

## NOTIZEN

### Darstellung, Eigenschaften und Kristallstruktur von $K_3(WOS_3)Cl$ \*

Preparation, Properties and Crystal Structure  
of  $K_3(WOS_3)Cl$

A. MÜLLER und N. WEINSTOCK

Institut für Chemie der Universität Dortmund

B. KREBS, B. BUSS und A. FERWANAH

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. **26 b**, 268—269 [1971]; eingeg. am 3. Dezember 1970)

Die Darstellung von Trithiomolybdaten und -wolframatn gelang erst kürzlich<sup>1,2</sup>. Ältere Darstellungsmethoden erwiesen sich als nicht reproduzierbar (vgl. l. c.<sup>2</sup>). In der vorliegenden Arbeit soll über das neuartige Doppelsalz  $K_3(WOS_3)Cl$  berichtet werden.

Leitet man in 100 ml einer wäßrigen Lösung von 20 g  $Na_2WO_4 + 20$  g  $KOH + 20$  g  $KCN + 20$  g  $KCl$  (gegebenenfalls nach Abfiltrieren geringer Mengen ungelöster Substanz) ca. 4 Stdn. lang in kräftigem Strom  $H_2S$  ein, so fällt aus der rotbraunen Lösung gelbes kristallines  $K_3(WOS_3)Cl$  aus. Die abfiltrierte Verbindung wird mit wenig Wasser, anschließend mehrfach mit Methanol und Äther gewaschen.

Das He-Ne-Laser-Raman-Spektrum (Abb. 1) der Substanz zeigt die folgenden inneren Schwingungen

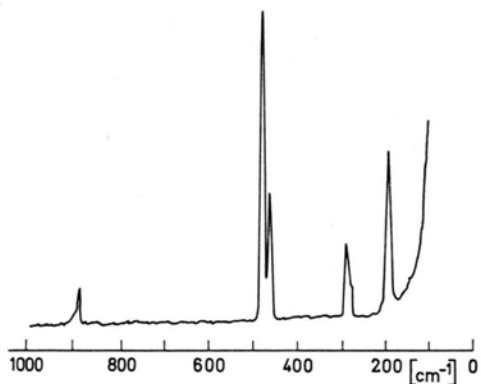


Abb. 1. Raman-Spektrum von  $K_3(WOS_3)Cl$ .

des  $WOS_3^{2-}$ -Ions:  $\nu_1(A_1) = \nu(WO) = 875$   $cm^{-1}$ ,  $\nu_2(A_1) = \nu_s(WO) = 469$   $cm^{-1}$ ,  $\nu_3(A_1) = \delta_s(WO_3) = 184$   $cm^{-1}$ ,  $\nu_4(E) = \nu_{as}(WS) = 453$   $cm^{-1}$ ,  $\nu_5(E) = \nu_r(WO_3) = 277$   $cm^{-1}$ ,  $\nu_6(E) = \delta_{as}(WS_3) = 184$   $cm^{-1}$  (vgl. l. c.<sup>2</sup>). Weiterhin treten bei kleineren Wellenzahlen charakteristische Gitterschwingungen auf. Das Elektronenspektrum der Substanz in wäßriger Lösung ist erwartungsgemäß mit dem des  $Cs_2WOS_3$  identisch<sup>3,4</sup>.

$K_3(WOS_3)Cl$  kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pca2_1-C_{2v}^5$  mit  $a = 12,507(8)$ ,  $b = 6,317(5)$ ,  $c = 12,371(8)$  Å,  $Z = 4$ ,  $d_{exp.} = 3,08$   $g/cm^3$ ,  $d_{rönt.} = 3,05$   $g/cm^3$ .

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß es sich um ein Doppelsalz aus gleichen Anteilen  $K_2WOS_3$  und  $KCl$  handelt, in dem isolierte tetraedrische  $WOS_3^{2-}$ -Ionen neben  $K^+$  und  $Cl^-$  vorliegen (Abb. 2). Die Bin-

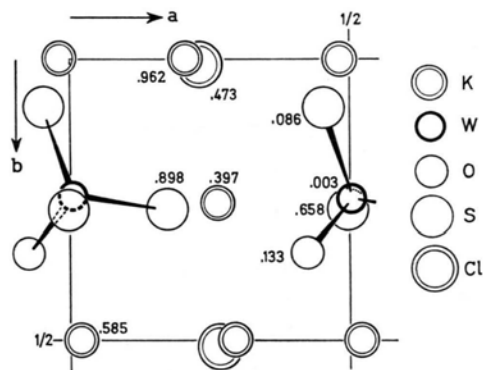


Abb. 2. Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von  $K_3(WOS_3)Cl$ . Angegebene Zahlen: z-Parameter.

dungslängen innerhalb der  $WOS_3^{2-}$ -Tetraeder sind: 2,206(6), 2,196(6), 2,193(6) Å für W—S und 1,763(12) Å für W—O. Die Winkelverzerrung der Tetraeder ist sehr gering (Bindungswinkel 108,6—110,6°).

Die W—O- und W—S-Bindungslängen sind innerhalb der Fehlergrenzen in guter Übereinstimmung mit entsprechenden Werten für andere Oxo- und Thioanionen des Wolframs und Molybdäns: 1,79 Å für W—O im  $WO_4^{2-}$ <sup>5</sup>, 2,17 Å für W—S im  $WS_4^{2-}$ <sup>6</sup>, 1,785 bzw. 2,178 Å für Mo—O bzw. Mo—S im  $MoOS_3^{2-}$ <sup>7</sup>

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. MÜLLER, Institut für Chemie, D-4600 Dortmund, August-Schmidt-Straße.

\* Mitteilung aus der Reihe über Übergangsmetallchalkogen-Verbindungen.

<sup>1</sup> M. J. F. LEROY, G. KAUFMANN, R. CHARLONET u. R. ROHMER, C. R. Hebd. Séances. Acad. Sci. C. **263**, 601 [1966].

<sup>2</sup> A. MÜLLER, E. DIEMANN u. U. HEIDBORN, Z. anorg. allg. Chem. **371**, 136 [1969].

<sup>3</sup> E. DIEMANN u. A. MÜLLER, Spectrochim. Acta [London] **26 A**, 215 [1970].

<sup>4</sup> Elektronenspektren ähnlicher Chalkogenometallat-Anionen vgl. A. MÜLLER, Chimia **24**, 346 [1970].

<sup>5</sup> A. ZALKIN u. D. H. TEMPLETON, J. chem. Physics **40**, 501 [1964]; A. S. KOSTER, F. X. N. M. KOOLS u. G. D. RIECK, Acta crystallogr. [Copenhagen] **B25**, 1704 [1969].

<sup>6</sup> K. SASVÁRI, Acta crystallogr. [Copenhagen] **16**, 719 [1963].

<sup>7</sup> B. KREBS, A. MÜLLER u. E. KINDLER, Z. Naturforsch. **25 b**, 222 [1970].



Aus der Änderung des  $^1\text{H}$ -Spektrums mit steigender Temperatur folgt eindeutig ein intramolekularer Austausch von axialem und äquatorialem Fluor,  $F_a$  und  $F_e$  und eine Bestätigung der relativen Vorzeichenbestimmung von  $J_{F_aH}$  und  $J_{F_eH}$ <sup>6</sup>. Charakteristischweise ändern sich allein die Linienbreiten der  $^1\text{H}$ -Übergänge, die zu verschiedenen Einstellungen der Kernspins von äquatorialem und axialem Fluor gehören (z. B. Übergang 2 mit der Spinkonfiguration  $F_a, F_a; F_e: +, +; -; \rightarrow +, -, +$ ), während  $^1\text{H}$ -Übergänge, die zur gleichen Spinkonfiguration der drei Fluor gehören, scharf bleiben (z. B. Übergang 1 mit  $F_a, F_a; F_e: +, +; + \rightarrow +, +; +$ ). In  $\text{CCl}_4$  ließ sich der Austausch bis zu einer effektiven Äquivalenz der drei Fluor verfolgen. In diesem Fall besteht das  $^1\text{H}$ -Spektrum aus zwei 1 : 3 : 3 : 1 Quartetts mit einer mittleren Kopplungskonstanten  $J_{FH} = \frac{1}{3}(2J_{F_aH} + J_{F_eH})$ .

Die Analyse der Linienform der NMR-Spektren von Systemen mit innerer Umwandlung bietet somit neben der wohlbekannten Methode der Analyse von Spektren und der Doppelresonanztechnik<sup>7</sup> eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung von relativen Vorzeichen von Kopplungskonstanten, die in direkter Analogie zur „alternierenden Linienbreite“ der ESR steht<sup>8</sup>.

Die Geschwindigkeit des intramolekularen Fluor-Austausches hängt in Dimethylfluorphosphoran von der Natur des Lösungsmittels ab, ist jedoch für Konzentrationen kleiner als 5 Mol.-% unabhängig von der Konzentration. So ändert sich die Temperatur, bei der die Austauschgeschwindigkeit  $\tau = 0,5$  sec beträgt: TMS  $0^\circ\text{C}$ ,  $\text{CFCl}_3 + 1^\circ\text{C}$ ,  $\text{CCl}_4 + 5^\circ\text{C}$ ,  $\text{CCl}_2 : \text{CHCl} + 9^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{F} + 20^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN} + 21^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 23^\circ\text{C}$ . Für TMS als Lösungsmittel wurde eine Aktivierungsenergie für den intramolekularen Austausch von  $15 \pm 2$  kcal  $\text{Mol}^{-1}$  bestimmt.

Neben dem intramolekularen Austausch setzt bei höherer Temperatur und Konzentration stets ein intermolekularer Fluor-Austausch ein, so daß im  $^1\text{H}$ -Spektrum als Grenzfall allein ein 1:1-Dublett mit der Auf-

spaltung  $J_{PH}$  beobachtet wird. Durch Zusatz von Pyridin in einer Konzentration von maximal 20 Mol.-% zu  $\text{CCl}_4$  konnte der intermolekulare Austausch so stark begünstigt werden, daß ein intramolekularer Austausch nicht mehr beobachtbar war. Da  $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$  leicht zu  $(\text{CH}_3)_2\text{POF}$  und HF hydrolysiert<sup>1</sup>, wurde der Einfluß der Hydrolyseprodukte auf die Geschwindigkeit des intramolekularen Austausches untersucht. Für  $\text{CCl}_4$  als Lösungsmittel war die Geschwindigkeit des intramolekularen Austausches unabhängig von der Konzentration des im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nachweisbaren  $(\text{CH}_3)_2\text{POF}$ .

Polytope Umlagerungen der Fluorphosphorane sind bislang unter der einschränkenden Annahme diskutiert worden, daß die Koordinationszahl 5 des Phosphors erhalten bleibt<sup>9,10</sup>. Erfolgte die intramolekulare Umlagerung in Dimethylfluorphosphoran nach dem von BERRY vorgeschlagenen Pseudorotations-Mechanismus<sup>3</sup>, so wäre notwendigerweise ein energetisch sehr ungünstiger Übergangszustand<sup>2</sup> zu durchlaufen, bei dem die Methylgruppen sich in axialer Position befinden. Angesichts der in dieser Arbeit gefundenen Abhängigkeit der Geschwindigkeit des Austausches vom Lösungsmittel und der Tatsache, daß Phosphor leicht in die Koordinationszahl 6 zu überführen ist<sup>11</sup>, steht zu vermuten, daß die Umwandlung in Dimethylfluorphosphoran über einen Übergangszustand verläuft, bei dem ein sechster Ligand koordinativ an Phosphor gebunden ist.

In einer soeben erschienenen Arbeit von COWLEY und Mitarbb.<sup>12</sup> wurde allein ein intermolekularer Fluor-Austausch in  $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$  gefunden. Aus den in Abb. 1 wiedergegebenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren folgt jedoch eindeutig, daß ein intramolekularer Austausch von  $F_a$  und  $F_e$  in diesem System im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beobachtbar ist.

Herzlich danken möchten wir Herrn Professor R. SCHMUTZLER für die Überlassung der Substanz und Herrn Dr. C. SCHUMANN für erste orientierende Messungen.

<sup>6</sup> H. DREESKAMP, C. SCHUMANN u. R. SCHMUTZLER, Chem. Commun. **1970**, 671.

<sup>7</sup> E. SACKMANN u. H. DREESKAMP, Spectrochim. Acta [London] **21**, 2005 [1965] und dort zitierte Literatur.

<sup>8</sup> P. D. SULLIVAN u. J. R. BOLTON, in: Advances in Magnetic Resonance, Vol. 4 (J. S. WAUGH, Ed.), Academic Press, New York 1970.

<sup>9</sup> E. L. MUETTERTIES, J. Amer. chem. Soc. **91**, 1636 [1969].

<sup>10</sup> I. UGI, D. MARQUARDING, H. KLUSACEK, G. GOCKEL u. P. GILLESPIE, Angew. Chem. **82**, 741 [1970].

<sup>11</sup> L. LUNAZZI u. S. BROWNSTEIN, J. Magnetic Resonance **1**, 119 [1969].

<sup>12</sup> T. A. FURTSCH, D. S. DIERDORF u. A. H. COWLEY, J. Amer. chem. Soc. **92**, 5759 [1970].