

Komplexe Trithiocarbonate des zweiwertigen Kobalts

Complex Trithiocarbonates of Cobalt(II)

ATHANAS BRUHN und HINRICH SEIDEL

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Hannover

(Z. Naturforsch. **29b**, 123-124 [1974]; eingegangen am 2. Juli/8. August 1973)

Complex, cobalt, trithiocarbonates

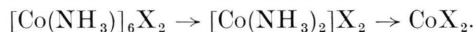
Läßt man bei Raumtemperatur unter Sauerstoffausschluß CS_2 über die Gasphase in eine NH_3 -gesättigte wäßrige Lösung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ diffundieren, dann bilden sich im Verlaufe von 24 Stdn. blauschwarze glänzende Rhomboeder und Kristallnadeln. Ihre analytisch gefundene Zusammensetzung ist $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{CS}_3$.

Analyse

Ber. Co 27,01 S 44,08 N 19,62,
Gef. Co 27,0 S 43,9 N 19,5.

Das IR-Spektrum dieser Verbindung stimmt mit früher gemachten Angaben¹ für die Verbindung $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6\text{C}_2\text{S}_7$ überein. Deshalb ist zu vermuten, daß die dort angegebene Zusammensetzung hinsichtlich des Schwefelgehaltes zu korrigieren ist.

Ein tensimetrischer Abbau sowie thermogravimetrische Analysen zeigen, daß $\frac{2}{3}$ des NH_3 -Gehaltes im Temperaturbereich bis 48 °C abgegeben werden. Der Rest an NH_3 wird zusammen mit dem CS_2 aus dem Trithiocarbonat beim Erwärmen auf Temperaturen > 80 °C abgegeben. Zurück bleibt nur CoS. Die Zersetzungsenthalpie beträgt für die erste Stufe 14,7 Kcal/Mol NH_3 , für die zweite Stufe 18,1 Kcal/Mol NH_3 . Diese Werte stimmen gut überein mit den entsprechenden Werten für die thermische Zersetzung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$ (X = Cl, Br), die ebenfalls in zwei Stufen verläuft²:



Damit erhielten wir den ersten Hinweis dafür, daß unsere Verbindungen den Kationkomplex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ enthält. Dieser Hinweis wurde erhärtet durch den Vergleich des IR-Spektrums von $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{CS}_3$ mit demjenigen von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$. Das Spektrum des sechsfach koordinierten Kations tritt bei unserer Verbindung ebenfalls auf.

Beim Eintropfen einer CoCl_2 -Lösung in eine Na_2CS_3 -Lösung bis zum Molverhältnis 1 : 2 unter Sauerstoffausschluß entsteht eine dunkel olivgrüne Lösung. Gibt man diese über einen geeigneten Anionenaustauscher (z. B. Ionenaustauscher III, Merck), dann ist die durchtropfende Lösung wasser-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. SEIDEL, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, D-3000 Hannover 1, Callinstr. 46, Eingang 5.

klar und frei von Co^{2+} und CS_3^{2-} . Beide werden als $[\text{Co}(\text{CS}_3)_2]^{2-}$ -Anionkomplex im Austauschergelbunden. Durch Umsetzen der $[\text{Co}(\text{CS}_3)_2]^-$ -haltigen Lösung mit gelöstem (As Ph₄) Cl (Ph = Phenyl) läßt sich der Komplex als (As Ph₄)₂ $[\text{Co}(\text{CS}_3)_2]$ in Form eines olivgrünen Pulvers erhalten.

Analyse

Ber. Co 5,66 S 18,46,
Gef. Co 5,7 S 18,5.

Das IR-Spektrum des Anions dieser Verbindung findet sich ebenfalls in demjenigen von $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{CS}_3$ wieder. Damit konnten wir den Beweis erbringen, daß unsere Substanz als Doppelkomplex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CS}_3)_2]$ vorliegt. Über eine entsprechende Verbindung des Nickels haben wir kürzlich schon berichtet³.

Durch Reaktion von $[\text{Co en}_3]\text{Cl}_2$ mit Na_2CS_3 in wäßriger Lösung entsteht die Verbindung $[\text{Co en}_3]\text{CS}_3$ als hellgrünes Kristallmehl.

Analyse

Ber. Co 16,96 S 27,69 N 24,19,
Gef. Co 16,9 S 27,4 N 24,1.

Auch diese Substanz stimmt nach IR-spektroskopischen Untersuchungen in ihrem Aufbau völlig mit den analogen Verbindungen des Nickels³ sowie des Zinks und Cadmiums⁴ überein. Die Darstellung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{CS}_3$ durch Reaktionen in wäßriger Lösung war bisher nicht möglich. Damit liegen auch hier ähnliche Erfahrungen wie bei den Nickelverbindungen vor. Die Stabilitätskonstante des $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Komplexes⁵ liegt bei 10^4 , diejenige des $[\text{Co}(\text{CS}_3)_2]^-$ -Komplexes⁶ liegt bei 10^8 , so daß in Gegenwart von CS_3^{2-} die Bildung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CS}_3)_2]$ gegenüber $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{CS}_3$ stark begünstigt ist. Der $[\text{Co en}_3]^{2+}$ -Komplex mit einer Stabilitätskonstante von etwa 10^{14} wird hingegen durch CS_3^{2-} nicht angegriffen.

Die Verbindung $[\text{Co en}_3][\text{Co}(\text{CS}_3)_2]$ entsteht aus dem NH_3 -haltigen Doppelkomplex durch dreistündiges Behandeln mit einer 10proz. en-Lösung unter Sauerstoffausschluß bei 80 °C als fast schwarzes Kristallpulver.

Analyse

Ber. Co 22,91 S 37,39 N 16,33,
Gef. Co 22,7 S 37,1 N 16,2.

Der Nachweis für das Nebeneinandervorliegen eines Kation- und eines Anionkomplexes wurde IR-spektroskopisch durch Vergleich mit $[\text{Co en}_3]\text{Cl}_2$ und (As Ph₄)₂ $[\text{Co}(\text{CS}_3)_2]$ geführt. Sehr langes Behandeln mit en führt zu en-reicheren Produkten, die, wie aufgrund der Komplexstabilitäten zu erwarten, bereits $[\text{Co en}_3]\text{CS}_3$ enthalten.

Wir danken dem Fonds der chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung unserer Untersuchungen.

- ¹ A. MÜLLER u. B. KREBS, Z. anorg. allg. Chem. **345**, 165 [1966].
² W. BILTZ u. G. F. HÜTTIG, Z. anorg. allg. Chem. **109**, 111 [1919].
³ G. DE BOER u. H. SEIDEL, Z. Naturforsch. **27b**, 1105 [1972].

- ⁴ E. EHRHARDT, H. SEIDEL u. H.-A. WOLF, Z. Naturforsch. **27b**, 1104 [1972].
⁵ J. BJERRUM, Metal Ammine Formation in Aqueous Solution, Verlag Haase and Son, Copenhagen 1957.
⁶ A. BANKOWSKI u. A. JEVINS, Ber. Akad. Wiss. Lett. SSR **3**, 123 [1957].

Zur Struktur des Monohydrates der Trifluormethansulfonsäure

The Crystal Structure of the Trifluoromethanesulfonic Acid Monohydrate

B. GÄNSWEIN und G. BRAUER

Lehrstuhl I für Anorganische Chemie der Universität Freiburg

(Z. Naturforsch. **29b**, 124 [1974]; eingegangen am 24. September 1973)

Trifluoromethanesulfonic acid hydrate, crystal structure

Wie früher¹ mitgeteilt wurde, haben wir die Röntgenstrukturanalyse von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$ begonnen, weil wir eine Konstitution als Hydroxoniumsalz $\text{H}_3\text{O}^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ erwarteten (Schmp. 30 °C). Eine Vorankündigung in Acta crystallogr.² be-

sagt, daß die Kristallstruktur dieser Verbindung inzwischen unabhängig auch von J. BROCK SPENCER und Jan-Olof LUNDGREN untersucht und gelöst wurde.

Wir fanden folgende Daten: Bei 0 °C kristallisiert die Substanz in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14, 2nd setting, Intern. Tab. X-Ray Cryst.) mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle der Abmessungen: $a = 5,88 \pm 0,02$, $b = 9,98 \pm 0,02$, $c = 9,59 \pm 0,02$ Å, $\beta = 98^\circ 42'$, $V = 555,7$ Å³; (Dichte $d_r = 2,00$ g/ml).

- ¹ F. A. SCHRÖDER, B. GÄNSWEIN u. G. BRAUER, Z. anorg. allg. Chem. **391**, 295–301 [1972].
² Acta Crystallogr. [Copenhagen] **B6**, June 1973, Forthcoming Articles No. 312.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. BRAUER, Lehrstuhl I für Anorganische Chemie der Universität Freiburg, D-7800 Freiburg/Br., Albertstr. 21.

Über Oxidfluoride $\text{A}_{12}\text{M}^{\text{IV}}\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_8\text{T}_{18}$ mit Uran, Molybdän und Wolfram

On Oxidfluorides $\text{A}_{12}\text{M}^{\text{IV}}\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_8\text{F}_{18}$ with Uranium, Molybdenum, and Tungsten

J. FLECKENSTEIN, S. KEMMLER-SACK
und W. RÜDORFF

Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Tübingen

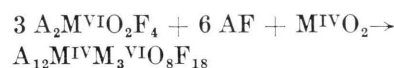
(Z. Naturforsch. **29b**, 124–126 [1974]; eingegangen am 26. Juli 1973)

Alkali-metal(IV)-metal(VI)-oxidfluorides, lattice constants, magnetic measurements

In zwei vorangehenden Mitteilungen^{1,2} berichten wir über Alkali-metall(IV)-metall(VI)oxidfluoride $\text{A}_{12}\text{M}^{\text{IV}}\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_8\text{F}_{18}$ mit $\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$ und $\text{M}^{\text{IV}} = \text{U}, \text{Th}, \text{Ce}, \text{Zr}$ und $\text{M}^{\text{VI}} = \text{U}, \text{Mo}$. Die isomorphen Verbindungen besitzen kubisch flächenzentrierte Gitter mit Zellabmessungen zwischen 9 und 10 Å.

Sonderdruckanforderungen an Dr. J. FLECKENSTEIN, Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie der Universität, D-7400 Tübingen, Auf der Morgenstelle.

Inzwischen wurde eine Reihe weiterer im gleichen Strukturtyp kristallisierenden Verbindungen aufgefunden. Die erste Gruppe (siehe Tab. I) umfaßt Oxidfluoride, die neben U^{IV} bzw. Ce^{IV} sechswertiges Molybdän oder Wolfram enthalten. Sie können durch Umsetzung von



mit $\text{A} = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$; $\text{M}^{\text{IV}} = \text{U}, \text{Ce}$ und $\text{M}^{\text{VI}} = \text{Mo}, \text{W}$ in locker verschlossenen Platinröhrchen unter Argon erhalten werden. Hierbei lagen die Reaktionstemperaturen der Molybdän- bei 700 °C und die der Wolframverbindungen zwischen 760 und 800 °C. Die Reaktionszeiten betragen jeweils 18 Stdn. Die Präparate mit vierwertigem Uran fielen als grüne und die mit Cer als weiße Sinterkörper an. Die Gitterkonstanten und Analysendaten finden sich in Tab. I.

Die zweite Gruppe (siehe Tab. II) umfaßt Verbindungen aus den Systemen $\text{A}_{12}\text{M}^{\text{IV}}\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_8\text{M}_x\text{O}_8\text{F}_{18}$ mit $\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$, $\text{Mn}^{\text{IV}} = \text{U}, \text{Ce}$ und $\text{Mn}^{\text{VI}} = \text{Mo}, \text{W}$. Sie können nach folgender allgemeinen Gleichung dargestellt werden:

