

NOTIZEN

Übergangsmetallchalkogen-Verbindungen
Reflexions-Elektronenspektren von Thallium-(I)-tetrathio- und -tetraselenometallaten der V. Nebengruppe

W. P. F. A. M. OMLOO und F. JELLINEK

Laboratorium voor Anorganische Chemie, Rijksuniversiteit, Groningen (Niederlande)

A. MÜLLER und E. DIEMANN

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen
(Z. Naturforsch. **25 b**, 1302—1303 [1970]; eingeg. am 5. September 1970)

Im Rahmen einer Arbeit über ternäre Chalkogenide von Cr, V, Nb und Ta¹ wurden im Groninger Laboratorium auch die Elektronenspektren der Verbindungen Tl_3MX_4 (M = V, Nb, Ta; X = S, Se) untersucht. Von den tiefgefärbten Salzen konnten keine brauchbaren Transmissionsspektren erhalten werden, wohl aber Reflexionsspektren von MgO - und $MgSO_4$ -Verreibungen. Die Spektren waren nicht sehr gut aufgelöst. In den Spektren der $MgSO_4$ -Verreibungen ließen sich lediglich

die längstwelligen charge-transfer-Banden ν_1 deutlich erkennen, in den Spektren von MgO -Verreibungen wurde noch eine schwache Bande bei höheren Wellenlängen beobachtet. Die Spektren der $MgSO_4$ -Verreibungen wurden in einer früheren Arbeit² abgebildet. Von einer Angabe von Zahlenwerten und einer näheren Diskussion wurde jedoch wegen der mäßigen Auflösung der Spektren abgesehen.

Am Göttinger Institut, an dem man sich u. a. mit präparativen und spektroskopischen Untersuchungen von Thio- und Selenometallaten der Übergangsmetalle befaßt und bereits verschiedentlich über Elektronenspektren berichtet hat^{3—8}, wurde die Untersuchung der Reflexions-Elektronenspektren der Verbindungen Tl_3MX_4 (M = V, Nb, Ta; X = S, Se) an MgO - und $MgSO_4$ -Verreibungen wiederholt. Dabei konnten die früheren Resultate¹ bestätigt werden, so daß deren Veröffentlichung und Diskussion nunmehr angemessen erscheint. Auch die Reflexionsspektren einiger anderer Thalliumthiometallate wurden vermessen, um sie mit den Spektren der entsprechenden freien Thiometallat-Ionen in Lösung vergleichen zu können.

| | Farbe | Lösungs- bzw. Verreibungsmittel | ν_{\max} (in kK) | Lit. |
|---------------|-------------|------------------------------------|---------------------------|------|
| VS_4^{3-} | rotviolett | H_2O bzw. 1 M-NaOH | 18,7 | 2, 7 |
| Tl_3VS_4 | tiefviolett | MgO $MgSO_4$ | (~ 13), ~ 16,0 ~ 17,0 | a |
| Tl_3NbS_4 | rotbraun | MgO $MgSO_4$ | (~ 18), ~ 23,0 ~ 24,0 | a |
| Tl_3TaS_4 | braun | MgO $MgSO_4$ | (~ 20), ~ 24,5 ~ 25,5 | a |
| VSe_4^{3-} | blauviolett | $NH_4HSe-Lsg.$ | 15,6 | 7 |
| Tl_3VSe_4 | schwarz | MgO $MgSO_4$ | (~ 9,5), ~ 12,5 ~ 13,8 | a |
| Tl_3NbSe_4 | tiefviolett | MgO $MgSO_4$ | (~ 15,4), ~ 18,7 19,3 | a |
| Tl_3TaSe_4 | gelb-grün | MgO $MgSO_4$ | (~ 17,2), ~ 20,4 21,2 | a |
| $NbOS_3^{3-}$ | gelb | 10%-($CH_3)_4NOH$ | 25,8 | 9 |
| $MoOS_3^{2-}$ | orange | H_2O | 21,5 | 6 |
| Tl_2MoOS_3 | rot-orange | MgO | ~ 20,8 | a, b |
| WS_4^{2-} | gelb | H_2O | 25,5 | 3 |
| Tl_2WS_4 | gelb | MgO | ~ 24,7 | a, c |

Tab. 1. Reflexions-Elektronenspektren verschiedener Thallium-Chalkogenometallate. a Diese Arbeit. b Zur Darstellung vgl. A. MÜLLER, E. DIEMANN u. U. HEIDBORN, Z. anorg. allg. Chem. **371**, 136 [1969]. c Zur Darstellung vgl. G. GATTOW u. A. FRANKE, Z. anorg. allg. Chem. **352**, 11 [1967].

¹ W. P. F. A. M. OMLOO, Dissertation, Groningen 1969.

² W. P. F. A. M. OMLOO u. F. JELLINEK, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **88**, 1205 [1969].

³ A. MÜLLER, W. RITTNER u. G. NAGARAJAN, Z. physik. Chem. N.F. **54**, 229 [1967].

⁴ A. MÜLLER, B. KREBS, W. RITTNER u. M. STOCKBURGER, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **71**, 182 [1967].

⁵ A. MÜLLER, B. KREBS, O. GLEMSER u. E. DIEMANN, Z. Naturforsch. **22 b**, 1235 [1967].

⁶ E. DIEMANN u. A. MÜLLER, Spectrochim. Acta **26 A**, 215 [1970].

⁷ A. MÜLLER, E. DIEMANN u. A. C. RANADE, Chem. Physics Letters **3**, 467 [1969].

⁸ A. MÜLLER u. E. DIEMANN, Chem. Ber. **102**, 945 [1969].

Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt. Es ergeben sich folgende Gesetzmäßigkeiten:

1. Die längstwellige charge-transfer-Bande ν_1 ist in den Tl-Salzen gegenüber dem freien Ion nach geringerer Energie verschoben.
2. Die Verschiebung ist bei den Ionen mit der Ladung $3\ominus$ größer als bei denen mit der Ladung $2\ominus$.
3. ν_1 wird in den Reihen

$$\begin{aligned} \text{Tl}_3\text{VS}_4 - \text{Tl}_3\text{NbS}_4 - \text{Tl}_3\text{TaS}_4 \\ \text{Tl}_3\text{VSe}_4 - \text{Tl}_3\text{NbSe}_4 - \text{Tl}_3\text{TaSe}_4 \end{aligned}$$
 nach höherer Energie verschoben.
4. Bei entsprechenden Thio- und Selenoverbindungen mit gleichem Zentralatom wie z.B. Tl_3VS_4 und Tl_3VSe_4 beobachtet man eine Rotverschiebung von ν_1 bei der Selen-Verbindung. Die Differenzen $\Delta\nu_1$ (Tab. 2) sind etwa in der gleichen Größenordnung wie bei den freien Ionen.

Während bei den freien Ionen die Zuordnung für ν_1 als gesichert gelten darf (es handelt sich hier um $t_1 \rightarrow 2e$ bzw. charge-transfer-Übergänge $\pi(S, Se) \rightarrow d(M)$), ist dies für die Tl-Salze wegen der Verschiebung von ν_1 nicht sicher. Es gibt hier zwei Möglichkeiten: Entweder handelt es sich auch hier annähernd um $\pi(S, Se) \rightarrow d(M)$ -Übergänge oder nach JØRGENSEN¹⁰ um $\text{Tl}(6s) \rightarrow d(M)$ -charge-transfer-Übergänge. Der oben genannte Punkt 4 spricht wahrscheinlich dafür, daß auch in den Tl-Salzen ν_1 im wesentlichen einem Übergang $\pi(S, Se) \rightarrow d(M)$ entspricht. Die Rotverschiebung von ν_1 bei den Tl-Salzen gegenüber den freien Ionen läßt sich so erklären, daß die letzte besetzte MO keine reine $\pi(S, Se)$ -MO ist, sondern ein Orbital, an dem neben AO's von S bzw. Se auch solche von Tl beteiligt sind^{10a}. Punkt 2 läßt sich dann dadurch erklären, daß die Wechselwirkung des Thalliums mit Anionen der Ladung $3\ominus$ größer ist als mit Anionen der Ladung $2\ominus$.

Die in Tab. 2 aufgeführten Differenzen $\Delta\nu_1$ hängen bei gleichem Zentralatom nur noch im wesentlichen von der Differenz der Ionisierungsspannungen der Liganden ab. Erwartungsgemäß sind die Werte $\Delta\nu_1$ etwa gleich groß und in der gleichen Größenordnung wie die Differenz der Ionisierungsspannungen von Schwefel und Selen $\Delta I_{S-Se} (= 4,8 \text{ kK})$.

Die Deutung der schwachen Banden bei hohen Wellenlängen, die in den Spektren der MgO-Verreibungen

| | $\Delta\nu_1$ (in kK) | Literatur |
|--|-----------------------|------------------|
| $\text{VS}_4^{3\ominus} - \text{VSe}_4^{3\ominus}$ | 3,0 | 7 |
| $\text{Tl}_3\text{VS}_4 - \text{Tl}_3\text{VSe}_4$ | 3,5 ^a , | 3,2 ^b |
| $\text{Tl}_3\text{NbS}_4 - \text{Tl}_3\text{NbSe}_4$ | 4,3 ^a , | 4,7 ^b |
| $\text{Tl}_3\text{TaS}_4 - \text{Tl}_3\text{TaSe}_4$ | 4,1 ^a , | 4,3 ^b |
| $\text{MoS}_4^{2\ominus} - \text{MoSe}_4^{2\ominus}$ | 3,4 | 3, 5 |
| $\text{WS}_4^{2\ominus} - \text{WSe}_4^{2\ominus}$ | 3,8 | 3, 5 |

Tab. 2. Differenzen $\Delta\nu_1$ der längstwälligen erlaubten Übergänge verschiedener Chalkogenometallat-Ionen. ^a Diese Arbeit, MgO-Verreibungen. ^b Diese Arbeit, MgSO_4 -Verreibungen.

von Tl_3MX_4 ($\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) beobachtet wurden – in Tab. 1 in Klammern –, ist nicht ganz klar; eine ähnliche schwache Bande wurde auch in Transmissionsspektren von Lösungen des freien Ions $\text{VS}_4^{3\ominus}$ beobachtet (bei 16,5 kK)². Wahrscheinlich entsprechen diese Banden bahn- bzw. spin-verbotenen Übergängen.

Experimentelles

Die untersuchten Salze wurden in Anlehnung an die Vorschrift von CREVECOEUR¹¹ durch Zusammensintern stöchiometrischer Mengen der Elemente bei 500 °C im Vakuum dargestellt. Ihre Reinheit wurde röntgenographisch geprüft (vgl. ²).

Die Messung der Reflexionsspektren erfolgte mit einem Zeiss-Spektrophotometer PMQ II mit Remissions-Zusätzen RA 2 und RA 3 (Groningen), bzw. mit einem Spektral-Photometer Beckman-DK 2 mit einem Remissionszusatz in $R_{0,45}$ -Anordnung (Göttingen)¹². Als Weiß-Standard und Verdünnungsmittel dienten MgO und MgSO_4 . Die Proben wurden in Achat-Kugelmühlen homogenisiert; sie wurden während der Aufnahmen durch ein Quarz-Plättchen von der Luft abgeschlossen. Trotz aller Sorgfalt gelang es – insbesondere bei den Sulfiden – nicht, sehr gut aufgelöste Spektren zu erhalten; lediglich der längstwellige erlaubte Übergang ν_1 ist hinreichend gut aufgelöst. Die z. B. im Spektrum von Tl_3VS_4 innerhalb des Meßbereiches weiterhin zu erwartenden Absorptionsmaxima konnten nicht beobachtet werden (vgl. hierzu das Lösungsspektrum von $\text{VS}_4^{3\ominus}$ bei l. c. ² und ⁷).

W. P. F. A. M. O. und F. J. danken der Niederländischen Stiftung für Chemische Forschung (SON) für die Unterstützung dieser Arbeit aus Mitteln der Niederländischen Organisation für rein-wissenschaftliche Forschung (ZWO). A. M. und E. D. danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Hilfe.

¹¹ C. CREVECOEUR, Acta Crystallogr. [Copenhagen] **B 17**, 757 [1964].

¹² E. DIEMANN, E. SCHMIDT u. A. MÜLLER, Spectrochim. Acta [Oxford], im Druck.

⁹ A. MÜLLER u. Mitarb., in Vorbereitung.

¹⁰ C. K. JØRGENSEN, Acta chem. scand. **17**, 1034 [1963].

^{10a} Die gleiche Auffassung vertritt auch Prof. C. K. JØRGENSEN (Privatmitteilung an A. M.).