalen W-S-Valenzschwingungen zugeordnet werden<sup>74</sup>.

### G. KOMPLEXE MIT SCHWEFELHALTIGEN LIGANDEN

Komplexe mit schwefelhaltigen Liganden können auch als S-substituierte Thioverbindungen betrachtet werden. Sie finden hauptsächlich Verwendung in der analytischen Chemie und sind häufig in ihrer Zusammensetzung nur qualitativ charakterisiert worden.

Oxovanadat(V)-Ionen reagieren mit Kaliummethylxanthogenat unter Bildung eines hellgelben Niederschlages, der bei ca. pH 4 mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert werden kann<sup>74a</sup>. Über die Reaktionen von Dithiocarbonsäuren mit V<sup>V</sup>-Ionen berichten zusammenfassend Wever et al.<sup>75</sup> und Gleu und Schwab<sup>76</sup>. V<sup>V</sup> bildet mit Diphenylthiocarbazon (Dithizon) bei pH 8.5 einen violetten 1:2-Komplex, der mit Butanon extrahierbar ist<sup>77</sup>. Alle diese Verbindungen wurden nicht genauer untersucht, jedoch sollte jeweils der Schwefel des Liganden als Koordinationspartner auftreten.

Entsprechende Verbindungen des Molybdän(VI) darzustellen ist infolge eintretender Reduktionsreaktionen schwierig. Über Verbindungen mit den wenig reduzierenden Liganden wie Diphenyldithiophosphinat, Toluol- 3, 4-dithiol und Dialkyldithiocarbaminat ist berichtet worden. Diese Verbindungen entstehen aus MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und entsprechenden Liganden beim Ansäuern der wässrigen Lösung als gelbe, wasserunlösliche Festkörper. MoO<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>CNR<sub>2</sub>) mit R = CH<sub>3</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> wurde erstmals von Malatesta<sup>78</sup> beschrieben und später von Moore und Larson<sup>79</sup> charakterisiert. Die gleichen Autoren konnten auch die entsprechende *n*-Butyl-Verbindung darstellen. Gilbert und Sandell<sup>80</sup> haben die Verbindung Mo(tdt)<sub>3</sub> (tdt = Toluol-3,4-dithiol) beschrieben.

Kürzlich wurde über die Darstellung und Eigenschaften von MoO<sub>2</sub>[S<sub>2</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> berichtet<sup>81</sup>. MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> bildet mit Cystein 1:1 bis 3:1 Komplexe<sup>82</sup>, deren Reduktionsprodukte nach neueren Untersuchungen von Kay und Mitchell biokatalytische Wirkungen aufweisen sollen<sup>83</sup>. Diese Autoren konnten weitere ähnliche Verbindungen isolieren: MoO<sub>2</sub>(S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub>[S-CH<sub>2</sub>-CH(NH<sub>2</sub>)-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>2</sub> und dessen Addukt mit *N,N'*-Dimethylformamid. In diesen Komplexen soll der Schwefel als Donoratom auftreten.

### H. VERBINDUNGEN MIT TERMINALEN METALL-SCHWEFEL-BINDUNGEN

Über diese Verbindungen ist mit Ausnahme der schon erwähnten Thiohalogenide wenig bekannt. Bei der Reaktion von VCl<sub>4</sub> mit Schwefel und Natriumtriphenylsilikonat in Benzol wird ein schwachgelber Festkörper erhalten, der die Zusammensetzung [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SiO]<sub>3</sub>VS hat<sup>84</sup> und neben Si-O-V-Bindungen auch eine terminale V-S-Bindung enthalten soll.

Moore und Larson<sup>79</sup> erhalten bei der Umsetzung von Molybdenyldi-*n*-butyldithiocarbaminat mit Schwefelwasserstoff in Benzol orangefarbene, diamagnetische Kristalle der Verbindung [(*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>NCS<sub>2</sub>]<sub>2</sub>MoOS, in der ein Sauerstoffatom durch Schwefel substituiert ist. Entsprechende Reaktionen mit Diäthyl- und Di-*n*-propyl-Derivaten führen zu braunen Niederschlägen wechselnder Zusammensetzung. Die *n*-Butylverbindung wurde durch IR- und Elektronenspektrum charakterisiert. Das Auftreten einer mittelstarken Absorption

bei  $473\text{ cm}^{-1}$  lässt zwar auf das Vorliegen einer terminalen Mo—S-Bindung schliessen, jedoch wird eine im Erwartungsbereich für terminale MoO—Valenzschwingungen zu erwartende starke Absorption nur als schwache Schulter bei  $935\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Ebenso macht die experimentell gefundene Molmasse von  $783\text{--}797\text{ g/Mol}$  (theor.  $348\text{ g/Mol}$ ) eine kompliziertere Struktur wahrscheinlich.

Gattow und Flindt<sup>85</sup> berichten über die Darstellung eines Methylesters der Thiomolframsäure mit der Zusammensetzung  $\text{S}_4\text{W}_2(\text{SCH}_3)_2$ , der als rotbrauner, acetonlöslicher Festkörper bei der Reaktion von  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  mit  $\text{CH}_3\text{J}$  nach 14—20 Tagen erhalten wird. Eine im IR-Spektrum bei  $509\text{ cm}^{-1}$  auftretende starke Absorption wird einer endständigen W—S-Valenzschwingung zugeordnet. Der Aufbau der Verbindung wird wie folgt angenommen: Zwei  $\text{WS}_4$ -Tetraeder sind über eine gemeinsame Kante verbunden, die beiden  $\text{CH}_3$ -Gruppen sind über jeweils zwei der vier endständigen Schwefelatome gebunden. Bei dieser Konstitution würde dem Wolfram die Oxidationsstufe +5 zukommen.

## I. CHALKOGENIDE

Über binäre Übergangsmetallchalkogenide ist von verschiedenen Autoren zusammenfassend berichtet worden<sup>86—89a</sup>.

Eine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{V}_2\text{S}_5$  entsteht bei der thermischen Zersetzung von  $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4$  ab  $60^\circ$  in einer  $\text{N}_2$ -Atmosphäre als braunschwarzes, röntgenamorphes Pulver<sup>5</sup>. Bei der thermogravimetrischen Zersetzung von  $\text{VS}_4$  zu  $\text{V}_2\text{S}_3$  soll es bei ca.  $360^\circ$  als Zwischenprodukt auftreten<sup>90</sup>. Da diese Verbindung auch bei 80-stündiger Extraktion keinen Schwefel abgibt, kann es sich nicht um ein Gemisch von  $\text{V}_2\text{S}_3$  und S handeln. Weiterhin ist auch über das  $\text{VS}_5$  (Lit. 91) und  $\text{VS}_4$  berichtet worden. Letzteres kommt in der Natur als Mineral Patronit vor und soll nach einer Strukturbestimmung als  $\text{V}(\text{S}_2)_2$  aufgebaut sein, in dem  $\text{V}^{IV}$  vorliegt<sup>92</sup>.

$\text{MoS}_3$  wurde erstmals von Berzelius<sup>1</sup> beim Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in eine saure Molybdatlösung erhalten. Dieses Produkt ist jedoch verunreinigt. Weinland und Sommer<sup>93</sup> stellten  $\text{MoS}_3$  durch Ansäuern einer frisch bereiteten  $\text{MoS}_4^{2-}$ -Lösung dar. Andere Vorschläge wurden von Atterberg<sup>94</sup> und Debuquet und Velluz<sup>29</sup> gemacht. Rotbraune Lösungen, die Winssinger<sup>95</sup> beim vorsichtigen Ansäuern von  $\text{MoS}_4^{2-}$ -Lösungen mit Essigsäure erhält, sollen kolloidales  $\text{MoS}_3$  enthalten.  $\text{MoS}_3$  ist ein braunschwarzes röntgenamorphes Pulver, das in der Schmelze mit Natriumcarbonat  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{S}_2$  bilden soll<sup>96</sup>. In neuerer Zeit wurde über die Darstellung eines kristallinen  $\text{MoS}_3$  berichtet, das durch komplexacidolytische Fällung aus homogener Lösung erhalten wurde<sup>97</sup>. Eine Wiederholung dieses Versuches war jedoch bisher nicht erfolgreich<sup>98</sup>.

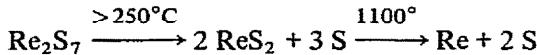
Unreines  $\text{MoSe}_3$  wird nach Uelmann<sup>99</sup> aus  $\text{MoO}_4^{2-}$  und  $\text{H}_2\text{Se}$  in saurer Lösung erhalten, bessere Ergebnisse erzielte Wendehorst<sup>44</sup> beim Ansäuern einer Selenomolybdat-Lösung.  $\text{MoSe}_3$  ist ein schwarzes amorphes Pulver, das sich in Alkalihydroxid mit tiefroter und in konzentrierter Ammoniak mit orangener Farbe löst. In konzentrierter Schwefelsäure bildet sich zunächst eine tiefrote Lösung, die sich aber schnell nach dunkelgrün verfärbt<sup>44</sup>.

$\text{MoO}_2\text{S}$  soll nach Ter Meulen<sup>96</sup> bei der Reaktion von  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  mit wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{S}$  im Alkohol entstehen. Rao<sup>101</sup> schreibt Verbindungen, die beim Ansäuern von Molybdatlösungen ausgefällt werden, in die unterschiedlich lange  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet wurde, die Zusammensetzungen  $\text{MoO}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MoOS}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  zu. Ähnliche Verbindungen werden von Zvorykin et al.<sup>102</sup> aus Löslichkeitsdiagrammen abgeleitet.

Braunes amorphes  $\text{WS}_3$  entsteht nach Berzelius<sup>103</sup> beim Lösen von  $\text{WO}_3$  in  $\text{HS}^-$ -Lösung und anschliessendem Ansäuern. Corleis<sup>19</sup> erhält reinere Produkte beim Ansäuern einer wässrigen Lösung von  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ . Weiterhin kann  $\text{WS}_3$  erhalten werden, wenn man eine Schmelze von Wolframit, Kohle, Schwefel und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Lit. 104) oder von  $\text{FeWO}_4$ , Kohlenstoff und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Lit. 105) auslaugt und mit Schwefelsäure ansäuert.

Schwarzes amorphes  $\text{WSe}_3$ , das in Alkalihydroxid, Alkalisulfid und Alkaliselénid löslich ist, entsteht nach Uelmann<sup>99</sup> beim Ansäuern der aus  $\text{WO}_4^{2-}$  und  $\text{H}_2\text{Se}$  entstandenen braunroten Lösung. Dieses Produkt, das noch viel elementares Selen enthält, kann durch Extraktion mit  $\text{CS}_2$  gereinigt werden<sup>106</sup>. Glemser et al.<sup>100</sup> stellten analysenreines  $\text{WSe}_3$  durch Ansäuern einer Lösung von gelbem Tetraselenowolframat, bei dem es sich nach heutigen Kenntnissen um  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{Se}_2$  gehandelt hat, dar.

$\text{Re}_2\text{S}_7$  wurde erstmals von Noddack<sup>107</sup> als schwarzes amorphes Pulver dargestellt, das beim Überleiten von feuchtem  $\text{H}_2\text{S}$  über  $\text{Re}_2\text{O}_7$  entsteht. Es entsteht ebenfalls beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in saure  $\text{ReO}_4^-$ -Lösungen. Der Thermoabbau verläuft wie folgt<sup>61, 108, 111a</sup>.



$\text{Re}_2\text{S}_7$  hat die Dichte  $D_4^{25} = 4.866 \pm 0.006 \text{ g/cm}^3$  und ein Molvolumen von  $V_M = 122 \text{ cm}^3/\text{Mol}$  (Lit. 108); es ist unlöslich in Alkalihydroxid, Alkalisulfid und Mineralsäuren<sup>109</sup>. Das von Traore und Brenet<sup>110</sup> erhaltene Pulverdiagramm wurde tetragonal mit  $a = 13.66 \text{ \AA}$  und  $c = 5.53 \text{ \AA}$  indiziert, aus der experimentellen Dichte errechnet sich damit  $Z = 5$ . Später werden vom gleichen Autor die Gitterdimensionen  $a = 13.74 \text{ \AA}$  und  $c = 10.24 \text{ \AA}$  angegeben<sup>111</sup>. In einer ausführlichen Untersuchung konnte Odent<sup>112</sup> diese Versuche nicht reproduzieren und schliesst daraus, dass Traore anoxydierte Produkte untersucht hat. Die bisher beschriebenen Darstellungen von  $\text{Re}_2\text{S}_7$  sollen nach Odent stets zu Produkten führen, die auch nach Extraktion noch 1–2% überschüssigen Schwefel enthalten<sup>112</sup>.

Von  $\text{Re}_2\text{Se}_7$  (Lit. 61),  $\text{Tc}_2\text{S}_7$  (Lit. 113) und  $\text{Tc}_2\text{Se}_7$  (Lit. 47) ist lediglich die Darstellung berichtet worden.

#### J. THIOANIONEN ALS LIGANDEN IN ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN

Über die Verwendung von Thioanionen des Molybdäns und Wolframs als Liganden in Übergangsmetallkomplexen finden sich in der älteren Literatur keine Angaben, lediglich Jørgensen<sup>114</sup> deutet diese Möglichkeit an. Kürzlich konnte jedoch beobachtet werden, dass bei der Umsetzung einer wässrigen  $\text{Ni}^{2+}$ -Lösung, die schwach essigsauer ist, mit  $\text{WS}_4^{2-}$

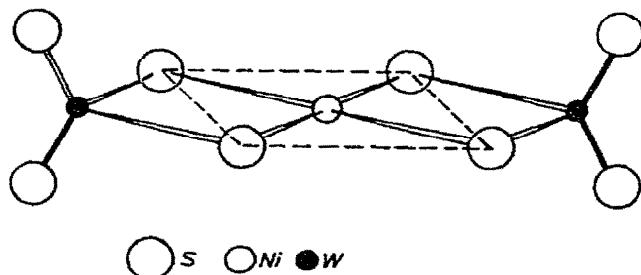


Abb. 3. Struktur des Bis(tetrathiolwolframato(VI))niccolat(II)-Anions.  
Structure of the bis(tetrathiotungstate(VI))nickelate(II) anion.

TABELLE 2

Valenzschwingungen  $\nu(\text{MS})$  und  $\nu(\text{XS})$  im IR-Spektrum, die längstwelligen charge transfer Übergänge  $\nu_1$  und  $\nu_2$  im Elektronenspektrum, sowie der Magnetismus der bisher dargestellten Übergangsmetall-thiometallat-Komplexe<sup>117</sup>  
Infrared active  $\nu(\text{MS})$  and  $\nu(\text{XS})$  stretching vibrations, long wavelength electronic charge transfer transitions,  $\nu_1$  and  $\nu_2$ , and magnetic moments of previously described transition metal thiometallate complexes

X(MS <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> und X(MOS <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	$\nu(\text{MS})$ terminal (cm <sup>-1</sup> )	$\nu(\text{MS})$ Ring (cm <sup>-1</sup> )	$\nu(\text{XS})$ (cm <sup>-1</sup> )	Charge transfer $\nu_1, \nu_2$ (kK)	Magne- tismus- (B.M.) (298°K)	Struk- tur der XS <sub>4</sub> - Einheit
Ni(WS <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	490, 487	449, 447	328	23,8, 26,3	Diamagn.	Quadr. planar.
Co(WS <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	500, 491	450, 442	289	23, 26,4	4,3	Tetraedr.
Zn(WS <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	489	446	280	21,7, 25,6	Diamagn.	Tetraedr.
Ni(MoS <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	505, 483	445, 434	325		Diamagn.	Quadr. planar
Fe(MoS <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	486	463, 439	349		?	?
Zn(MoS <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	502, 491	452, 440, 433	278		Diamagn.	Tetraedr.
Ni(WOS <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	496, 486	450	325		Diamagn.	Quadr. planar
Co(WOS <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	490, 485	445	290		4,4	Tetraedr.
Zn(WOS <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	495, 485	440	280	~ 23	Diamagn.	Tetraedr.
Zn(WSe <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	330, 320	295			Diamagn.	Tetraedr.

Ionen unter bestimmten Bedingungen weder NiS noch NiWS<sub>4</sub> fällt, sondern eine rote Lösung entsteht, aus der mit Tetraphenylphosphoniumchlorid die Verbindung  $[(C_6H_5)_4P]_2\text{Ni}(WS_4)_2$  ausgefällt werden kann<sup>115</sup>. Die Ausdeutung der vermessenen IR-

und Elektronenspektren sowie der Diamagnetismus der Substanz machen die in Abb. 3 angegebene Struktur wahrscheinlich.

Das IR-Spektrum der Komplexe zeigt im Erwartungsbereich für M–S-Valenzschwingungen ( $400\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ ) gegenüber den Schwingungen des freien Ions  $\text{MS}_4^{2-}\nu_1(A_1)$  und  $\nu_3(F_2)$  zwei Absorptionen bei höheren Wellenzahlen, die  $\nu_s(\text{MS})$  und  $\nu_{as}(\text{MS})$  der terminalen M–S-Bindungen zugeordnet werden, sowie zwei bei niederen Wellenzahlen auftretende Absorptionsmaxima, die durch M–S-Bindungen des koordinierenden Schwefels hervorgerufen werden. In den zuletzt genannten Bindungen sind die  $\pi$ -Bindungsanteile gegenüber dem freien  $\text{MS}_4^{2-}$ -Ion erniedrigt. Zusätzlich werden  $\nu(\text{MS})$ -Schwingungen des koordinierenden Schwefels mit dem Zentralatom M beobachtet. Tabelle 2 zeigt die bisher dargestellten Verbindungen und ihre spektroskopischen Daten<sup>117</sup>.

Diese Komplexe bilden sich ebenfalls, wenn ein Schwermetalltetrahiosalz mit einem Überschuss von  $\text{MS}_4^{2-}$ -Ionen behandelt wird, im Sinne der üblichen Komplexbildungsreaktionen. Es soll an dieser Stelle auch erwähnt werden, dass diese bisher unbekannten Reaktionen unter bestimmten Bedingungen die Trennung von Ionen in Gegenwart komplexbildender Thioanionen stören oder gar unmöglich machen können<sup>116</sup>.

#### K. BILDUNGS- UND ZERFALLSREAKTIONEN VON THIO- UND SELENOVERBINDUNGEN IN LÖSUNG

Da alle Thio- und Selenoanionen im sichtbaren und ultraviolettem Bereich des Spektrums starke Absorptionsbanden aufweisen, sind spektralphotometrische Methoden zur Verfolgung von Bildungs- und Zerfallreaktionen besonders gut geeignet. In den Untersuchungen an den Systemen  $\text{MoO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{WO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$ , die erstmals von Bernard und Tridot<sup>118</sup> durchgeführt wurden, wird diese Methode benutzt. Beim fortschreitenden Einleiten von gasförmigem Schwefelwasserstoff in eine wässrige Lösung des Oxoanions beobachteten die Autoren eine sukzessive Veränderung der Elektronenspektren und das Auftreten von isosbestischen Punkten. Es gelang ihnen der Nachweis, dass sich stufenweise die Ionen  $\text{MO}_2\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{MOS}_3^{2-}$  und  $\text{MS}_4^{2-}$  ( $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$ ) bilden und die erhaltenen Elektronenspektren den entstandenen Einzelspezies zuzuordnen. Um eine qualitative Aussage über den Mechanismus machen zu können, wurde ein  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{WO}_4$ -Gemisch mit HCl potentiometrisch und konduktometrisch titriert und die Zwischenprodukte mittels ihrer Elektronenspektren identifiziert. Es konnte beobachtet werden, dass mit fallendem pH-Wert die Konzentration der höhergeschwefelten Ionen zunahm. Da nun mit fallendem pH auch die Konzentration an  $\text{H}_2\text{S}$  zunimmt, scheint allein dieses zur Reaktion mit dem Oxoanion befähigt zu sein. In einer weiteren Untersuchung<sup>119</sup> beschäftigten sich die Autoren mit der Abhängigkeit der Bildung bestimmter Substitutionsstufen von der  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration. Bei einem vorgegebenen Verhältnis  $\text{S}/\text{W}=3$  beobachteten sie unter Berücksichtigung der Konzentration nicht umgesetzter Ionen, dass sich  $\text{WOS}_3^{2-}$  nur zu 68% gebildet

hatte; im Falle eines Verhältnisses S/W = 4 bildet sich das  $\text{WS}_4^{2-}$  nur zu 86% bezogen auf die eingesetzte Menge  $\text{WO}_4^{2-}$ -Ionen.

Ähnlich wurde von Yatsimirskii und Zakharova<sup>120</sup> verfahren. Aus bei bestimmten S/Mo-Verhältnissen auftretenden maximalen Extinktionen im Elektronenspektrum schliesst er auf die Existenz der Ionen  $\text{Mo}_2\text{O}_6\text{S}^{2-}$  und  $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ . Aus den von ihm angegebenen Elektronenspektren lässt sich jedoch nach unseren heutigen Kenntnissen ableiten, dass es sich dabei um die Ionen  $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$  und  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$  gehandelt hat<sup>121</sup>.

Die Reaktionen von  $\text{VO}_4^{3-}$  und  $\text{ReO}_4^-$  (Lit. 3) sowie  $\text{MoO}_4^{2-}$  und  $\text{WO}_4^{2-}$  (Lit. 121) mit Schwefelwasserstoff, sowie von  $\text{VO}_4^{3-}$  (Lit. 14),  $\text{MoO}_4^{2-}$  und  $\text{WO}_4^{2-}$  (Lit. 50) mit  $\text{H}_2\text{Se}$  sind in neuer Zeit noch einmal systematisch verfolgt worden. Abbildung 4 zeigt die forlaufende Veränderung des Elektronenspektrums der Reaktion

$\text{MoO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{S}$ . Bei diesen Untersuchungen gelang der Nachweis der folgenden Ionen in Lösung:  $\text{VO}_2\text{S}_2^{3-}$ ,  $\text{VOS}_3^{3-}$ ,  $\text{VO}_2\text{Se}_2^{2-}$ ,  $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ ,  $\text{WO}_3\text{S}^{2-}$ ,  $\text{MoO}_3\text{Se}^{2-}$ ,  $\text{WO}_3\text{Se}^{2-}$  und  $\text{ReOS}_3^-$ .

Interessanterweise unterscheiden sich die Bildungsgeschwindigkeiten von Thio- und Selenoanionen bei unterschiedlichem Zentralatom stark, ferner nimmt sie mit steigendem Schwefelgehalt des Anions bei gleichem Zentralatom stark ab<sup>122</sup>. Diese Effekte können qualitativ verstanden werden. Die Substitutionsgeschwindigkeit sollte zum einen von der  $\pi$ -Ladungsdichte in den Me–O-Bindungen abhängen (diese ist bei verschiedenen Zentralatomen unterschiedlich) und zum anderen kann der weitere Angriff von  $\text{H}_2\text{S}$  durch bereits vorhandene, im Vergleich zum Sauerstoff erheblich grössere Schwefelatome sterisch gehindert sein. Quantitative Messungen<sup>123</sup> konnten zeigen, dass die Substitutionsreaktionen bei einem  $\text{H}_2\text{S}$ -Überschuss formal mit einem Zeitgesetz 1. Ordnung beschrieben werden können.

Abbildung 5 zeigt die Bildungskurven der einzelnen Substitutionsstufen in System  $\text{MoO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$ . Die zu diesen Kurven führenden Gleichgewichts-Messungen<sup>124</sup>, sowie das Auftreten von isosbestischen Punkten bei der forlaufenden Reaktion<sup>121</sup> (vgl. Abb. 4) machen wahrscheinlich, dass in Lösung im wesentlichen immer nur zwei Spezies unterschiedlichen Substitutionsgrades nebeneinander vorliegen. Aus den Gleichgewichtsmessungen geht weiterhin hervor, dass zur Bildung des  $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ -Ions ein mindestens fünf-facher Überschuss von  $\text{H}_2\text{S}$  angewandt werden muss, sowie dass die Bildung des  $\text{MoS}_4^{2-}$  erst bei sehr hohem  $\text{H}_2\text{S}$ -Überschuss quantitativ ist. Letzteres ist im wesentlichen in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Tridot und Bernard<sup>119</sup>.

Über einige qualitative Beobachtungen der Eigenschaften von Thiomolybdat-Lösungen ist berichtet worden<sup>125</sup>; Brintzinger und Osswald<sup>126</sup> haben die Anionengewichte für  $\text{MoS}_4^{2-}$  und  $\text{WS}_4^{2-}$  aus Diffusionsversuchen bestimmt. Aus den von ihnen erhaltenen Werten schliessen sie, dass in wässrigen Lösungen die Ionen  $[\text{MoS}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  und

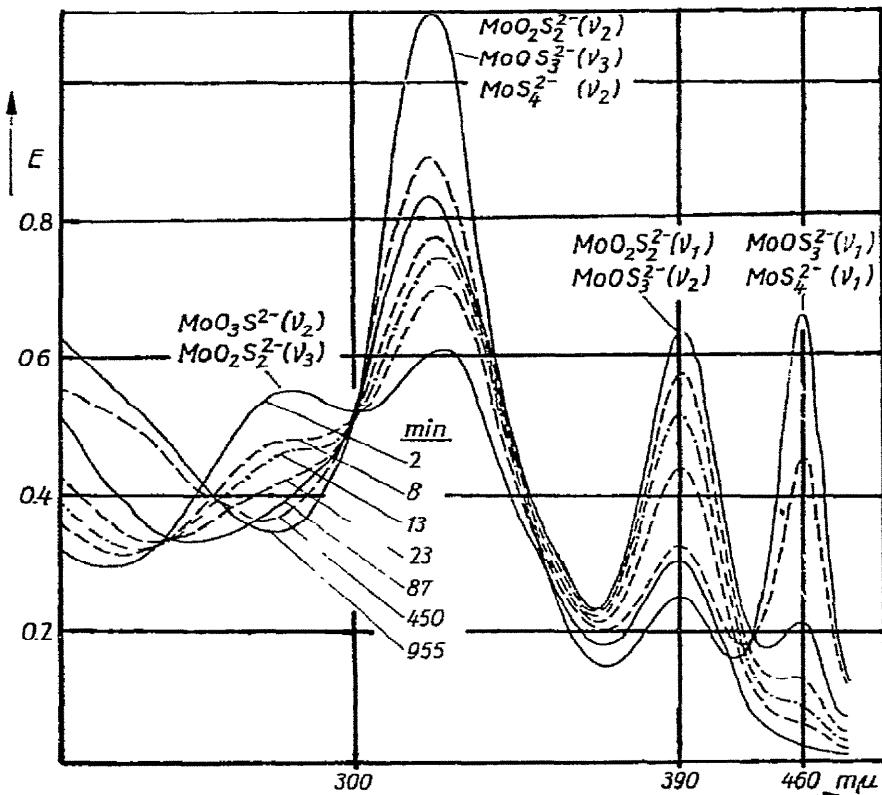
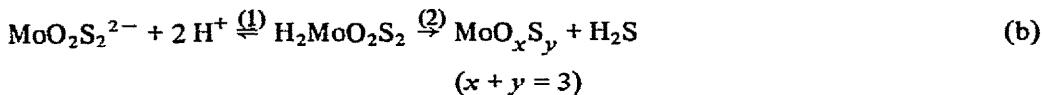
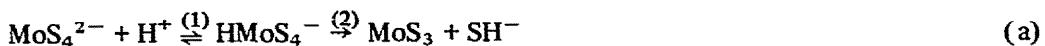


Abb. 4. Elektronenspektren im System  $\text{MoO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$  zu verschiedenen Zeiten.  
The electronic spectrum of the  $\text{MoO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$  system as a function of time.

$[\text{WS}_4(\text{WS}_3)_3]^{2-}$  vorliegen. Aufgrund der Elektronenspektren, die für Lösung und Festkörper übereinstimmen, ist diese Ausdeutung der erhaltenen Messergebnisse jedoch zweifelhaft.

Die Instabilität von Seleno- und Thioanionen gegenüber Säuren ist vielfach zur Darstellung binärer Selenide und Sulfide ausgenutzt worden (vgl. Kap. I). Hofmeister und Glemser<sup>127</sup> haben die Zersetzungskinetik des  $\text{MoS}_4^{2-}$ -Ions bei pH 1–4 näher untersucht. Es werden die folgenden Zersetzungsreaktionen zugrundegelegt.



Die Reaktion (2) ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und kann formal mit einem Zeitgesetz (1). Ordnung beschrieben werden. Die Hydrolyse von Thioanionen stellt eine zweite Möglichkeit des Zerfalls dar. Es wurde gefunden, dass die Hydrolyse im Bereich

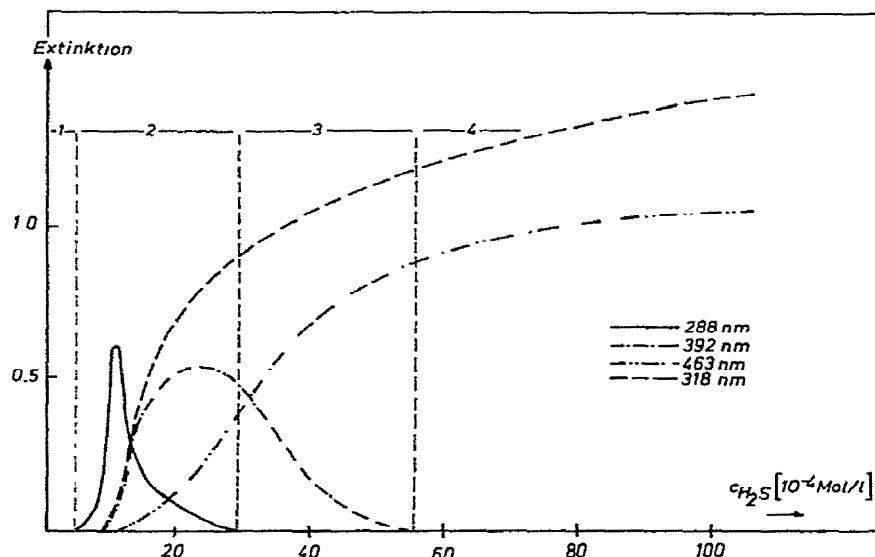


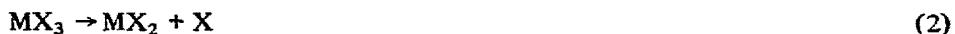
Abb. 5. Extinktionen im Elektronenspektrum des Systems  $\text{MoO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$  bei verschiedenen Messwellenlängen als Funktion der  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration. Im Bereich 1 wird keine Bildung von Thioanionen beobachtet, im Bereich 2 stehen das Monothio- und das Dithioanion miteinander im Gleichgewicht, im Bereich 3 das Dithio- und Trithioanion, im Bereich 4 das Trithio- und Tetrathiomolybdat.

Absorption intensities in the electronic spectrum of the  $\text{MoO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$  system at different wavelengths as a function of  $\text{H}_2\text{S}$  concentration. Region 1, no build-up of the thioanions is observed; region 2, the monothio- and dithioanions are in equilibrium with one another; region 3, the dithio- and tri-thioanions are in equilibrium; region 4, the trithio- and tetrathiomolybdate anions are in equilibrium.

von pH 7–10 von der Wasserstoffionenkonzentration unabhängig ist. Aus der Temperaturabhängigkeit dieser Reaktionen wurden die Aktivierungsenergien<sup>127</sup>  $\Delta H^\ddagger(\text{MoS}_4^{2-}) = 19.7 \text{ kcal/Mol}$  und  $\Delta H^\ddagger(\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}) = 26.5 \text{ kcal/Mol}$  bestimmt. In einer späteren Arbeit konnten die Ergebnisse von Hofmeister und Glemser<sup>127</sup> zum Teil reproduziert werden<sup>128</sup>.

#### L. THERMISCHER ABBAU

Untersuchungen des thermischen Abbaus sind bisher nur an Ammoniumsalzen von Thio- und Selenoanionen durchgeführt worden. Für den Zerfall der Tetrachalkogenosalze kann das folgende Schema angegeben werden<sup>47,89,129,130</sup>.



Die Reaktionstemperaturen hängen stark vom Druck und der Aufheizgeschwindigkeit ab. In einer sorgfältigen Untersuchung über den Thermoabbau des  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  fanden Voor-

hoeve und Wolters<sup>130</sup>, dass unter einem Druck von  $10^{-5}$  Torr die Röntgeninterferenzen des  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  in einer Hochtemperatur-Guinier-Kamera bei  $120\text{--}150^\circ\text{C}$  verschwanden, bei differentialthermoanalytischen Messungen die endotherme Abspaltung von  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}$  jedoch erst bei  $170\text{--}200^\circ\text{C}$  einsetzte. Unter eigenem Zersetzungsdruk in einem geschlossenen Rohr wurde erst ab  $300^\circ\text{C}$  eine deutliche Zersetzung beobachtet.

Abbildung 6 zeigt die DTA/TGA-Kurven, wie sie für  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  erhalten wurden. Kürzlich wurden die Reaktionsenthalpien,  $\Delta H$ , für Gl.(1) aus DTA- und Messungen des Zersetzungsdampfdruckes wie folgt bestimmt<sup>131</sup>.

$(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  DTA: 46 kcal/Mol; Dampfdruckmessung: 51.7 kcal/Mol

$(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  DTA: 56 kcal/Mol; Dampfdruckmessung: 59.0 kcal/Mol

Mit der bekannten Bildungswärme für  $\text{MoS}_3$  ( $\Delta H_f = -61.2$  kcal/Mol (Lit. 132)) und den entsprechenden Werten für  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}$  folgt daraus die Bildungswärme für  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  zu  $\Delta H_f = -140 \pm 3$  kcal/Mol (Lit. 131). Weiterhin wurden die formalen Aktivierungsparameter,  $E^*$ , der Reaktionen entsprechend Gl.(1) mit beiden Methoden bestimmt<sup>131</sup>.

$(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  DTA:  $E^* = 45$  kcal/Mol

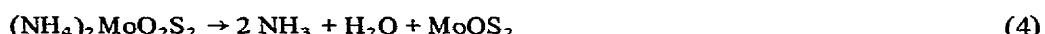
Dampfdruckmessung:  $E^* = 33$  kcal/Mol

$(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  DTA:  $E^* = 28$  kcal/Mol

Dampfdruckmessung:  $E^* = 21$  kcal/Mol

Entsprechende Untersuchungen an  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{S}_2$  führten zu keinen eindeutigen Ergebnissen. Während es als sicher gelten kann, dass die Substanzen bei  $100^\circ\text{C}$  Ammoniak abgeben, kann über die weiteren Produkte bisher keine eindeutige Aussage gemacht werden<sup>31,133</sup>.

Spengler und Weber<sup>134</sup> formulierten aufgrund von Elementaranalysen den Zerfall des Molybdat wie folgt.



Der für diese Reaktion zu erwartende Gewichtsverlust wird durch thermogravimetrische Messungen bestätigt<sup>131</sup>, wobei allerdings sowohl aus der Analyse als auch aus der TGA-Messung nicht folgt, ob es sich bei dem zurückbleibenden Festkörper um  $\text{MoOS}_2$  oder aber um ein Gemisch aus  $\text{MoO}_2\text{S}$  und  $\text{MoS}_3$  handelt, das gemäß



entstehen könnte. Bei dem oberhalb von  $450^\circ\text{C}$  vorliegendem Festkörper handelt es sich, Untersuchungen von Romanowski<sup>133</sup> zufolge, um verunreinigtes  $\text{MoS}_2$ . Ein entsprechender Gewichtsverlust wurde auch bei TGA-Messungen gefunden<sup>131</sup>. Die Gl.(4) und (5) sind wahrscheinlich auch für das Dithiowolframat gültig<sup>131</sup>.

Über das Verhalten von Thiosalzen bei höheren Temperaturen in anderen Gasatmosphären als Stickstoff oder im Vakuum ist bisher wenig bekannt. Lediglich Bronger und Huster<sup>135</sup> haben  $\text{K}_2\text{MoS}_4$  in einer  $\text{H}_2$ -Atmosphäre auf  $650^\circ\text{C}$  erhitzt und erhielten dabei die Verbindungen  $\text{K}_6\text{Mo}_3\text{S}_{10}$  und  $\text{K}_3\text{Mo}_4\text{S}_8$  als Reduktionsprodukte.

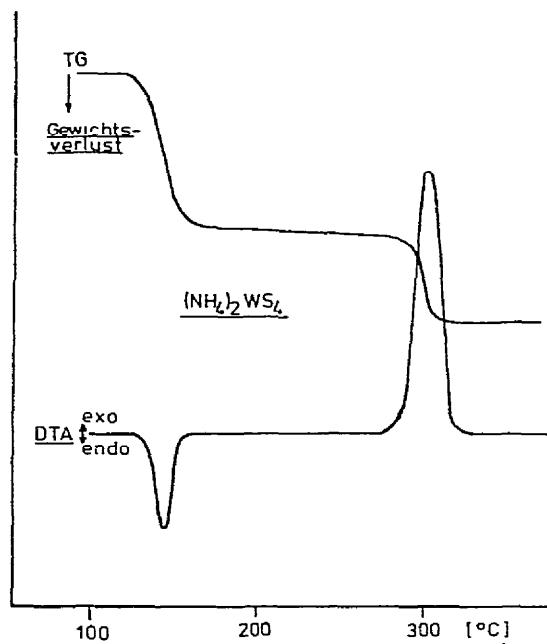


Abb. 6. Thermoabbau von  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ : TG/DTA-Diagramm bis 350°C.  
Thermal decomposition of  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ : TG/DTA diagram up to 350°C.

#### M. VERWENDUNG IN DER ANALYTISCHEN CHEMIE

Die Abtrennung von Vanadin, Molybdän und Wolfram über ihre Thioanionen findet in der qualitativen Analyse Verwendung<sup>116</sup>. Weiterhin gelingt eine quantitative Abtrennung dieser Elemente durch die Extraktion von Salzen mit organischen Kationen.

Ziegler<sup>136</sup> beschreibt die Extraktion des Tributylammoniumtetrathiomolybdates mit Methylenchlorid, Bantysh und Knyazev untersuchen die Extraktion mit Chloroform im System  $\text{MoS}_4^{2-}/N\text{-Benzoylphenylhydroxylamin}$ <sup>137</sup>. Über den Extraktionsgrad von Thiowolframatlösungen mit Äther und anderen organischen Lösungsmitteln wird von Bock und Bock berichtet<sup>65</sup>.

Da alle Thio- und Selenoanionen im sichtbaren und ultravioletten Bereich starke Absorptionsbanden aufweisen, können diese zu photometrischen Bestimmungen herangezogen werden (Vgl. auch Lit. 116 und 138).

Weiterhin ist über eine gravimetrische Molybdänbestimmung berichtet worden, bei der das Salz  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{MoS}_4$  zur Auswaage gelangt<sup>139</sup>.

Eine verbesserte Methode zur quantitativen Fällung von Sulfiden aus Thiosalzlösungen schlagen Taimni und Agarwal vor<sup>140</sup>.

## N. TECHNISCHE BEDEUTUNG

Thiomolybdate und -wolframate dienen als Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Schmier- und Gleitpasten für Metalloberflächen. Hugel<sup>141</sup> verwendet hierzu wasserhaltige Niederschläge, die beim Versetzen von Thiomolybdat-Lösungen mit Schwermetallionen z.B.  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Au^{3+}$ ,  $Pt^{2+}$ ,  $Be^{2+}$  usw. ausfallen und mit  $MoS_2$  gemischt auf Metalloberflächen getrocknet werden. Die so erhaltenen Substanzen zeigen ausgezeichnete Schmiereigenschaften und ermöglichen außerdem ein homogenes Auftragen von Graphit auf Stahloberflächen. Das bei der thermischen Zersetzung von Tetrathiomolybdaten organischer Stickstoffbasen entstehende  $MoS_2$  wird entweder als Festkörper<sup>142</sup> oder aber in Mineralölen homogenisiert<sup>143</sup> als Schmier- und Antikorrosionsmittel verwandt.

Molybdänsulfide werden zur Herstellung gefärbter Gläser benutzt. Die in Gegenwart von Eisen-Ionen entstehende orangegegelde Farbe wird auf das  $MoS_4^{2-}$ -Ion zurückgeführt<sup>144</sup>.

Zur Reinigung von Gasen, die Schwefelverbindungen enthalten, verwendet Maxted<sup>145</sup> Niederschläge, die beim Versetzen von  $MoS_4^{2-}$ -Lösungen mit  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  und  $Ni^{2+}$  entstehen und wahrscheinlich Gemische der entsprechenden Sulfide darstellen. Katalytische Eigenschaften zeigen Thiomolybdate und -wolframate bei der Hydrierung von Lignin zu Phenolderivaten<sup>146</sup>. Die Verwendung von den entsprechenden Sulfiden als Katalysatoren ist ebenfalls untersucht worden<sup>147</sup>.

## O. RÖNTGENOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN

Viele der genannten Thiosalze wurden schon frühzeitig goniometrisch und morphologisch charakterisiert. Grünling und Kalkowsky<sup>148</sup> haben das  $(NH_4)_2WO_2S_2$  vermesssen, weitere Untersuchungen finden sich über das  $(NH_4)_2WS_4$  (Lit. 149),  $(NH_4)_2MoS_4$  (Lit. 150) und  $K_2MoS_4$  (Lit. 151). Beachtung verdient weiterhin eine Arbeit von Retgers<sup>152</sup>, der aus vorliegenden goniometrischen Messungen den Schluss zog, dass es sich in der Reihe  $M^{I_2}MoO_4$ ;  $M^{I_2}MoO_3S$ ;  $M^{I_2}MoO_2S_2$ ;  $M^{I_2}MoOS_3$ ;  $M^{I_2}MS_4$  jeweils um eigenständige Verbindungen handelt und nicht um isomorphe Mischungen der beiden Endglieder.

Inzwischen sind zahlreiche Salze röntgenographisch untersucht worden. Verschiedentlich ist auch die vollständige Kristallstruktur bestimmt worden. Das orthohombisch in der Raumgruppe  $D_{2h}^{16}\cdot Pnma$  (Nr. 62) kristallisierende  $(NH_4)V_2S_4$  enthält vier Formeleinheiten pro Elementarzelle ( $a = 9.40 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.79 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.31 \text{ \AA}$ ). Das Vardin ist tetraedrisch von vier Schwefelatomen umgeben. Die V-S-Abstände ergaben sich zu 2,16, 2,18 (2 mal) und 2,09 Å. Die S-S-Abstände betragen innerhalb des Tetraeders 3,60, 3,60, 3,52 und 3,56 Å. Der kürzeste S-S-Abstand zwischen zwei  $VS_4$ -Einheiten ist 3,81 Å (Lit. 153).

Eine ebenfalls schwach verzerrte tetraedrische Struktur der  $VS_4$ -Einheiten wurde beim  $K_3VS_4$  gefunden, das mit dem Ammoniumsalz isostrukturell ist<sup>6</sup>. Crevecoeur<sup>7</sup> untersuchte die kubisch in der Raumgruppe  $I\bar{4}3m$  kristallisierenden Verbindungen  $Tl_3VS_4$  ( $a = 7,51 \text{ \AA}$ ),  $Tl_3NbS_4$  ( $a = 7,65 \text{ \AA}$ ),  $Tl_3TaS_4$  ( $a = 7,67 \text{ \AA}$ ),  $Tl_3VSe_4$  ( $a = 7,74 \text{ \AA}$ ),  $Tl_3NbSe_4$  ( $a = 7,85 \text{ \AA}$ ) und  $Tl_3TaSe_4$  ( $a = 7,88 \text{ \AA}$ ) mit Debye-Scherrer- und Guinier-de Wolff-Aufnahmen.

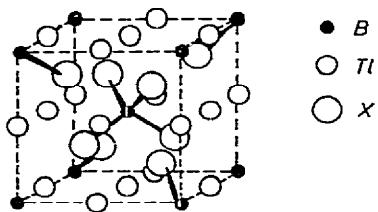


Abb. 7. Elementarzelle von Verbindungen des Typs  $Tl_3BX_4$  (B = V, Nb, Ta; X = S, Se) im Sulvanit-Typ.  
Unit cell of compounds of the type  $Tl_3BX_4$  (B = V, Nb, Ta; X = S, Se) – Sulvanites.

Die von ihm ermittelte Struktur der Verbindungen  $Tl_3BX_4$  (B = V, Nb, Ta; X = S, Se) geht aus Abb. 7 hervor. Im  $Tl_3VS_4$  ist das Vanadin tetraedrisch mit vier Schwefelatomen im Abstand von 3,1 Å und 3,7 Å umgeben. Die entsprechenden Kupferverbindungen kristallisieren ebenfalls kubisch in der Raumgruppe  $P\bar{4} 3m$  (Lit. 16, 154). Das natürlich vorkommende Mineral Sulvanit  $Cu_3VS_4$  wurde von Pauling und Hultgren<sup>154</sup> untersucht. Die hier durchgeführte Strukturbestimmung ergab eine tetraedrische Koordination für die  $VS_4$ -Gruppe mit einem mittleren V–S-Abstand von 2,186 Å, und einen Cu–S-Abstand von 2,285 Å, der geringer ist als die Summe der Ionenradien von Cu<sup>I</sup> und S ( $\Sigma r_i = 2,39$  Å). Dieser verhältnismässig kurze Cu–S-Abstand lässt auf eine starke Wechselwirkung zwischen den beiden Atomen schliessen, was auch aus den vermessenen IR-Spektren hervorgeht<sup>206</sup>. Entsprechendes gilt für die Niobate und Tantalate.

Die Gitterdimensionen und Raumgruppe von  $(NH_4)_2MoS_4$  wurden erstmals von Gattow<sup>156</sup> bestimmt, die vollständige Struktur ermittelten Schäfer et al.<sup>157</sup>. Das orthorhombische Gitter (Raumgruppe  $D_{2h}^{16}$ -Pnma) enthält schwach verzerrte  $MoS_4$ -Tetraeder mit den Mo–S-Abständen 2,21, 2,15, 2,16 und 2,16 Å. Die Anordnung der Atome ist dem  $\beta$ - $K_2SO_4$  analog. Ebenfalls in diesen Typ kristallisieren auch  $(NH_4)_2WS_4$  und  $(NH_4)_2WSe_4$ . Der mittlere W–S-Abstand wurde zu 2,17 Å (Lit. 158), sowie der mittlere W–Se-Abstand zu 2,317 Å (Lit. 159) bestimmt. Eine kürzlich durchgeführte Strukturbestimmung des ebenfalls im  $\beta$ - $K_2SO_4$ -Typ kristallisierenden  $Cs_2MoOS_3$  ergab Mo–S-Bindungslängen von 2,179, 2,179 und 2,176 Å. Der Mo–O-Abstand beträgt 1,785 Å, die X–Mo–X-Winkel liegen zwischen 108,6 und 110,5°. Die Abweigungen von den Tetraederwinkeln sind in der  $MoOS_3$ -Einheit praktisch nicht signifikant. Die nichtgebundenen S–S-Abstände innerhalb der Tetraeder betragen 3,540 und 3,592 Å, die entsprechenden S–O-Abstände 3,224 und 3,265 Å. Die Caesiumionen sind von 8 S-Atomen in den Abständen von 3,516–3,969 Å bzw. 7 S-Atomen zwischen 3,566 und 3,808 Å sowie 2 O-Atomen in einer Entfernung von 3,150 und 3,264 Å umgeben<sup>160</sup>. Die Struktur der im  $\beta$ - $K_2SO_4$ -Typ kristallisierenden Verbindungen geht schematisch aus Abb. 8 hervor. Die vollständige Kristallstruktur des bisher einzigen Thioperrhenats ist von Krebs und Kindler<sup>161</sup> am  $RbReO_3S$  bestimmt worden. Dieses kristallisiert in einem verzerrten Scheelit-Typ in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $Z = 4$  ( $a = 9,088$  Å,  $b = 7,868$  Å,  $c = 8,153$  Å,  $\beta = 116,90^\circ$ ). Der mittlere Re–O-Abstand wurde zu 1,75 Å, der Re–S-Abstand zu 2,14 Å bestimmt. Die Winkel X–Re–X der  $ReO_3S$ -Einheit weichen mit 108,7–111,6° nur wenig vom Tetraederwinkel ab.

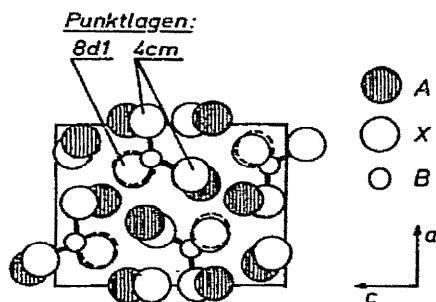


Abb. 8. Projektion parallel  $b$  der Elementarzelle der im  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ -Typ kristallisierenden Verbindungen ( $A \equiv$  Kation,  $B = \text{Mo, W; X} = \text{O, S, Se}$ ).

Projection parallel to the  $b$  axis of the unit cell for compounds crystallising in the  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$  type lattice.  $A$  = cation,  $B$  = Mo, W;  $X$  = O, S, Se.

Zahlreiche Thio- und Selenosalze sind als Pulver röntgenographisch untersucht worden<sup>24, 162, 163</sup>. Dabei konnte gefunden werden, dass neben die Ammonium-, Kalium-, Rubidium- und Caesiumsalzen des  $\text{MoS}_4^{2-}$  und  $\text{WS}_4^{2-}$  (Lit. 20) auch die Verbindungen  $\text{Cs}_2\text{WOS}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{MoOSe}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{WOSe}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{MoOS}_2\text{Se}$ ,  $\text{Cs}_2\text{WOS}_2\text{Se}$ ,  $\text{Cs}_2\text{MoOSSe}_2$  und  $\text{Cs}_2\text{WOSSe}_2$  im  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ -Typ kristallisieren<sup>164</sup>. Als allgemeine Gesetzmässigkeit ergibt sich hier, dass das Verhältnis der Gitterkonstanten mit  $a : b : c \approx 1.35 : 1 : 1.7$  annähernd konstant ist. Die Dimensionen der Elementarzellen liegen in dem folgenden Bereich:  $a = 9.2 - 10.4 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.9 - 7.6 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.2 - 13.0 \text{ \AA}$  (Lit. 164, vgl. Tabelle 3).

Gattow<sup>165</sup> hat für die Thiometallate eine "Volumenregel" angegeben. Abbildung 9 zeigt die Summe der Ionenradien verschiedener Verbindungen als Funktion des Volumens ihrer Elementarzellen (vgl. Lit. 164).

Verschiedene Monothioperrhenate sind röntgenographisch untersucht und ihre Strukturen diskutiert worden<sup>57</sup>. Während beim  $\text{KReO}_3\text{S}$  wie beim isotypen Rb-Salz eine verzerrte Scheelite-Struktur vorliegt, kristallisieren  $\text{CsReO}_3\text{S}$  und  $\text{TlReO}_3\text{O}$  orthorhombisch im Pseudo- $\text{BaSO}_4$ -Typ.

Die Beugungsdiagramme des  $\text{Tl}_2\text{WS}_4$  und  $\text{Tl}_2\text{MoS}_4$  wurden kubisch indiziert<sup>20, 166</sup>. Es muss jedoch nach neueren Untersuchungen angenommen werden, dass die Indizierung der Pulveraufnahme dieser Salze nicht richtig ist, ebenso wie die für  $\text{Tl}_2\text{MoO}_2\text{S}_2$  und  $\text{Tl}_2\text{WO}_2\text{S}_2$  (Lit. 166a) gemachten Angaben<sup>167a</sup>. Die Salze  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}] \text{ReS}_4$  und  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}] \text{ReS}_4$  kristallisieren tetragonal in der Raumgruppe  $S_4^{2-} \cdot i\bar{4}$  und sind wahrscheinlich mit den entsprechenden Tetrachloroferraten<sup>168</sup> isostrukturell<sup>64</sup>. Für das Tetraphenylarsoniumsalz des  $\text{WS}_2^{2-}$  und  $\text{MoS}_4^{2-}$  fanden Behrends und Kiel<sup>169</sup> ebenfalls eine tetragonale Struktur (Raumgruppe  $P4$ ).

Eine Sonderstellung unter den Thiomolybmaten- und Molybdaten nehmen die Salze  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{S}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{Se}_2$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{Se}_2$  ein. Sie kristallisieren in der Raumgruppe  $C_{2h}^6 - C2/c$  monoklin mit  $Z = 4$ . Als Grund für dieses gegenüber den anderen Oxothiosalzen abweichende Verhalten könnten Wasserstoffbrückenbindungen

TABELLE 3

Zusammenstellung der Gitterkonstanten und der Elementarzellenvolumina der bisher untersuchten  
 Molybdate und Wolframate (alle Raumgruppe  $D_{2h}^{16}$ -Pnma mit  $Z = 4$ )  
 Lattice constants and unit cell volumes – space group  $D_{2h}^{16}$ -Pnma,  $Z = 4$

Verbindung	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	Lit.
Cs <sub>2</sub> MoOS <sub>3</sub>	9,77	7,24	12,22	865	164
Cs <sub>2</sub> WOS <sub>3</sub>	9,76	7,27	12,22	867	164
Cs <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub>	10,06	7,24	12,81	933	20
Cs <sub>2</sub> WS <sub>4</sub>	10,06	7,23	12,86	935	20
Cs <sub>2</sub> MoOSe <sub>3</sub>	10,09	7,48	12,41	937	164
Cs <sub>2</sub> WOSe <sub>3</sub>	10,10	7,53	12,46	948	164
Cs <sub>2</sub> MoSe <sub>4</sub>	10,30	7,43	13,03	997	167
Cs <sub>2</sub> WSe <sub>4</sub>	10,32	7,44	13,07	1005	167
Cs <sub>2</sub> MoOS <sub>2</sub> Se	9,87	7,25	12,25	877	164
Cs <sub>2</sub> WOS <sub>2</sub> Se	9,93	7,38	12,33	903	164
Cs <sub>2</sub> MgOSSe <sub>2</sub>	9,98	7,40	12,32	910	164
Cs <sub>2</sub> WOSSe <sub>2</sub>	9,96	7,40	12,33	909	164
Cs <sub>2</sub> MoS <sub>3</sub> Se	10,13	7,28	12,85	948	167
Cs <sub>2</sub> MoS <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>	10,24	7,37	12,96	978	167
Cs <sub>2</sub> MoSSe <sub>3</sub>	10,32	7,44	13,08	1004	167
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub>	9,60	7,00	12,29	826	20
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> WS <sub>4</sub>	9,52	7,01	12,33	823	20
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoSe <sub>4</sub>	9,97	7,22	12,63	909	164
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> WSe <sub>4</sub>	9,96	7,29	12,70	922	164
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoS <sub>3</sub> Se	9,70	7,08	12,32	847	167
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoS <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>	9,86	7,19	12,49	886	167
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoSSe <sub>3</sub>	9,92	7,26	12,57	906	167
K <sub>2</sub> MoOS <sub>3</sub>	9,12	7,07	11,20	721	172
K <sub>2</sub> WOS <sub>3</sub>	9,11	7,07	11,20	721	172
K <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub>	9,35	6,93	12,11	785	20
K <sub>2</sub> WS <sub>4</sub>	9,35	6,93	12,21	791	20
Rb <sub>2</sub> MoOS <sub>3</sub>	9,41	7,14	11,67	784	172
Rb <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub>	9,71	7,03	12,39	848	20
Rb <sub>2</sub> WOS <sub>3</sub>	9,40	7,19	11,67	788	172
Rb <sub>2</sub> WS <sub>4</sub>	9,68	7,10	12,43	853	20
Rb <sub>2</sub> WSe <sub>4</sub>	10,03	7,27	12,84	936	167
Rb <sub>2</sub> MoSe <sub>4</sub>	10,06	7,24	12,79	932	167

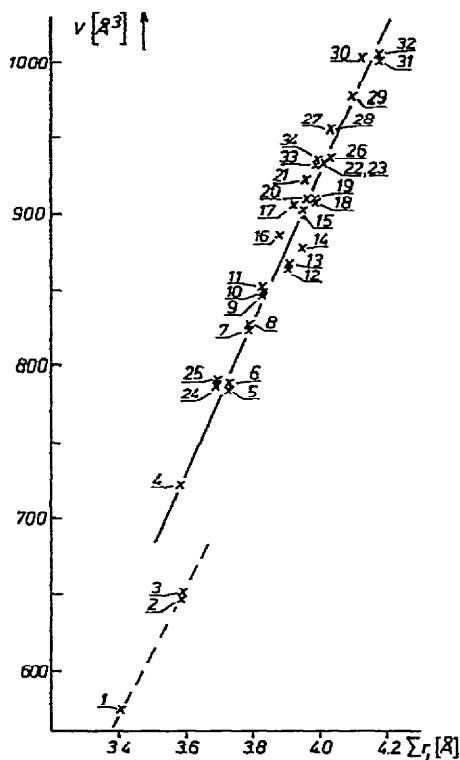


Abb. 9. Summe der Ionenradien als Funktion des Volumens der Elementarzelle.<sup>a</sup> Vgl. F.X.N.M. Kools et al., *Acta Crystallogr., Sect. B*, 26 (1970) 1974. (Lit. vgl. Tabelle 3).

A plot of the sum of the ionic radii as a function of the volume of the unit cell (from F.X.N.M. Kools et al., *Acta Crystallogr., Sect. B.*, 26 (1970) 1974; see Table 3).

zwischen den Ammoniumionen und dem Sauerstoff des Anions nachgewiesen werden<sup>31,170</sup>. Die Dimensionen der Elementarzellen dieser Salze gehen aus Tabelle 4 hervor.

TABELLE 4

Röntgenkristallographische Daten der untersuchten Ammoniumdichalkogenosalze (Raumgruppe C2/c mit  $Z = 4$ )

Crystallographic data for ammonium di-chalcogeno salts (space group C2/c,  $Z = 4$ )

	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ (°)	$V$ (Å³)	Lit.
$(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{S}_2$	11,39	7,34	9,37	117,0	698	31
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$	11,37	7,30	9,39	117,2	693	31
$(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{Se}_2$	11,56	7,40	9,77	117,9	731	167
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{Se}_2$	11,55	7,40	9,76	117,9	730	167

Das von Nordenskjöld<sup>171</sup> beschriebene  $K_2WS_4 \cdot 2KNO_3$  kristallisiert rhombisch bipyramidal mit  $a : b : c = 0,7475 : 1 : 0,7938$ . Die Doppelsalze von Trithiowolframaten und -molybdaten mit Alkalichloriden sind ebenfalls röntgenographisch untersucht worden<sup>172</sup>.  $K_3(MoOS_3)Cl$  ( $a = 12,48 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,29 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,36 \text{ \AA}$ ),  $K_3(WOS_3)Cl$  ( $a = 12,51 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,32 \text{ \AA}$ ;  $c = 12,37 \text{ \AA}$ ) und  $Rb_3(WOS_3)Cl$  ( $a = 12,95 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,51 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,78 \text{ \AA}$ ) kristallisieren orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pca\bar{2}_1-C_{2h}^5$  mit  $Z = 4$  und sind untereinander isostrukturell<sup>31a, 172</sup>.

Von  $K_3(WOS_3)Cl$  ist die vollständige Kristallstruktur bestimmt worden<sup>173</sup>. Es zeigte sich, dass es sich um ein Doppelsalz handelt, das zu gleichen Anteilen  $K_2WOS_3$  und  $KCl$  enthält und in dem isolierten tetraedrische  $WOS_3^{2-}$ -Ionen neben  $K^+$  und  $Cl^-$  vorliegen. Die mittlere WS-Bindungslänge wurde zu  $2,02 \text{ \AA}$  bestimmt, der WO-Abstand zu  $1,76 \text{ \AA}$ . Die Bindungswinkel liegen zwischen  $108,6$  und  $110,6^\circ$ . Jedes  $Cl^-$  ist in der Struktur von  $6K^+$  in Abständen von  $3,108$  bis  $3,252 \text{ \AA}$  verzerrt oktaedrisch umgeben. Die drei nichtäquivalenten  $K^+$ -Ionen haben je  $4S + 1S + 1O + 2Cl^-$  in mittleren Abständen von  $3,34$  bzw.  $3,97$  bzw.  $2,81$  bzw.  $3,17 \text{ \AA}$  als Nachbarn. Binnie et al.<sup>174</sup> haben das  $CuNH_4MoS_4$  röntgenographisch untersucht. Das Salz kristallisiert tetragonal mit  $Z = 2$  in der Raumgruppe  $I\bar{4}$  mit  $a_0 = 8,000 \text{ \AA}$  und  $c_0 = 5,409 \text{ \AA}$ . Die Cu- und Mo-Atome sind von vier Schwefelatomen tetraedrisch umgeben, wobei die "Cu- und Mo-Tetraeder" jeweils eine gemeinsame Kante haben. Der mittlere Mo-S-Abstand beträgt  $2,19 \text{ \AA}$ , der mittlere Cu-S-Abstand  $2,31 \text{ \AA}$ . Der S-Mo-S-Winkel weicht wenig vom Tetraederwinkel ab, der S-Cu-S-Winkel liegt zwischen  $102^\circ$  und  $113^\circ$ .

Über die Kristallstruktur von  $WSCl_4$  und  $WSBr_4$  ist kürzlich berichtet worden<sup>175</sup>.  $WSCl_4$  kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle,  $WSBr_4$  monoklin mit  $Z = 4$  in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Strukturen sind sich sehr ähnlich. Jedes Schwefelatom ist mit einem Wolframatom verbunden ( $d(W-S) : 2,098 \text{ \AA}$  ( $WSCl_4$ );  $2,079 \text{ \AA}$  ( $WSBr_4$ )). Das Wolfram ist weiterhin von vier Halogenatomen umgeben (mittlere Abstände  $d(W-Cl) = 2,28 \text{ \AA}$ ,  $d(W-Br) = 2,44 \text{ \AA}$ ). Das Koordinationspolyeder ist quadratisch pyramidal, mit dem Schwefel jeweils an der Spitze der Pyramide. Jede  $WSX_4$ -Einheit hat in *trans*-Stellung zur W-S-Bindung ein weiteres Halogenatom einer benachbarten Einheit im Abstand von  $3,049 \text{ \AA}$  bzw.  $3,030 \text{ \AA}$ .

Kürzlich gelang entgegen den Angaben von Binnie et al.<sup>174</sup> die Darstellung von  $CuNH_4WS_4$  (Lit. 26). Diese Verbindung ist mit dem  $CuNH_4MoS_4$  isostrukturell.

#### P. ELEKTRONENSPEKTREN UND MO-RECHNUNGEN

Am interessantesten von der hier behandelten Stoffklasse bezüglich der Ausdeutung der Elektronenspektren sind die tieffarbigen, tetraedrisch aufgebauten Thio- und Selenoanionen. Alle Anionen weisen im sichtbaren oder ultravioletten Spektralbereich Absorptionsbanden mit sehr hohen Extinktionskoeffizienten auf. Die längstwelligen erlaubten Übergänge  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  der bisher vermessenen Ionen können Tabelle 5 entnommen werden.

TABELLE 5

Bisher dargestellte Ionen, ihre Farbe in Lösung und Bandenlagen im Elektronenspektrum  
(in  $\text{kk}$ )<sup>176,176a,185</sup>

Electronic spectra and colour in solution

	Farbe	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$
$\text{VO}_2\text{S}_2^{3-}$	Gelb-orange	21,8	27,8	32,8
$\text{VOS}_3^{3-}$	Rot	19,2	21,8	30,8
$\text{VS}_4^{3-}$	Rot-violett	18,6	25,4	28,5
$\text{VO}_2\text{Se}_2^{3-}$	Rot	19,2(?)		
$\text{VOSe}_3^{3-}$	Rot-violett	15,6	19,2	
$\text{VSe}_4^{3-}$	Violett	15,6	21,5	
$\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$	Gelb	25,4	34,7	
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	Orange	25,4	31,4	34,7
$\text{MoOS}_3^{2-}$	Orange-rot	21,5	25,5	32,0
$\text{MoS}_4^{2-}$	Rot	21,4	31,5	41,3
$\text{MoO}_3\text{Se}^{2-}$	Orange	22,2	31,7	
$\text{MoO}_2\text{Se}_2^{2-}$	Rot	22,0	28,5	32,0
$\text{MoOSe}_3^{2-}$	Rot-violett	17,9	22,0	28,45
$\text{MoSe}_4^{2-}$	Blau-violett	18,0	27,8	37,2
$\text{MoSSe}_3^{2-}$	Rot-violett	18,2	28,0	37,3
$\text{MoS}_2\text{Se}_2^{2-}$	Rot-violett	19,6	29,7	39,5
$\text{MoS}_3\text{Se}^{2-}$	Rot	20,6	30,6	40,4
$\text{WO}_3\text{Se}^{2-}$	Gelb	27,0	38,0	
$\text{WO}_2\text{Se}_2^{2-}$	Orange	27,0	34,0	38,0
$\text{WSSe}_3^{2-}$	Rot	21,9	32,5	42,6
$\text{WOSe}_3^{2-}$	Orange	22,1	26,0	34,1
$\text{WSe}_4^{2-}$	Rot	21,6	31,6	
$\text{WO}_3\text{S}^{2-}$	Schwachgelb	30,6	41,0	
$\text{WO}_2\text{S}_2^{2-}$	Gelb	30,6	36,6	41,0
$\text{WOS}_3^{2-}$	Gelb	26,7	29,9	37,0
$\text{WS}_4^{2-}$	Gelb	25,5	36,1	
$\text{MoOS}_2\text{Se}^{2-}$	Rot	24,3	31,0	42,5
$\text{WOS}_2\text{Se}^{2-}$	Gelb	29,1	36,0	48,4
$\text{MoOSSe}_2^{2-}$	Rot	18,5	23,15	30,75
$\text{WOSSe}_2^{2-}$	Orange	23,25	26,75	33,5

TABELLE 5 (Fortsetzung)

	Farbe	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$
ReO <sub>3</sub> S <sup>-</sup>	Geiß	28,6	33,6	46,5
ReO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Orange	25(?)	32(?)	
ReOS <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Rot	19,8	25,5	32,3
ReS <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Rot-violett	19,8	32,0	44,0

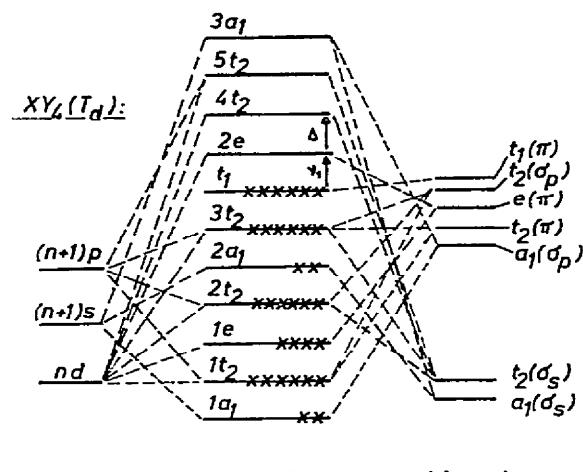


Abb. 10. Vereinfachtes MO-Schema für Ionen mit  $T_d$ -Symmetrie ( $d^0$ -Konfiguration).  
Simplified molecular orbital scheme for ions with tetrahedral symmetry.

Einige Gesetzmäßigkeiten für Thio- und Selenoanionen des Molybdäns und Wolframs sind bei Lit. 177 aufgeführt.

Hier sollen zunächst zuerst einige Gesetzmäßigkeiten der Anionen mit  $T_d$ -Symmetrie, für die auch MO-Rechnungen durchgeführt wurden<sup>178,179</sup>, diskutiert werden. Das unter der Annahme, dass nur die  $nd$ -,  $(n+1)s$  und  $(n+1)p$ -Orbitale der Zentralatome sowie die äusseren  $s$ - und  $p$ -Orbitale der Liganden berücksichtigt werden, konstruierte MO-Diagramm geht aus Abb. 10 hervor. Aus der Tatsache, dass zwischen der Energie der längstwelligen Bande  $\nu_1$  und der optischen Elektronegativität des Zentralatoms<sup>180</sup> für Anionen mit gleichen Liganden eine lineare Beziehung besteht (Abb. 11) und entsprechend ebenfalls zwischen  $\nu_1$  und der optischen Elektronegativität des Liganden<sup>181</sup> bei gleichem Zentralatom (Abb. 12), kann geschlossen werden, dass es sich hier um charge transfer Banden des Typs  $L \rightarrow M$  ( $\pi(L) \rightarrow d(M)$ ) handelt. Dies entspräche  $t_1 \rightarrow 2e$  ( ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$ )-Übergängen, da die MO  $t_1$  aus Symmetriegründen exakt am Liganden zentriert ist und  $2e$  im wesentlichen ein unbesetztes  $d$ -Orbital des Zentralatoms darstellt. Diese früher<sup>182</sup> empirisch gefundene Zuordnung

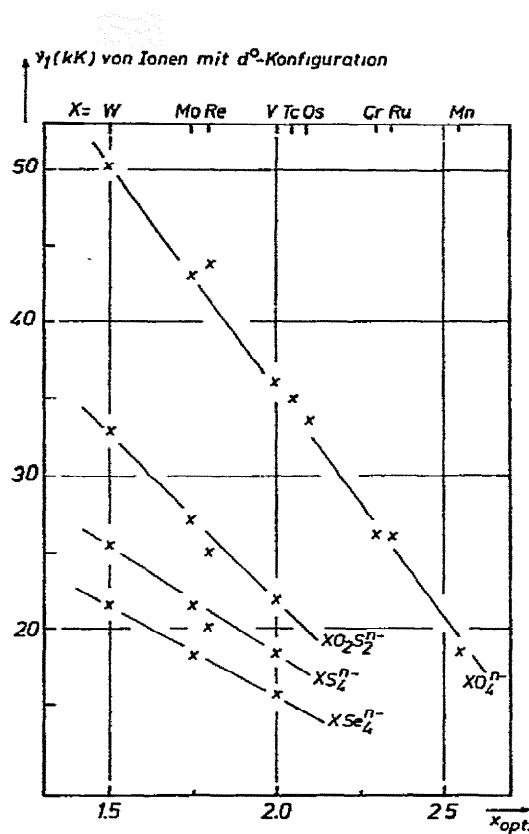


Abb. 11. Energie des längstwelligen Übergangs im Elektronenspektrum als Funktion der optischen Elektronegativität des Zentralatoms.

Long-wavelength electronic transition energies as a function of the optical electronegativity of the central atom.

von  $\nu_1$  konnte später durch SCCC-MO-Rechnungen bestätigt werden<sup>178</sup>; sie steht im Widerspruch zu den Angaben von Companion und Mackin<sup>183</sup>. Die gemessenen und berechneten Übergangsentiergien der Ionen  $WO_4^{2-}$ ,  $WS_4^{2-}$ ,  $WSe_4^{2-}$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $MoS_4^{2-}$ ,  $MoSe_4^{2-}$ ,  $ReO_4^-$  und  $ReS_4^-$  gehen aus der Tabelle 6 hervor. Eine ausführliche Diskussion der Elektronenspektren der Ionen mit  $T_d$ -Symmetrie und eine Zuordnung der längstwelligen Übergänge  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  mit Hilfe empirischer Überlegungen wurde kürzlich angegeben<sup>185</sup>. Die Zuordnungen entsprechen im wesentlichen den durch SCCC-MO-Rechnungen<sup>178</sup> erhaltenen (vgl. Tabelle 6).

Tabelle 7 zeigt die mit diesen Rechnungen erhaltene Populationsanalyse.

Die positive Ladung auf dem Zentralatom nimmt erwartungsgemäß für analoge-Ionen mit abnehmender Elektronegativität des Liganden ab.

Für Elektronenspektren der niedersymmetrischen Ionen ergeben sich folgende Gesetzmäßigkeiten.

TABELLE 6

Gemessene und berechnete Übergangenergien von Ionen mit  $T_d$ -Symmetrie<sup>178,184</sup> (in kK)  
Measured and calculated transition energies for ions with  $T_d$  symmetry

	Zuordnung	$\nu_{\text{ber.}}$ (SCCC-MO)	$\nu_{\text{exp.}}$ (vgl. Lit. 185)
$\text{WO}_4^{2-}$	$t_1 \rightarrow 2e$	50,0	50,3
$\text{WS}_4^{2-}$	$t_1 \rightarrow 2e$	29,45	25,5
	$t_1 \rightarrow 4t_2$	37,7	36,1
$\text{WSe}_4^{2-}$	$t_1 \rightarrow 2e$	20,6	21,6
	$t_1 \rightarrow 4t_2$	32,3	31,6
$\text{MoO}_4^{2-}$	$t_1 \rightarrow 2e$	47,9	43,2
	$3t_2 \rightarrow 2e$	52,4	48,0
$\text{MoS}_4^{2-}$	$t_1 \rightarrow 2e$	25,6	21,4
	$t_1 \rightarrow 4t_2$	39,9	31,5
	$3t_2 \rightarrow 2e$	40,2	41,3
$\text{MoSe}_4^{2-}$	$t_1 \rightarrow 2e$	16,7	18,0
	$t_1 \rightarrow 4t_2$	29,8	26,0
$\text{ReO}_4^-$	$t_1 \rightarrow 2e$	42,2	44,05
	$3t_2 \rightarrow 2e$	53,6	49,5
$\text{ReS}_4^-$	$t_1 \rightarrow 2e$	22,2	19,8
	$t_1 \rightarrow 4t_2$	33,1	32,05
	$3t_2 \rightarrow 2e$	39,0	44,0

TABELLE 7

Populationsanalyse und Ladung auf dem Zentralatom (aus SCCC-MO-Rechnungen)  
Population analysis and central atom charge from SCCC-MO calculations

	Ladung	Zentralatom	Liganden	Lit.
$\text{WO}_4^{2-}$	1,03	$d^{4,5146} s^{0,0703} p^{0,3818}$	$s^{2,0261} p^{4,7452}$	178
$\text{WS}_4^{2-}$	0,62	$d^{4,9639} s^{0,2416} p^{0,1756}$	$s^{2,0217} p^{4,6332}$	178
$\text{WSe}_4^{2-}$	0,61	$d^{5,0304} s^{0,1581} p^{0,2016}$	$s^{2,0067} p^{4,6457}$	178
$\text{MoO}_4^{2-}$	1,02	$d^{4,5640} s^{0,0507} p^{0,3683}$	$s^{2,0113} p^{4,7129}$	178
$\text{MoS}_4^{2-}$	0,62	$d^{4,9875} s^{0,2246} p^{0,1667}$	$s^{2,0170} p^{4,6381}$	178
$\text{MoSe}_4^{2-}$	0,61	$d^{5,0598} s^{0,1367} p^{0,1954}$	$s^{1,9980} p^{4,6539}$	178
$\text{ReO}_4^-$	1,04	$d^{5,45} s^{0,10} p^{0,42}$	$s^{2,02} p^{4,49}$	184
$\text{ReS}_4^-$	0,60	$d^{5,95} s^{0,27} p^{0,18}$	$s^{2,03} p^{4,37}$	184

(1) Die Elektronenspektren von Ionen mit gleicher Symmetrie ähneln sich sehr hinsichtlich der Lage der Banden und relativen Intensitäten (vgl. z.B.  $\text{WOS}_3^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  und  $\text{VOS}_3^{3-}$  (Lit. 186)).

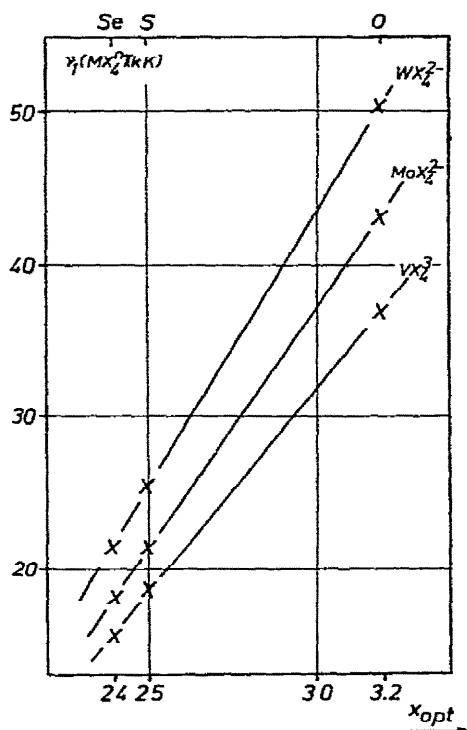


Abb. 12. Energie des längstwelligen Übergangs im Elektronenspektrum von Ionen des Typs  $\text{MX}_4^{n-}$  ( $\text{M} = \text{V}, \text{Mo}, \text{W}; \text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ) als Funktion der optischen Elektronegativität des Liganden.

Long-wavelength electronic transition energies of ions of the type  $\text{MX}_4^{n-}$  ( $\text{M} = \text{V}, \text{Mo}, \text{W}; \text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ) as a function of the optical electronegativity of the ligand.

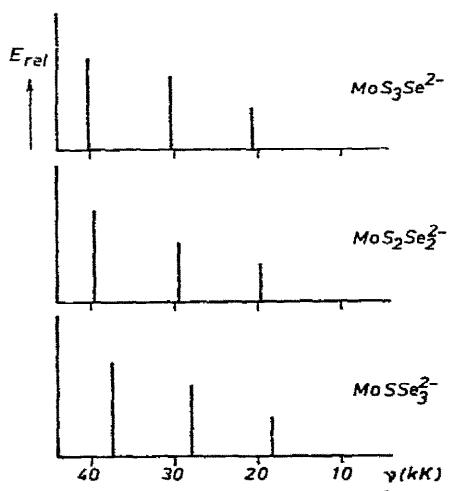


Abb. 13. Strichdiagramm der Elektronenspektren von Ionen des Typs  $\text{MoS}_x\text{Se}_{(4-x)}^{n-}$  ( $x = 1, 2, 3$ ).

Line diagram of the electronic spectra of ions of the type  $\text{MoS}_x\text{Se}_{(4-x)}^{n-}$  ( $x = 1, 2, 3$ ).

(2) Verallgemeinernd lässt sich sagen, dass bei der Substitution eines stärker elektronegativen Chalkogenatoms durch eines mit geringerer Elektronegativität eine Verschiebung der Maxima nach längeren Wellenlängen erfolgt, z.B. in der Reihe  $\text{MoS}_4^{2-}$ ,  $\text{MoS}_3\text{Se}^{2-}$ ,  $\text{MoS}_2\text{Se}_2^{2-}$ ,  $\text{MoSSe}_3^{2-}$ ,  $\text{MoSe}_4^{2-}$  (Abb. 13).

(3) In den Reihen  $\text{MeO}_3\text{X}^{2-}$  und  $\text{MeO}_2\text{X}_2^{2-}$  mit  $\text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$  und  $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$  besteht zwischen dem längstweltigen Übergang  $\nu_1$  und der Ionisierungsspannung des Liganden mit der geringsten Elektronegativität eine lineare Beziehung<sup>177</sup>.

Damit ergibt sich auch hier, dass es sich bei der längstweltigen Bande annähernd um einen charge transfer-Übergang  $L \rightarrow M$  handelt ( $L$  = Ligand mit der geringsten Elektronegativität), obwohl es bei den Ionen z.B. mit  $C_{2v}$ -Symmetrie ( $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$  u.ä.) keine MO's gibt, die exakt am Schwefel bzw. Selen zentriert sind. Es lässt sich immer dann die längstweltige Bande einem charge transfer  $L \rightarrow M$  zuordnen, wenn der Unterschied der Elektronegativität der verschiedenen Liganden möglichst gross ist.

Die Reflexionselektronenspektren von Salzen  $\text{Ti}_3\text{BX}_4$  ( $B = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) sind ebenfalls untersucht worden<sup>187,188</sup>. Eine ausführliche Übersicht und Diskussion der Elektronenspektren wird in Kürze publiziert<sup>189</sup>.

#### Q. SCHWINGUNGSSPEKTREN UND KRAFTKONSTANTEN

Bisher sind die Schwingungsspektren der folgenden Thio- und Selenoanionen untersucht worden:  $\text{VS}_4^{3-}$  (Lit. 155, 190, 191);  $\text{NbS}_4^{3-}$ ,  $\text{TaS}_4^{3-}$ ,  $\text{VSe}_4^{3-}$ ,  $\text{NbSe}_4^{3-}$ ,  $\text{TaSe}_4^{3-}$  (Lit. 155, 190);  $\text{WS}_4^{2-}$ ,  $\text{MoS}_4^{2-}$  (Lit. 191–193);  $\text{WO}_2\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$  (Lit. 194, 195);  $\text{MoSe}_4^{2-}$ ,  $\text{WSe}_4^{2-}$  (Lit. 194);  $\text{MoOS}_3^{2-}$ ,  $\text{WOS}_3^{2-}$  (Lit. 193, 196, 197, 199);  $\text{ReO}_3\text{S}^-$  (Lit. 191, 198, 222);  $\text{ReS}_4^-$  (Lit. 64).

Als erstes wesentliches Ergebnis ergab sich hieraus, dass für die Schwingungen charakteristische Frequenzbereiche angegeben werden können (Tabelle 8)

TABELLE 8  
Erwartungsbereiche für Schwingungsfrequenzen  
Vibrational frequency absorption regions

	Erwartungsbereich ( $\text{cm}^{-1}$ )	Beispiel ( $\text{cm}^{-1}$ ) (vgl. Tabellen 9–11)
$\nu$ (MO)	780–1100	$\text{MoOS}_3^{2-}$ 862
$\nu$ (MS)	400– 510	$\text{WOS}_3^{2-}$ 474/451
$\nu$ (MSe)	250– 370	$\text{WSe}_4^{2-}$ 281/309
$\delta$ (MO <sub>2</sub> )	280– 350	$\text{ReO}_3\text{S}^-$ 310/330
$\delta$ (MS <sub>2</sub> )	170– 200	$\text{MoS}_4^{2-}$ 184
$\delta$ (MSe <sub>2</sub> )	100– 130	$\text{WSe}_4^{2-}$ 107
$\delta$ (MOS)	230– 290	$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ 248/270
$\delta$ (MOSe)	180– 260	$\text{MoO}_2\text{Se}_2^{2-}$ 251

Für die Valenzkraftkonstanten ergeben sich folgende Gesetzmäßigkeiten.

(1) Wird in einer Reihe des Typs  $ML_x^1 L_{(4-x)}^2$  ( $L^1$  bzw.  $L^2 = O, S, Se$ ) fortlaufend  $L^1$  durch  $L^2$  substituiert, so ändern sich die Valenzkraftkonstanten nur sehr wenig, wie das folgende Beispiel zeigt (Lit. 201, vgl. auch Lit. 200).

Kraftkonstanten $f_{MoO}$ (mdyn/A)	
$MoO_4^{2-}$	5,81
$MoO_3S^{2-}$	5,83
$MoO_2S_2^{2-}$	5,87
$MoOS_3^{2-}$	5,95

(2) Für die  $f_{ML}$ -Werte gilt immer  $f_{ReL} > f_{WL} > f_{MoL} > f_{VL}$ . Die Beziehung  $f_{WL} > f_{MoL}$  lässt sich leicht erklären, da die  $\pi$ -bindenden MO's im Wolfram stärker stabilisiert sind als im Molybdän<sup>191,202</sup>.

(3) Zwischen den Valenzkraftkonstanten  $f_{MoL}$  und  $f_{WL}$  (für Ionen des Typs  $ML_4^{n-}$ ,  $L = O, S, Se$ ) und der Elektronegativität des Chalkogenatoms besteht annähernd eine lineare Beziehung<sup>202</sup>.

Einige weitere Gesetzmäßigkeiten lassen sich aus den Schwingungsspektren der Ionen mit  $T_d$ -Symmetrie entnehmen.

(1) Wie in den Tetraoxoanionen des V, Mo, W und Re tritt im Ramanspektrum der wässrigen Lösungen von  $WS_4^{2-}$  und  $MoS_4^{2-}$  statt der zwei Banden  $\nu_2(F)$  und  $\nu_4(F_2)$  nur eine auf (Abb. 14)<sup>199</sup>.

(2) Während in einigen Anionen  $\nu_3(F_2)$  höhere Energie hat als  $\nu_1(A_1)$ , ist es bei anderen umgekehrt. Trägt man den Quotienten  $\nu_1/\nu_3$  gegen das Massenverhältnis  $m_X/m_Y$  auf ( $X$  = Zentralatom,  $Y$  = Ligand), so erhält man für Oxide bzw. Anionen der 5., 6., 7. und 8. Nebengruppe eindeutige Funktionen. Bei gleichem Massenverhältnis ist  $\nu_1/\nu_3$  umso grösser, je grösser die negative Ladung des Anions ist<sup>190,204</sup>.

Die Tabellen 9–11 zeigen als Beispiele die Schwingungsfrequenzen, die an Anionen mit  $T_{d^-}$ ,  $C_{3v}$ - bzw.  $C_{2v}$ -Symmetrie des Anions gemessen wurden, in der Tabelle 12 sind die wichtigsten Kraftkonstanten für zahlreiche Ionen aufgeführt.

In einigen Fällen wurden auch die Festkörperschwingungsspektren diskutiert<sup>192,199</sup>. Es ergab sich, dass nur zum Teil die Auswahlregeln der Site- und Faktorgruppe befolgt werden. Im Falle der Alkalitetrathiomolybdate und -wolframate spaltet jedoch im Raman-Spektrum  $\nu_3(F_2)$  dreifach auf, wie man es nach der Site-Gruppe zu erwarten hat (Abb. 15)<sup>199</sup>. Systematische Untersuchungen konnten zeigen, dass zumindest Alkali-Kationen keinen grossen Einfluss auf die inneren Schwingungen der Anionen haben. Lediglich bei den Thallium- und Kupfersalzen erscheinen die Übergangsmetallchalkogenvalenzschwingungen infolge kovalenter Bindungsanteile zwischen den Kationen und Anionen relativ stark erniedrigt<sup>190,205</sup>. Untersucht wurden weiterhin Verbindungen des Typs  $Tl_3AB_4$  und  $Cu_3AB_4$  ( $A = V, Nb, Ta$ ;  $B = S, Se$ )<sup>190,206</sup>.

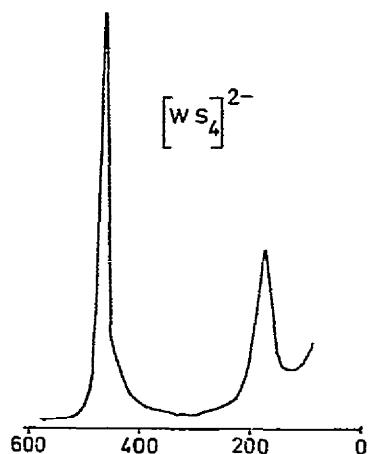


Abb. 14. Raman-Spektrum des  $\text{WS}_4^{2-}$ -Ions in wässriger Lösung.  
Raman spectrum of  $\text{WS}_4^{2-}$  ions in aqueous solution.

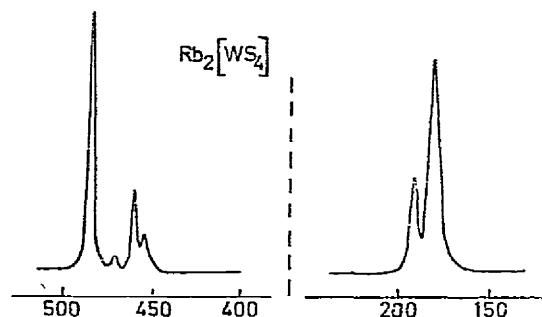


Abb. 15. Raman-Spektrum des kristallinen  $\text{Rb}_2\text{WS}_4$ .  
Raman spectrum of crystalline  $\text{Rb}_2\text{WS}_4$ .

Für zahlreiche Anionen sind ebenfalls mittlere Schwingungsamplituden berechnet worden<sup>190,191,196,197,209</sup>.

OVVF-Konstanten sind kürzlich für verschiedene Thioanionen berechnet worden<sup>208</sup>. Zu erwähnen ist weiterhin, dass kürzlich von Müller et al. erstmalig <sup>92</sup>Mo-<sup>100</sup>Mo-Isotopenverschiebungen an den Anionen  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$  (Lit. 221),  $\text{MoOS}_3^{2-}$  (Lit. 222),  $\text{MoS}_4^{2-}$  und  $\text{MoO}_4^{2-}$  (Lit. 203) gemessen worden sind, die zur Berechnung von Kraftkonstanten herangezogen wurden.

TABELLE 9

Schwingungsfrequenzen von Ionen des Typs  $\text{MeX}_4^{n-}(T_d)$  (in  $\text{cm}^{-1}$ )  
 Vibrational frequencies of tetrahedral  $\text{MeX}_4^{n-}$  ions

		$\nu_1(A_1)$ $\nu_s(\text{MX})$	$\nu_2(E)$ $\delta(\text{XMX})$	$\nu_3(F_2)$ $\nu_{\text{as}}(\text{MX})$	$\nu_4(F_2)$ $\delta(\text{XMX})$	Lit.
$\text{VS}_4^{3-}$	[Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] -Salz; IR, Ra fest	404,5	193,5	470	193,5	190
$\text{NbS}_4^{3-}$	Tl-Salz; IR, Ra fest	408	163	421	163	190
$\text{TaS}_4^{3-}$	Tl-Salz; IR, Ra fest	424	170	399	170	190
$\text{VSe}_4^{3-}$	Tl-Salz; IR, Ra fest	(232)	121	365	121	190
$\text{NbSe}_4^{3-}$	Tl-Salz; IR, Ra fest	239	100	316	100	190
$\text{TaSe}_4^{3-}$	Tl-Salz; IR, Ra fest	249	103	277	103	190
$\text{MoS}_4^{2-}$	IR(DMSO, Lsg.); Ra, wässr. Lsg.	458	184	472	184	199
$\text{WS}_4^{2-}$	IR(DMSO, Lsg.); Ra, wässr. Lsg.	479	182	455	182	201
$\text{MoSe}_4^{2-}$	NH <sub>4</sub> -Salz; IR fest, Ra Lsg.	255	120	340	120	194
$\text{WSe}_4^{2-}$	Cs-Salz; IR fest, Ra Lsg.	281	107	309	107	190
$\text{ReS}_4^-$	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> P-Salz; IR, Ra fest	501	200	486	200	64

TABELLE 10

Schwingungsfrequenzen von Ionen des Typs  $\text{YMX}_3^{n-}(C_{3v})$  (in  $\text{cm}^{-1}$ )  
 Vibrational frequencies of  $\text{YMX}_3^{n-}(G_{3v})$  ions

		$\nu_1(A_1)$ $\nu_s(\text{MX})$	$\nu_2(A_1)$ $\nu_s(\text{MY})$	$\nu_3(A_1)$ $\delta_s(\text{MY}_2)$	$\nu_4(E)$ $\nu_{\text{as}}(\text{MY})$	$\nu_5(E)$ $\rho_f$	$\nu_6(E)$ $\delta_{\text{as}}(\text{MY}_3)$	Lit.
$\text{SMoO}_3^{2-}$	K-Salz; IR, Ra fest	475	882	331	833	239	314	207
$\text{SWO}_3^{2-}$	K-Salz; IR, Ra fest	461	914	333	855	239	317,5	207
$\text{OMoS}_3^{2-}$	K-Salz; IR, DMSO-Lsg.; Ra, wässr. Lsg.	862	461	183	470	263	183	199, 201
$\text{OWS}_3^{2-}$	K-Salz; IR, DMSO-Lsg.; Ra, wässr. Lsg.	878	474	182	451	264	182	199, 201
$\text{OMoSe}_3^{2-}$	Cs-Salz; IR, Ra, fest	858	293	120	355	188	120	201
$\text{OWSe}_3^{2-}$	Cs-Salz; IR, Ra, fest	878	292	(120)	312	194	(120)	201
$\text{SMoSe}_3^{2-}$	Cs-Salz; IR, Ra fest	471	342	121	342	130	121	201a
$\text{SWSe}_3^{2-}$	Cs-Salz; IR fest	471	284	108	310		108	201a
$\text{SeMoS}_3^{2-}$	Cs-Salz; IR fest	345	457		469			201a
$\text{SReO}_3^-$	K-Salz; Ra, wässr. Lsg.	528	948	322	906	(240) <sup>a</sup>	322	222

<sup>a</sup> Tl-Salz.

TABELLE 11  
Schwingungsfrequenzen von Ionen des Typs  $Y_2MX_2^{n-}(C_{2v})$  (in  $\text{cm}^{-1}$ )  
Vibration frequencies of  $Y_2MX_2^{n-}(C_{2v})$  ions

TABELLE 12

Wichtige Kraftkonstanten für Ionen des Typs  $\text{MX}_4^{n-}$  ( $T_d$ ),  $\text{YMX}_3^{n-}$  ( $C_{3v}$ ) und  $\text{Y}_2\text{MX}_2^{n-}$  ( $C_{2v}$ ) (mdyn/A). (Die Deformationskraftkonstanten wurden jeweils mit dem Gleichgewichtsabstand  $d_{\text{MX}}$  normiert)

Force constant data

	$f_{\text{MO}}$	$f_{\text{MS}}$	$f_{\text{MSe}}$	$f_{\text{OMO}}$	$f_{\text{SMS}}$	$f_{\text{SeMSe}}$	Lit.
$\text{VS}_4^{3-}$		2,34			0,22		190
$\text{NbS}_4^{3-}$		2,49			0,16		190
$\text{TaS}_4^{3-}$		2,65			0,19		190
$\text{VSe}_4^{3-}$			2,11			0,19	190
$\text{NbSe}_4^{3-}$			2,32			0,13	190
$\text{TaSe}_4^{3-}$			2,37			0,16	190
$\text{MoS}_4^{2-}$		3,11			0,23		201
$\text{WS}_4^{2-}$		3,44			0,23		201
$\text{MoSe}_4^{2-}$			2,62			0,19	201
$\text{WSe}_4^{2-}$			2,99			0,17	201
$\text{ReS}_4^-$		3,93			0,26		64
$\text{SMoO}_3^{2-}$	5,83	3,12		0,32			201, 207
$\text{SWO}_3^{2-}$	6,65	3,36		0,34			201, 207
$\text{OMoS}_3^{2-}$	5,95	3,08			0,21		201
$\text{OWS}_3^{2-}$	6,66	3,39			0,22		201
$\text{OMoSe}_3^{2-}$	5,91		2,83			0,19	201
$\text{OWSe}_3^{2-}$	6,66		3,01			0,21	201
$\text{SMoSe}_3^{2-}$		2,94	(3,19)			0,20	201a
$\text{SWSe}_3^{2-}$		3,61	3,08			0,17	201a
$\text{SeMoS}_3^{2-}$		3,16	3,11		0,20		201a
$\text{O}_2\text{MoS}_2^{2-}$	5,87	2,93					201
$\text{O}_2\text{WS}_2^{2-}$	6,51	3,20					201
$\text{O}_2\text{MoSe}_2^{2-}$	5,80		2,72				201
$\text{O}_2\text{WSe}_2^{2-}$	6,51		3,10				201

#### R. BINDUNGSVERHÄLTNISSE

Aus den folgenden Befunden lässt sich eindeutig entnehmen, dass in den tetraedrisch aufgebauten Thio- und Selenoanionen (entsprechend auch Oxoanionen) starke Doppelbindungsanteile vorhanden sind:

(1) Einerseits sprechen hierfür die hohen Werte der Valenzkraftkonstanten, zum anderen

auch die nach Siebert<sup>210</sup> abgeschätzten Bindungsgrade, die abgesehen von Ionen der 5. Nebengruppe alle zwischen 1,5 und 2,0 liegen (vgl. z.B. Lit. 64, 190, 201).

(2) Die Summe der Kovalenz<sup>211</sup> bzw. Ionenradien<sup>212</sup> ist grösser als der röntgenographisch ermittelte ML-Abstand (Tabelle 10). (Zur Problematik der Ionenradien der Übergangselemente vgl. Lit. 159.) Für die Thioanionen der Hauptgruppenelemente (z.B.  $\text{PS}_4^{3-}$ ,  $\text{AsS}_4^{3-}$ ,  $\text{SbS}_4^{3-}$ ) ergibt sich, dass in diesen Ionen praktisch keine Doppelbindungsanteile vorliegen<sup>210,211</sup>.

(3) Entsprechend einer Regel von Ballhausen und Liehr<sup>217</sup> folgt aus den hohen Oszillatorenstärken bzw. Extinktionskoeffizienten im Elektronenspektrum, dass eine Stabilisierung der  $\pi$ -bindenden MO's vorliegt.

(4) Das gleiche ergeben auch MO-Rechnungen. Die stark  $\pi$ -bindende MO 1e ist stark stabilisiert<sup>178,184</sup>.

(5) Die Berechnung von Bindungsgraden aus Raman-Intensitäten der  $\nu_1(A_1)$ -Linie von Ionen des Typs  $\text{MeO}_4^{n-}$  und  $\text{MeS}_4^{n-}$  nach der Methode von Long und Plane<sup>218</sup> ergibt den gleichen Sachverhalt<sup>219</sup>.

TABELLE 13

Abstände  $d_{\text{ML}}$ , Summe der Kovalenzradien  $r_M + r_L$  sowie der Ionenradien  $R_M + R_L$  (in Å)  
Comparison of metal-ligand distances,  $d_{\text{ML}}$ , with the sum of the covalent radii ( $r_M + r_L$ ) and the sum  
of the ionic radii ( $R_M + R_L$ ) in Å

	$d_{\text{ML}}$	Lit.	$r_M + r_L$	$R_M + R_L$
$\text{PS}_4^{3-}$	(2,09)	213	2,14	2,18
$\text{AsS}_4^{3-}$	2,22	213	2,25	2,31
$\text{SbS}_4^{3-}$	2,37	213	2,45	2,46
$\text{WO}_4^{2-}$	1,79	214		2,08
$\text{WS}_4^{2-}$	2,17	158		2,52
$\text{WSe}_4^{2-}$	2,32	159		2,66
$\text{MoO}_4^{2-}$	1,77	215		2,02
$\text{MoS}_4^{2-}$	2,17	157		2,46
$\text{MoSe}_4^{2-}$	2,31	164		2,60
$\text{VO}_4^{3-}$	1,71	216		1,99
$\text{VS}_4^{3-}$	2,15	153		2,43
$\text{ReO}_4^-$	1,77	220		2,00
$\text{ReO}_3\text{S}^-(\text{Re-S})$	2,14	161		2,44

## ANERKENNUNGEN

Die eigenen in dieser Übersicht zitierten Arbeiten wurden mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Fonds der Chemischen Industrie, der NATO-scientific affairs division, sowie Forschungsmitteln der Bundesländer Niedersachsen und Nordrhein-

Westfalen durchgeführt. Weiterhin gilt unser Dank unseren Mitarbeitern und Kollegen E. Ahlborn, R. Menge, H.H. Heinsen, P. Christophiernk, K.H. Schmidt und W. Sievert für ihre Mithilfe bei der Zusammenstellung des umfangreichen Referenzmatrials.

## LITERATUR

- 1 J.J. Berzelius, *Pogg. Ann.*, 7 (1826) 262; 8 (1826) 269.
- 2 G. Krüss und K. Ohnmais, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 23 (1890) 2547; *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 263 (1891) 39.
- 3 A.C. Ranade, A. Müller und E. Diemann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 373 (1970) 258.
- 4 I.G. Farben A.G., *Brit. Pat. Nr. 379 335*, 1931/32.
- 5 A. Buisine und G. Tridot, *C.R. Acad. Sci.*, 251 (1960) 2720; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1961) 1383.
- 6 J.M. van der Berg und R. de Vries, *Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch.*, Ser. B., 67 (1964) 178.
- 7 C. Crevecoeur, *Acta Crystallogr.*, 17 (1964) 757.
- 8 L. Fernandes, *Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Natur., Rend.*, [6] 8 (1928) 234.
- 9 P. Spacu und C. Gheorghiu, *Acad. Repub. Pop. Rom., Stud. Cercet. Chim.*, 6 (1958) 619.
- 10 J. Locke, *Amer. Chem. J.*, 20 (1898) 373.
- 11 S.B. Hendricks und R.W.G. Wyckoff, *J. Phys. Chem.*, 31 (1927) 703.
- 12 A. Buisine und G. Tridot, *C. R. Acad. Sci.*, 248 (1959) 558;  
G. Tridot und A. Buisine, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1961) 1158.
- 13 L. Fernandes, *Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Natur., Rend.*, [6] 9 (1929) 409;  
vgl. Lit. 8.
- 13a A. Müller, A.C. Ranade und V.V.K. Rao, *Spectrochim. Acta, Part A*, 27 (1971) 1973.
- 14 A. Müller und E. Diemann, *Z. Chem.*, 8 (1968) 197; *Chem. Ber.*, 102 (1969) 945.
- 15 M. Müller, M.J.F. Leroy und R. Rohmer, *C. R. Acad. Sci.*, 270 (1970) 1458.
- 15a E. Lassner und R. Püschel, *J. Less-Common Metals*, 12 (1967) 146.
- 16 F. Hulliger, *Helv. Phys. Acta*, 34 (1961) 379;  
A.E. van Arkel und C. Crevecoeur, *J. Less-Common Metals*, 5 (1963) 177.
- 17 G. Berodias und M. Chevreton, *C. R. Acad. Sci.*, 261 (1965) 1251, 2202.
- 17a A. Müller und W. Sievert, *Z. Naturforsch. B*, 27 (1972) 722.
- 18 G. Krüss, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 225 (1884) 6.
- 19 E. Corleis, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 232 (1886) 264.
- 20 G. Gattow und A. Franke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 352 (1967) 11.
- 21 G. Spacu und A. Pop, *Bull. Sect. Sci. Acad. Roum.*, 21 (1938/39) 188.
- 22 G. Spacu, P. Spacu und C. Gheorghiu, *Acad. Repub. Pop. Rom., Stud. Cercet. Chim.*, 5 (1957) 169.
- 23 G. Spengler und J. Gánsheimer, *Angew. Chem.*, 69 (1957) 521.
- 24 G.M. Clark und W.P. Doyle, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28 (1966) 381.
- 25 R.S. Saxena, M.C. Jain und M.L. Mittal, *Monatsh. Chem.*, 99 (1968) 530.
- 26 A. Müller und R. Menge, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 27 M.J.F. Leroy, G. Kaufmann, R. Charlionet und R. Rohmer, *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, 263 (1966) 601.
- 28 A. Müller und E. Diemann, *Z. Naturforsch. B*, 23 (1968) 1607.
- 29 L. Debucquet und L. Velluz, *C. R. Acad. Sci.*, 193 (1931) 59.
- 30 A. Müller, E. Diemann, B. Krebs und M.J. Leroy, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 846;  
A. Müller, E. Diemann und U. Heidborn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 371 (1969) 136.
- 31 A. Müller, E. Diemann und E.J. Baran, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 375 (1970) 87.
- 31a A. Müller, W. Sievert und H. Schulze, *Z. Naturforsch. B*, 27 (1972) 720 sowie unveröffentlichte Ergebnisse.
- 32 F. Rodolico, *Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Natur., Rend.*, 7 (1928) 662.
- 33 L. Fernandes und F. Palazzo, *Gazz. Chim. Ital.*, 57 (1927) 567.
- 34 I.R. Polyvyann und V.I. Maslov, *Tr. Inst. Met. Obogashch., Akad. Nauk Kaz. SSR*, 13 (1965) 61; *Chem. Abstr.*, 68 (1968) 26405.
- 35 G. Petit, C. Bourlange und A. Seyyedi, *C. R. Acad. Sci.*, 255 (1962) 2238.

- 36 L. Fernandes, *Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Natur., Rend.*, 6 (1927) 165.  
 37 L. Fernandes und F. Palazzo, *Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Natur., Rend.*, 5 (1927) 341.  
 38 H. Herschfinkel, *Dissertation*, Bern, 1907.  
 39 M.H.N. Srivastava und S. Ghosh, *Proc. Nat. Acad. Sci., India, Sect. A*, 29 (2) (1960) 178.  
 40 R.S. Saxena, M.C. Jain und M.L. Mittal, *Aust. J. Chem.*, 21 (1968) 91.  
 40a J.D. Fridman und L.J. Michajluk, *Zh. Neorg. Khim.*, 15 (1970) 3050.  
 41 G. Gattow und W. Flindt, *Naturwissenschaften*, 57 (1970) 244.  
 42 K.A. Hofmann, *Z. Anorg. Chem.*, 12 (1896) 57.  
 43 V. Lenher und Z. Fruchan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 49 (1927) 3077.  
 44 E. Wendehorst, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 173 (1928) 271.  
 45 A. Müller, B. Krebs und E. Diemann, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 1065.  
 46 A. Müller, B. Krebs und E. Diemann, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 245.  
 47 A. Müller und E. Diemann, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 945.  
 48 A. Müller und E. Diemann, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3277.  
 49 A. Müller und E. Diemann, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 2044.  
 50 A. Müller, A.C. Ranade und W. Rittner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 380 (1971) 76.  
 51 A. Müller und E. Diemann, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 2603.  
 52 A. Müller und E. Diemann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 373 (1970) 57.  
 53 A. Müller und F. Neumann, in Vorbereitung.  
 53a A. Müller und R. Menge, in Vorbereitung.  
 54 W. Feit, *Z. Angew. Chem.*, 44 (1931) 65; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 199 (1931) 262.  
 55 H.V.A. Briscoe, P.L. Robinson und E.M. Stoddart, *J. Chem. Soc., London*, (1931) 2976.  
 56 H.V.A. Briscoe, P.L. Robinson und E.M. Stoddart, *J. Chem. Soc., London*, (1932) 2811.  
 57 A. Müller und B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 342 (1966) 182;  
     B. Krebs, A. Müller und H. Beyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 362 (1968) 44.  
 58 B. Krebs und E. Kindler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 368 (1969) 293.  
 59 N.A. Rudnev und G.I. Malofeeva, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 6 (1961) 1215.  
 60 A. Müller und B. Krebs, *Naturwissenschaften*, 53 (1966) 178.  
 61 H.V.A. Briscoe, P.L. Robinson und E.M. Stoddart, *J. Chem. Soc., London*, (1931) 1439.  
 62 H. Hofmeister, *Dissertation*, Göttingen, 1960.  
 63 A. Müller, B. Krebs und E. Diemann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 353 (1967) 259.  
 64 A. Müller, E. Diemann und V.V.K. Rao, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 2961.  
 64a G. Odent, *Rev. Chim. Miner.*, 8 (1971) 145.  
 65 R. Bock und E. Bock, *Angew. Chem.*, 67 (1955) 327.  
 66 R. Bock und P. Langrock, *Naturwissenschaften*, 49 (1962) 279; *Z. Anal. Chem.*, 219 (1966) 23.  
 67 G. Gattow und A. Franke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 352 (1967) 246.  
 68 A. Müller und H. Schulze, unveröffentlichte Ergebnisse.  
 69 H.P. Guest, *Iowa State Coll. J. Sci.*, 8 (1933) 197.  
 70 J. Koppel und A. Kaufmann, *Z. Anorg. Chem.*, 45 (1905) 352.  
 71 E.F. Smith und V. Oberholtzer, *Z. Anorg. Chem.*, 5 (1894) 63.  
 72 E. Defacqz, *Ann. Chim. Phys.*, 22 (1901) 266.  
 73 K.M. Sharma, S.K. Anand, R.K. Multani und B.D. Jain, *Chem. Ind. (London)*, (1969) 1556.  
 74 D. Britnell, G.W.A. Fowles und R. Mandyczewsky, *Chem. Commun.*, (1970) 608.  
 74a A.T. Pilipenko und N.V. Ul'ko, *J. Anal. Chem. USSR*, 10 (1955) 283.  
 75 F. Wever, W. Koch und H. Malissa, *Forschungsber. Wirt. Verkehrmin. Nordrhein-Westfalen*, Nr. 229 (1955) 1.  
 76 K. Gleu und R. Schwab, *Angew. Chem.*, 62 (1950) 320.  
 77 M. Bloch und J. Lazare, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1960) 1148.  
 78 L. Malatesta, *Gazz. Chim. Ital.*, 69 (1939) 752.  
 79 F.W. Moore und M.L. Larson, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 998.  
 80 T.W. Gilbert und E.B. Sandell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 1087.  
 81 A. Müller, V.V.K. Rao und E. Diemann, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 461.  
 82 J.T. Spence und H.M.Y. Chang, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 319.

- 83 A. Kay und P.C.H. Mitchell, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2421.  
 84 M.M. Chamberlain, G.A. Jabs und B.B. Wayland, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 3321.  
 85 G. Gattow und W. Flindt, *Naturwissenschaften*, 57 (1970) 130.  
 86 H. Haraldsen, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 64.  
 87 F. Jellinek, *Ark. Kemi*, 20 (1963) 447.  
 88 J.C. Wildervanck und F. Jellinek, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 328 (1964) 309.  
 89 E.Y. Rode und B.A. Lebedev, *J. Inorg. Chem. (USSR)*, 6 (1961) 608; 9 (1964) 1118.  
 89a A.A. Opalovskii und V.E. Fedorov, *Russ. Chem. Rev.*, 35 (1966) 186.  
 90 J. Tudo und G. Tridot, *C. R. Acad. Sci.*, 258 (1964) 6437.  
 91 G. Gaudefroy, *C. R. Acad. Sci.*, 237 (1953) 1705.  
 92 R. Allmann, J. Baumann, A. Kutoglu, H. Rösch und E. Hellner, *Naturwissenschaften*, 51 (1964) 263.  
 93 R.F. Weinland und K. Sommer, *Z. Anorg. Chem.*, 15 (1897) 43.  
 94 A. Atterberg, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 18 (1872) 21.  
 95 C. Winssinger, *Bull. Acad. Belg.*, 15 (1888) 400.  
 96 H. Ter Meulen, *Chem. Weekbl.*, 22 (1925) 220.  
 97 E. Hayek und U. Pallasser, *Monatsh. Chem.*, 99 (1968) 2126.  
 98 E. Hayek, Privatmitteilung.  
 99 H. Uelsmann, *Ann. Chem. Pharm.*, 116 (1860) 122.  
 100 O. Glemser, H. Sauer und P. König, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 257 (1948) 241.  
 101 D.V.R. Rao, *J. Sci. Ind. Res. Sect. B*, 14 (1955) 38.  
 102 A.Y. Zvorykin, F.M. Perelman und V.V. Tarasov, *J. Inorg. Chem. (USSR)*, 6 (1961) 1021.  
 103 J.J. Berzelius, *Lehrbuch der Chemie*, 3. Aufl., Dresden-Leipzig, 1834, Vol. 3, S. 125.  
 104 L. von Uslar, *Dissertation*, Göttingen, 1855.  
 105 L. Weiss und A. Martin, *Z. Anorg. Chem.*, 65 (1910) 320.  
 106 L. Moser und K. Atynski, *Monatsh. Chem.*, 45 (1925) 241.  
 107 I. Noddack, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.*, 34 (1928) 631; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 181 (1929) 17.  
 108 W. Biltz und F. Weibke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 203 (1932) 7.  
 109 I. Noddack und W. Noddack, *Z. Angew. Chem.*, 44 (1931) 215.  
 110 K. Traore und J. Brenet, *C. R. Acad. Sci.*, 249 (1959) 280.  
 111 K. Traore, G. Coeffier und J. Brenet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1962) 361.  
 111a K. Traore, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 274.  
 112 G. Odent, *Rev. Chim. Miner.*, 6 (1969) 933.  
 113 R. Colton und R.D. Peacock, *Quart. Rev., Chem. Soc.*, 16 (1962) 299.  
 114 C.K. Jørgensen, *Inorg. Chim. Acta Rev.*, 2 (1968) 65.  
 115 A. Müller und E. Diemann, *Chem. Commun.*, (1971) 65.  
 116 B.G. Vortmann, *Allgemeiner Gang der Qualitativen Chem. Analyse ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff*, 2. Aufl., Deuticke, Wien, 1919;  
 I. Cornog, *J. Chem. Educ.*, 15 (1938) 420;  
 E. Diemann und A. Müller, *Z. Anal. Chem.*, 257 (1971) 116.  
 117 A. Müller, E. Diemann und H.H. Heinsen, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 975;  
 A. Müller, E. Ahlborn und H.H. Heinsen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 386 (1971) 102.  
 118 J.C. Bernard und G. Tridot, *C. R. Acad. Sci.*, 249 (1959) 1520; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1961) 810, 813, 818.  
 119 G. Tridot und J.C. Bernard, *Acta Chim. (Budapest)*, 34 (1962) 179.  
 120 K.B. Yatsimirskii und L.A. Zakharova, *J. Inorg. Chem. (USSR)*, 8 (1963) 48.  
 121 P.J. Aymonino, A.C. Ranade und A. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 371 (1969) 295.  
 122 P.J. Aymonino, A.C. Ranade, E. Diemann und A. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 371 (1969) 300.  
 123 A. Müller, A.C. Ranade und H. Schulze, in Vorbereitung.  
 124 W. Rittner und K. Johst, Privatmitteilung.  
 125 V.D. Ponomarev und E.A. Buketow, *Sb. Nach. Tr., Kaz. Gorno-Met. Inst.*, Nr. 16 (1959) 369;  
*Chem. Abstr.*, 55 (1959) 9135;  
 F.M. Perelman, A.Y. Zvorykin, V.V. Tarasov und G.A. Demina, *J. Inorg. Chem. (USSR)*, 6 (1961) 1023.

- 126 H. Brintzinger und H. Osswald, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 220 (1934) 172.  
 127 H. Hofmeister und O. Glemser, *Angew. Chem.*, 72 (1960) 584; vgl. Lit. 62.  
 128 A. Müller, O. Glemser, E. Diemann und H. Hofmeister, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 371 (1969) 74.  
 129 J. Méring und A. Lévaldi, *C. R. Acad. Sci.*, 213 (1941) 798.  
 130 L. Sokol, *Chem. Listy*, 50 (1956) 711; *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 21 (1956) 1140;  
     R.J.H. Voorhoeve und H.B.M. Wolters, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 376 (1970) 165.  
 131 T.P. Prasad, E. Diemann und A. Müller, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, im Druck;  
     A. Müller, T.P. Prasad und R. Menge, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 391 (1972) 107.  
 132 *Nat. Bur. Stand. (U.S.), Circ.*, Nr. 500, part I (1952) 295.  
 133 W. Romanowski, *Roczn. Chem.*, 37 (1963) 1077.  
 134 G. Spengler und A. Weber, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 2163.  
 135 W. Bröger und J. Huster, *Naturwissenschaften*, 56 (1969) 88.  
 136 M. Ziegler, *Angew. Chem.*, 71 (1959) 522.  
 137 A.N. Bantysh und D.A. Knyazev, *Zh. Neorg. Khim.*, 13 (1968) 231.  
 138 E. Stengel, *Tech. Mitt. Krupp, Forschungsber.*, 2 (1939) 93;  
     A. Müller, O. Glemser und E. Diemann, *Z. Anal. Chem.*, 241 (1968) 136.  
 139 G. Spacu und C. Gheorgiu, *Acad. Repub. Pop. Rom.*, 5 (1955) 853.  
 140 I.K. Taimni und R.P. Agarwal, *Anal. Chim. Acta*, 9 (1953) 116.  
 141 G. Hugel, *Ind. Chim. Belge, Suppl.*, 1 (1959) 348; *Fr. Pat. Nr. 1 203 180*, 1960.  
 142 G. Spengler und H. Hohn, *U.S. Pat. Nr. 2 905 574*, 1959.  
 143 G. Hugel, *Deut. Pat. Nr. 1 003 895*, 1957; *Fr. Pat. Nr. 1 099 954*, 1955.  
 144 S. Valente und L. Marchesini, *Vetro silicati*, 3 (1959) 22.  
 145 E.B. Maxted, *Brit. Pat. Nr. 490 775*, 1938.  
 146 *Inventa AG für Forschung und Datenverwertung, Schweiz. Pat. Nr. 305 712*, 1955.  
 147 E.B. Maxted, *J. Soc. Chem. Ind., London*, 67 (1948) 93.  
 148 F. Grünling und E. Kalkowsky, *Z. Kristallogr. Mineral.*, 13 (1888) 31.  
 149 H. Vater, *Z. Kristallogr. Mineral.*, 10 (1885) 393.  
 150 K. Haushofer, *Z. Kristallogr. Mineral.*, 8 (1884) 378.  
 151 C.F. Rammelsberg, *Handbuch der Kristallographischen Physikalischen Chemie*, Abt. I, Leipzig,  
     1881, S. 608.  
 152 J.W. Retgers, *Z. Phys. Chem., Stoichiom. Verwandschaftslehre*, 10 (1892) 548.  
 153 H. Schäfer, P. Moritz und A. Weiss, *Z. Naturforsch. B*, 20 (1965) 603.  
 154 L. Pauling und R. Hultgren, *Z. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphys., Kristallchem.*, 84  
     (1933) 204.  
 155 W.P.F.A.M. Omloo und F. Jellinek, *Rev. Trav. Chim. Pays-Bas*, 88 (1969) 1205.  
 156 G. Gattow, *Naturwissenschaften*, 46 (1959) 425.  
 157 H. Schäfer, G. Schäfer und A. Weiss, *Z. Naturforsch. B*, 19 (1964) 76.  
 158 K. Sasvári, *Acta Crystallogr.*, 16 (1963) 719.  
 159 A. Müller, B. Krebs und H. Beyer, *Z. Naturforsch. B*, 23 (1968) 1537.  
 160 B. Krebs, A. Müller und E. Kindler, *Z. Naturforsch. B*, 25 (1970) 222.  
 161 B. Krebs und E. Kindler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 368 (1969) 293.  
 162 R.W. Mooney und C.W.W. Hoffman, *Can. J. Chem.*, 41 (1963) 2237.  
 163 J.R. Guenter und H.R. Oswald, *Z. Naturforsch. B*, 24 (1969) 1481.  
 164 A. Müller, E. Diemann und U. Heidborn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 376 (1970) 125.  
 165 G. Gattow, *Naturwissenschaften*, 50 (1963) 152.  
 166 L.D.C. Bok und J.C.A. Boyens, *J. S. Afr. Chem. Inst.*, 11 (1) (1958) 17.  
 166a A. Müller, E. Diemann und U. Heidborn, *Z. Naturforsch. B*, 24 (1969) 1482.  
 167 A. Müller et al., in Vorbereitung.  
 167a A. Müller, C.K. Jørgensen und E. Diemann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 391 (1972) 38.  
 168 B. Zaslow und R.E. Rundle, *J. Phys. Chem.*, 61 (1957) 490.  
 169 K. Behrends und G. Kiel, *Z. Anal. Chem.*, 247 (1969) 16.  
 170 W. Gonschorek, A. Müller et al., in Vorbereitung.  
 171 A.E. Nordenskjöld, *Bih. Svenska Akad. Handl.*, 2 (1874) 8.  
 172 A. Müller, W. Sievert, H. Schulze und N. Weinstock, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.  
 173 A. Müller, N. Weinstock, B. Krebs, B. Buss und A. Ferwanah, *Z. Naturforsch. B*, 26 (1972) 268.

- 174 W.P. Binnie, M.J. Redman und W.J. Mallio, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 1449.  
 175 G.B. Drew und R. Mandyczewsky, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2815.  
 176 A. Müller, *Chimia*, 24 (1970) 346, sowie die dort zitierte Literatur.  
 176a A. Müller, E. Diemann, F. Neumann und R. Menge, *Chem. Phys. Lett.*, 16 (1972) 521.  
 177 A. Müller, E. Diemann, A.C. Ranade und P.J. Aymonino, *Z. Naturforsch. B*, 24 (1969) 1247.  
 178 R. Kebabcioglu und A. Müller, *Chem. Phys. Lett.*, 8 (1971) 59.  
 179 R. Kebabcioglu, *Dissertation*, Göttingen, 1970.  
 180 C.K. Jørgensen, *Progr. Inorg. Chem.*, 12 (1970) 101.  
 181 Vgl. E. Diemann, *Dissertation*, Dortmund, 1971.  
 182 A. Müller, W. Rittner und G. Nagarajan, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)*, 54 (1967) 229.  
 183 A.L. Companion und M. Mackin, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 4219.  
 184 R. Kebabcioglu, A. Müller und W. Rittner, *J. Mol. Struct.*, 9 (1971) 207.  
 185 A. Müller und E. Diemann, *Chem. Phys. Lett.*, 9 (1971) 369.  
 186 E. Diemann und A. Müller, *Spectrochim. Acta, Part A*, 26 (1970) 215.  
 187 W.P.F.A.M. Omloo, *Dissertation*, Groningen, 1968.  
 188 W.P.F.A.M. Omloo, F. Jellinek, A. Müller und E. Diemann, *Z. Naturforsch. B*, 25 (1970) 1302.  
 189 A. Müller, E. Diemann und C.K. Jørgensen, *Struct. Bonding (Berlin)*, 14 (1972), im Druck.  
 190 A. Müller, K.H. Schmidt, K.H. Tytko, J. Bouwma und F. Jellinek, *Spectrochim. Acta, Part A*, 28 (1972) 381.  
 191 A. Müller, B. Krebs, W. Rittner und M. Stockburger, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 71 (1967) 182.  
 192 A. Müller, B. Krebs und G. Gattow, *Spectrochim. Acta, Part A*, 23 (1967) 2809.  
 193 M.J.F. Leroy und G. Kaufmann, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 4028.  
 194 A. Müller, B. Krebs, R. Kebabcioglu, M. Stockburger und O. Glemser, *Spectrochim. Acta, Part A*, 24 (1968) 1831.  
 195 M.J.F. Leroy und G. Kaufmann, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 3586.  
 196 M.J.F. Leroy, *Dissertation*, Strasbourg, 1969.  
 197 A. Müller, E. Diemann und U. Heidborn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 371 (1969) 136.  
 198 A. Müller, B. Krebs und W. Höltje, *Spectrochim. Acta, Part A*, 23 (1967) 2753.  
 199 A. Müller, N. Weinstock und H. Schulze, *Spectrochim. Acta, Part A*, 28 (1972) 1075.  
 200 A. Müller und B. Krebs, *J. Mol. Spectrosc.*, 24 (1967) 180.  
 201 K.H. Schmidt und A. Müller, *Spectrochim. Acta, Part A*, 28 (1972) 1829.  
 201a A. Müller, R. Menge und F. Neumann, in Vorbereitung.  
 202 A. Müller und B. Krebs, *Spectrochim. Acta, Part A*, 23 (1967) 1591.  
 203 A. Müller, N. Weinstock, N. Mohan, C.W. Schläpfer und K. Nakamoto, *Z. Naturforsch. A*, 27 (1972) 542.  
 204 A. Müller, E.J. Baran und P.J. Aymonino, *An. Asoc. Quim. Argent.*, 56 (1968) 85.  
 205 E.J. Baran, P.J. Aymonino und A. Müller, *Z. Naturforsch. B*, 24 (1969) 271.  
 206 K.H. Schmidt, A. Müller, J. Bouwma und F. Jellinek, *J. Mol. Struct.*, 11 (1972) 275.  
 207 A. Müller und H. Schulze, unveröffentlicht.  
 208 N. Sanyal, A.N. Pandey und H.S. Singh, *J. Mol. Spectrosc.*, 30 (1969) 144.  
 209 N. Sanyal, A.N. Pandey, H.S. Singh und B.P. Singh, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 10 (1970) 1343.  
 210 H. Siebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 275 (1954) 225.  
 211 Vgl. A. Müller, E. Diemann und M.J.F. Leroy, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 372 (1970) 113.  
 212 L.H. Ahrens, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2 (1952) 155.  
 213 H. Schäfer, G. Schäfer und A. Weiss, *Z. Naturforsch. B*, 19 (1964) 76; vgl. H. Schäfer, P. Moritz und A. Weiss, *Z. Naturforsch. B*, 20 (1965) 603.  
 214 A. Zalkin und D.H. Templeton, *J. Chem. Phys.*, 40 (1964) 501.  
 215 S.C. Abrahams, J.L. Bernstein und P.M. Jamieson, *J. Chem. Phys.*, 48 (1968) 2619.  
 216 P. Süsse und M.J. Buerger, *Z. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphys., Kristallchem.*, 131 (1970) 161.  
 217 C.J. Ballhausen und A.D. Liehr, *J. Mol. Spectrosc.*, 2 (1958) 342; 4 (1960) 190.  
 218 T.V. Long und R.A. Plane, *J. Chem. Phys.*, 43 (1965) 457.

- 219 H. Schulze und A. Müller, *Advan. Laser Raman Spectrosc.*, Vol. 1; *Proc., 3rd Int. Conf. Raman Spectrosc., Rheims, France, 1972*, Heyden, London, 1972.
- 220 J.C. Morrow, *Acta Crystallogr.*, 13 (1960) 443.
- 221 A. Müller, N. Weinstock, K.H. Schmidt, K. Nakamoto und C.W. Schläpfer, *Spectrochim. Acta*, im Druck.
- 222 A. Müller et al., in Vorbereitung.