

Isopoly- und Heteropoly-Thioanionen.

Kristall- und Molekülstrukturen von $(\text{PPh}_4)_2[(\text{WS}_4)\text{WS}(\text{WS}_4)]$, $\text{Cs}_2[(\text{WS}_4)\text{WO}(\text{WS}_4)\text{H}_2\text{O}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $(\text{AsPh}_4)_2[(\text{WS}_4)\text{Ni}(\text{WS}_4)]$

Isopoly- und Heteropoly-Thioanionen.

Crystal and Molecular Structures of $(\text{PPh}_4)_2[(\text{WS}_4)\text{WS}(\text{WS}_4)]$, $\text{Cs}_2[(\text{WS}_4)\text{WO}(\text{WS}_4)\text{H}_2\text{O}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ and $(\text{AsPh}_4)_2[(\text{WS}_4)\text{Ni}(\text{WS}_4)]$

Achim Müller, Hartmut Bögge und Erich Krickemeyer

Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld, Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld 1

Gerald Henkel und Bernt Krebs

Anorganisch-chemisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, D-4400 Münster

Z. Naturforsch. **37b**, 1014–1019 (1982); eingegangen am 6. April 1982

Crystal Structure, Isopoly-Thioanions, Heteropoly-Thioanions, Thiometalates, Mixed Valence Compounds

The crystal and molecular structures of $(\text{PPh}_4)_2[(\text{WS}_4)\text{WS}(\text{WS}_4)]$ (**1a**) and $\text{Cs}_2[(\text{WS}_4)\text{WO}(\text{WS}_4)\text{H}_2\text{O}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**2a**), which contain the first reported isopoly-thioanion of a transition metal have been determined:

1a: (P $\bar{1}$, $a = 913.0(1)$, $b = 1060.1(2)$, $c = 1333.9(2)$ pm, $\alpha = 87.11(1)$, $\beta = 85.18(1)$, $\gamma = 83.67(1)^\circ$, $V = 1277.6 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 1$);

2a: (P $2_1/n$, $a = 671.6(2)$, $b = 2018.5(4)$, $c = 714.4(2)$ pm, $\beta = 101.42(2)^\circ$, $V = 949,3 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 2$)

and compared with that of the trimetallic heteropoly-thioanion of

$(\text{AsPh}_4)_2[(\text{WS}_4)\text{Ni}(\text{WS}_4)]$ (**3a**).

3a: (P $\bar{1}$, $a = 1255.2(3)$, $b = 1277.1(3)$, $c = 939.0(2)$ pm, $\alpha = 113.19(2)$, $\beta = 96.28(2)$, $\gamma = 108.72(2)^\circ$, $V = 1261.5 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 1$).

Though there are delocalized orbitals in the isopoly-thioanions they can be regarded as coordination compounds of $\text{W}^{\text{IV}}\text{X}^{2+}$ containing two $\text{W}^{\text{VI}}\text{S}_4^{2-}$ ligands.

Einleitung

Über die Bildung von Polythio-Metallaten ist bisher wenig bekannt [1]. Es gelang uns kürzlich erstmals, Isopoly-Thiowolframate, nämlich $\text{W}_3\text{S}_9^{2-}$ (**1**) [2] und $\text{W}_3\text{OS}_8^{2-}$ (bzw. $[\text{W}_3\text{OS}_8\text{H}_2\text{O}]^{2-}$) (**2**) [3] zu isolieren, die sich, wie hier gezeigt wird, durch Vergleich der geometrischen Daten mit denen von $[(\text{WS}_4)\text{Ni}(\text{WS}_4)]^{2-}$ (**3**), dem ersten Heteropoly-Thioanion [4], als $[(\text{W}^{\text{VI}}\text{S}_4)(\text{W}^{\text{IV}}\text{X})(\text{WS}_4)]^{2-}$ ((**1**): X = S; (**2**): X = O) formulieren lassen. Die Bildung der Isopoly-Wolframate verläuft nach neuartigen Redox-Kondensations-Prozessen, wobei S^{2-} -Liganden W^{VI} reduzieren. In der vorliegenden Arbeit wird über die Kristallstrukturen von $(\text{PPh}_4)_2[(\text{WS}_4)\text{WS}(\text{WS}_4)]$ (**1a**), $\text{Cs}_2[(\text{WS}_4)\text{WO}(\text{WS}_4)\text{H}_2\text{O}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**2a**) und $(\text{AsPh}_4)_2[(\text{WS}_4)\text{Ni}(\text{WS}_4)]$ (**3a**) berichtet.

Experimenteller Teil

Darstellung von (**1a**)

Man erhält **1a** einfach, praktisch sauerstofffrei und in relativ hoher Ausbeute nach folgender Me-

thode: 3.48 g (10 mmol) $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ werden in 50 ml Dimethylformamid unter Rühren 30 min zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlung auf 20 °C wird unter schnellem Rühren langsam eine Lösung von 7,5 g (20 mmol) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Cl}$ in 200 ml absolutem Ethanol zugetropft. Der ausgefallene orangefarbene Niederschlag wird abfiltriert, mit Ethanol (absolut) gewaschen und in 250 ml Acetonitril kurz (unter Rühren) zum Sieden erhitzt. Ein eventuell entstandener Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat 16–24 h bei 5 °C stehengelassen. Die ausgefallenen dunkelroten Kristalle werden abfiltriert, mit wenig eiskaltem Acetonitril, Tetrachlorkohlenstoff sowie Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. (Ausbeute: 1,5 g; Reaktionen unter Ausschluss von O_2 und H_2O).

Es erwies sich bisher [1] als nicht einfach, **1a** vollständig sauerstofffrei in der zentralen W=S-Bindung zu erhalten (ein geringer O-Anteil bewirkt eine schwache $\nu(\text{W}=\text{O})$ -Bande bei ca. 980 cm^{-1} , läßt sich aber analytisch nur schwer nachweisen).

Ber. C 37,96 H 2,65 S 19,00,
Gef. C 37,8 H 2,6 S 18,7.

Darstellung von (**2a**)

Zu einer Lösung von 0,52 g $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ in 50 ml H_2O werden langsam unter Rühren 20 ml 0,1 N Salzsäure gegeben. Nach 1 h wird mit 0,17 g CsCl in

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Müller.
0340-5087/82/0800-1014/\$ 01.00/0

10 ml H₂O versetzt. Das ausgefallene rote **2a** wird nach 24 h abfiltriert, mit wenig H₂O, Methanol, Schwefelkohlenstoff sowie Diethylether gewaschen und im Vakuum über P₄O₁₀ getrocknet.

Ausbeute: 0,1 g.

Ber. W 48,22 S 22,42,
Gef. W 47,8 S 22,2.

Die Darstellung von (AsPh₄)₂[Ni(WS₄)₂] (**3a**) erfolgte nach Literaturangaben [4].

Strukturanalyse

Die Strukturen von **1a**, **2a** und **3a** wurden aus Einkristall-Diffraktometer-Daten bestimmt (Syn-
tex P2₁, θ -2 θ -Meßanordnung, MoK α -Strahlung, Meßbereich: 1° unterhalb K α_1 bis 1° oberhalb K α_2 in 2 θ , Meßgeschwindigkeit: 3,5–29°/min, 1 Referenzreflex nach jeweils 40 (**1a**), 20 (**2a**) bzw. 50 (**3a**) Reflexen; empirische Absorptionskorrekturen wurden durchgeführt).

1a: P $\bar{1}$, $a = 913,0(1)$, $b = 1060,1(2)$, $c = 1333,9(2)$ pm, $\alpha = 87,11(1)$, $\beta = 85,18(1)$, $\gamma = 83,67(1)^\circ$, $V = 1277,6 \cdot 10^6$ pm³; $Z = 1$; $\rho_{\text{ber}} = 1,97$ g · cm⁻³;

$\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 75,7$ cm⁻¹; Kristalldimensionen: $0,5 \times 0,4 \times 0,25$ mm;

2a: P2₁/n, $a = 671,6(2)$, $b = 2018,5(4)$, $c = 714,4(2)$ pm, $\beta = 101,42(2)^\circ$, $V = 949,3 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 2$; $\rho_{\text{ber}} = 4,00$ g · cm⁻³; $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 238,3$ cm⁻¹; Kristalldimensionen: $0,15 \times 0,11 \times 0,08$ mm;

3a: P $\bar{1}$, $a = 1255,2(3)$, $b = 1277,1(3)$, $c = 939,0(2)$ pm, $\alpha = 113,19(2)$, $\beta = 96,28(2)$, $\gamma = 108,72(2)^\circ$, $V = 1261,5 \cdot 10^6$ pm³; $Z = 1$; $\rho_{\text{ber}} = 1,91$ g · cm⁻³; $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 69,0$ cm⁻¹; Kristalldimensionen: $0,45 \times 0,3 \times 0,2$ mm).

Die Lösung erfolgte durch Schweratommethoden. Die abschließenden Verfeinerungen (ohne H-Atome), alle Atome mit Ausnahme der O- und Phenyl-C-Atome anisotrop) konvergierten zu *R*-Werten von

$$R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o| = 0,076 \text{ (1a)}, \\ 0,069 \text{ (2a) bzw. } 0,077 \text{ (3a)}$$

für 4577 (**1a**), 1220 (**2a**) bzw. 4921 (**3a**) Reflexe ($4^\circ \leq 2\theta \leq 54^\circ$; $I \geq 1,96\sigma(I)$ bzw. für **2a**: $4^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$). Atomkoordinaten und Temperaturparameter von **1a** bzw. **2a** sind in Tab. I und II zusammengefaßt, Koordinaten von **3a** wurden nicht angegeben, da **3a** isostrukturell zu (PPh₄)₂[(MoS₄)Ni(MoS₄)] (**4**) [5] ist.

Tab. I. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren (\AA^2)^a für (PPh₄)₂[(WS₄)WS(WS₄)] (C: isotrop).

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
W 1	0,0432(1)	0,0178(1)	0,0273(1)	3,79(5)	2,38(4)	2,83(4)	-0,25(3)	0,12(3)	0,04(3)
W 2	0,1914(1)	-0,0066(1)	-0,1851(1)	4,34(3)	3,04(2)	3,28(2)	0,23(2)	0,21(2)	-0,04(2)
S 1	0,1741(5)	-0,1585(3)	-0,0605(2)	6,48(23)	3,09(14)	4,14(14)	1,20(14)	0,93(14)	0,08(11)
S 2	0,0338(4)	0,1561(3)	-0,1275(2)	4,57(18)	2,54(12)	4,32(13)	-0,08(12)	0,35(12)	0,34(10)
S 3	0,4120(6)	0,0457(6)	-0,2086(4)	5,28(25)	9,70(34)	7,16(24)	-0,82(23)	1,50(20)	0,19(23)
S 4	0,1216(6)	-0,0730(4)	-0,3207(3)	9,98(35)	5,13(20)	4,21(16)	-0,14(21)	-0,96(18)	-0,51(14)
S 5	0,1997(11)	0,0844(9)	0,1088(6)	6,57(53)	6,33(47)	6,00(39)	-3,13(40)	-1,18(36)	0,50(34)
P 1	0,4261(4)	0,4598(3)	0,2793(2)	2,90(14)	3,36(13)	3,18(11)	-0,33(11)	-0,18(10)	-0,53(10)
C 1	0,6173(13)	0,4909(10)	0,2784(7)	2,7(2)					
C 2	0,7253(17)	0,3985(14)	0,2430(10)	4,6(3)					
C 3	0,8759(18)	0,4200(14)	0,2436(10)	5,0(3)					
C 4	0,9102(19)	0,5296(15)	0,2788(11)	5,4(3)					
C 5	0,8014(16)	0,6189(13)	0,3143(9)	4,4(3)					
C 6	0,6554(17)	0,6013(13)	0,3143(10)	4,4(3)					
C 7	0,3125(14)	0,5918(11)	0,3295(8)	3,3(2)					
C 8	0,3077(16)	0,7137(13)	0,2797(9)	4,3(3)					
C 9	0,2176(16)	0,8135(13)	0,3214(10)	4,4(3)					
C 10	0,1357(17)	0,7986(14)	0,4131(10)	4,7(3)					
C 11	0,1409(17)	0,6838(13)	0,4629(10)	4,5(3)					
C 12	0,2275(15)	0,5797(12)	0,4230(9)	3,8(2)					
C 13	0,3981(14)	0,3205(11)	0,3568(8)	3,4(2)					
C 14	0,4910(15)	0,2798(12)	0,4342(9)	3,9(2)					
C 15	0,4567(18)	0,1820(14)	0,4983(10)	5,1(3)					
C 16	0,3358(19)	0,1187(16)	0,4904(11)	5,7(3)					
C 17	0,2410(20)	0,1566(17)	0,4168(12)	6,2(4)					
C 18	0,2740(18)	0,2578(15)	0,3500(11)	5,1(3)					
C 19	0,3775(15)	0,4333(12)	0,1559(9)	4,0(2)					
C 20	0,4416(21)	0,3181(17)	0,1115(12)	6,3(4)					
C 21	0,4067(24)	0,2905(20)	0,0160(14)	7,8(5)					
C 22	0,2971(22)	0,3665(18)	-0,0267(13)	6,7(4)					
C 23	0,2263(25)	0,4747(20)	0,0106(15)	7,9(5)					
C 24	0,2770(17)	0,5079(14)	0,1103(10)	4,7(3)					

^a Die anisotropen Temperaturfaktoren sind in der Form

$\exp[-1/4(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^{*}b^{*} + 2B_{13}hla^{*}c^{*} + 2B_{23}klb^{*}c^{*})]$ angegeben.

Tab. II. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren (\AA^2) für $\text{Cs}_2[(\text{WS}_4)\text{WO}(\text{WS}_4)\text{H}_2\text{O}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (O: isotrop).

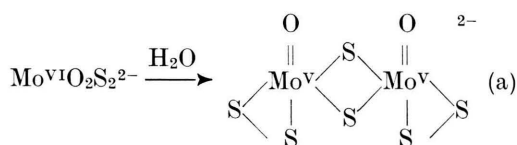
Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Cs	0,1918(3)	0,1486(1)	0,3674(3)	4,33(9)	2,97(11)	3,19(9)	−0,17(8)	−0,21(7)	−0,70(8)
W1	0,4992(4)	−0,0045(2)	−0,0542(3)	1,95(7)	1,58(11)	1,67(12)	−0,11(8)	0,07(11)	−0,02(13)
W2	0,6085(2)	0,1399(1)	−0,0560(2)	2,42(5)	1,49(5)	1,88(5)	−0,17(4)	0,32(3)	0,07(5)
S1	0,2942(10)	0,0958(4)	−0,1153(10)	2,3(3)	1,8(3)	3,1(3)	0,0(3)	0,5(2)	0,2(3)
S2	0,8223(9)	0,0550(4)	0,0383(10)	1,9(3)	2,4(4)	2,9(3)	−0,2(3)	0,2(2)	0,0(3)
S3	0,6763(13)	0,1841(4)	−0,3130(11)	5,1(4)	3,2(4)	2,8(4)	−0,9(4)	0,5(3)	0,2(3)
S4	0,6390(12)	0,2120(4)	0,1712(11)	5,3(4)	2,2(4)	2,3(3)	−0,3(3)	0,3(3)	−0,6(3)
O1	0,519(2)	−0,026(1)	−0,276(2)	2,2(3)					
O2	0,841(4)	0,036(2)	0,544(4)	7,1(7)					

^a Die anisotropen Temperaturfaktoren sind wie in Tab. I angegeben.

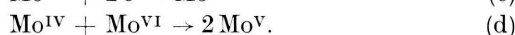
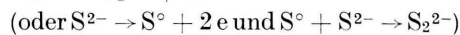
Ergebnisse und Diskussion

Zur Bildung

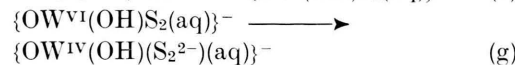
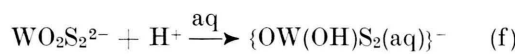
Beim Ansäuern von Lösungen, die WS_4^{2-} -Ionen enthalten, treten neben Kondensationsprozessen auch intramolekulare Redoxprozesse auf, da in den Reaktionsprodukten **1** und **2** die mittlere Oxidationsstufe von Wolfram $5^{1/3}$ beträgt. Zum Verständnis dieser neuartigen intramolekularen Redoxprozesse sei folgendes bemerkt: Das Thiometallat-Ion $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ ist in H_2O z.B. nur bei pH-Werten > 7 stabil und „zersetzt sich schon“ im neutralen Bereich entsprechend [6]:



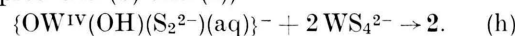
(gekoppelter Redox-Kondensationsprozeß)
und zwar wahrscheinlich unter Beteiligung der folgenden Teilprozesse



Beim Ansäuern einer wäßrigen Lösung von WS_4^{2-} erhält man **1** [3] (d.h. der Kondensationsprozeß erfolgt hier erst bei höheren H^+ -Konzentrationen). Diese Reaktion erfolgt möglicherweise ähnlich und zwar entsprechend:



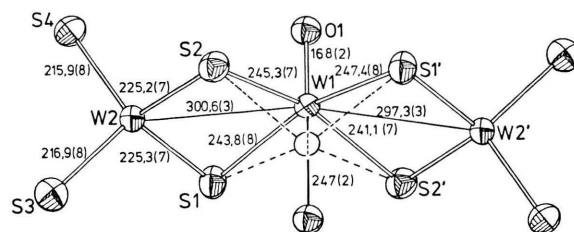
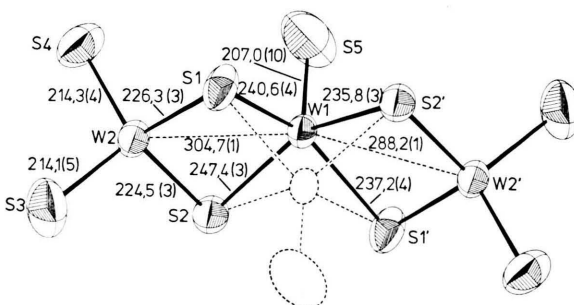
(entsprechend (b) und (c))

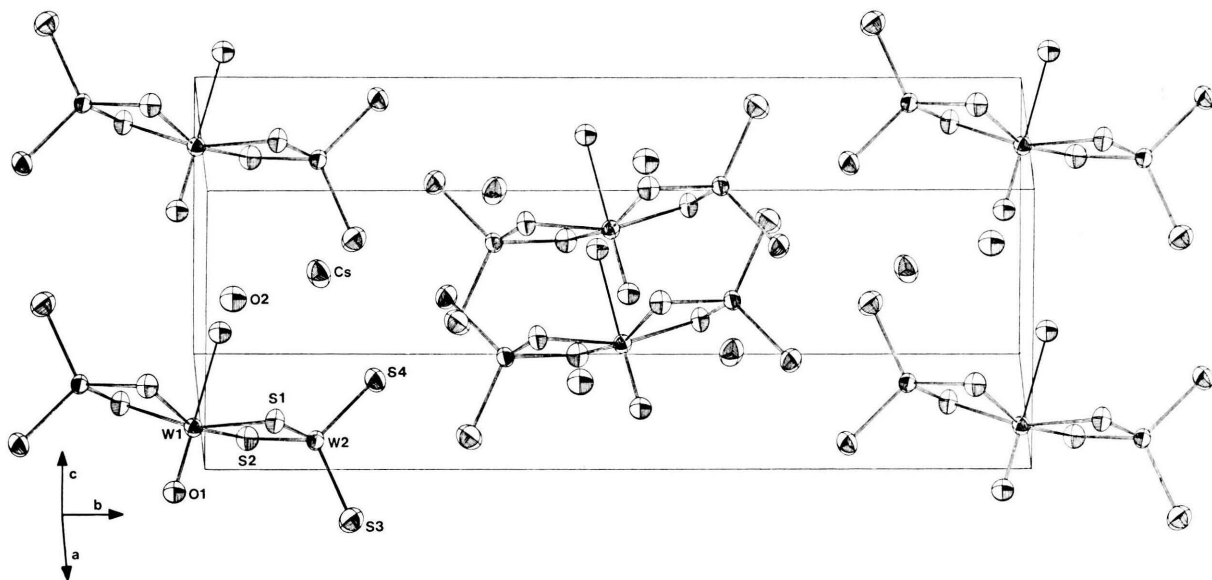


Der intramolekulare Redoxprozeß (g) wird durch Protonierung (f), die am O-Atom erfolgen sollte, erleichtert (vgl. unten). Der Ablauf von Redox-Kondensationsprozessen in organischen Lösungsmitteln, wie bei der Darstellung von **1**, ist schwieriger zu verstehen. Der intramolekulare Redoxprozeß innerhalb von $\text{W}=\text{S}$ -Gruppen wird hier wahrscheinlich durch Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel erleichtert (wodurch, wie durch Protonierung Elektronendichte aus der $\text{W}=\text{S}$ -Bindung abgezogen und damit die oxidierende Wirkung des W vergrößert wird).

Zur Struktur

Die Strukturen und geometrischen Daten von **1** und **2** bzw. **2a** gehen aus Abb. 1, 2 und 3 sowie

Abb. 1. Struktur von **1** in Kristallen von **1a**.Abb. 2. Struktur von **2** in Kristallen von **2a**.

Abb. 3. Elementarzelle von **2a**.

Tab. III–V hervor. Die zentralen W=S- bzw. (H₂O)W=O-Einheiten sind zu jeweils 50%, wie in Abb. 1 und 2 angedeutet, fehlgeordnet, wobei die

Tab. III. Kurze interatomare O...O-Abstände (pm) und Winkel (°) der O–H...O-Wasserstoff-Brücken-Bindungen in Cs₂[(WS₄)WO(WS₄)H₂O] · 2 H₂O.

O 2...O 1 ^a	277(3)	W–O 1 ^a ...O 2	118(1)
O 2...O 1 ^b	300(3)	W ^a –O 1 ^a ...O 2	117(1)
O 2...O 2 ^c	275(4)	O 1 ^a ...O 2...O 2 ^c	115(1)

Symmetrietransformationen:

- ^a 1 – *x*, – *y*, – *z*,
^b *x*, *y*, 1 + *z*,
^c 2 – *x*, – *y*, 1 – *z*.

Tab. IV. Bindungswinkel (°) im [(WS₄)WS(WS₄)]^{2–}-Anion mit Standardabweichungen.

W 2...W 1...W 2 ^a	156,5(1)	S 1–W 2–S 2	103,4(1)
S 1–W 1–S 1 ^a	150,4(1)	S 1–W 2–S 3	111,1(2)
S 1–W 1–S 2	92,9(1)	S 1–W 2–S 4	109,6(2)
S 1–W 1–S 2 ^a	78,5(1)	S 2–W 2–S 3	111,0(2)
S 1–W 1–S 5	104,7(3)	S 2–W 2–S 4	110,8(2)
S 1 ^a –W 1–S 2	76,9(1)	S 3–W 2–S 4	110,9(2)
S 1 ^a –W 1–S 2 ^a	96,8(1)	W 1–S 1–W 2	82,4(1)
S 1 ^a –W 1–S 5	104,7(3)	W 1–S 2–W 2	80,3(1)
S 2–W 1–S 2 ^a	150,9(1)	W 1–S 1 ^a –W 2 ^a	86,9(1)
S 2–W 1–S 5	105,4(3)	W 1–S 2 ^a –W 2 ^a	77,5(1)
S 2 ^a –W 1–S 5	103,7(3)		

Symmetrietransformation:

- ^a – *x*, – *y*, – *z*.

Tab. V. Bindungswinkel (°) im [(WS₄)WO(WS₄)H₂O]^{2–}-Anion mit Standardabweichungen.

W 2–W 1–W 2 ^a	164,8(1)	S 1–W 2–S 2	105,9(3)
S 1–W 1–S 2	94,6(3)	S 1–W 2–S 3	110,4(3)
S 1–W 1–S 1 ^a	161,4(3)	S 1–W 2–S 4	110,7(3)
S 1–W 1–S 2 ^a	83,1(3)	S 2–W 2–S 3	109,7(3)
S 1–W 1–O 1	101,3(6)	S 2–W 2–S 4	109,2(3)
S 1–W 1–O 1 ^a	80,2(4)	S 3–W 2–S 4	110,8(3)
S 1 ^a –W 1–S 2	81,5(2)	W 1–S 1–W 2	79,6(2)
S 1 ^a –W 1–S 2 ^a	94,7(3)	W 1–S 2–W 2	79,3(2)
S 1 ^a –W 1–O 1	97,2(6)	W 1–S 1 ^a –W 2 ^a	77,8(2)
S 1 ^a –W 1–O 1 ^a	81,3(4)	W 1–S 2 ^a –W 2 ^a	79,2(2)
S 2–W 1–S 2 ^a	161,3(3)		
S 2–W 1–O 1	98,8(6)		
S 2–W 1–O 1 ^a	80,1(4)		
S 2 ^a –W 1–O 1	99,9(6)		
S 2 ^a –W 1–O 1 ^a	81,2(4)		
O 1–W 1–O 1 ^a	178,2(7)		

Symmetrietransformation:

- ^a 1 – *x*, – *y*, – *z*.

Mittelpunkte der W–W-Vektoren auf einem Symmetriezentrum liegen (W...W_{virtuell} = 121,9(1) für **1** bzw. 79,3(3) pm für **2**).

Die Geometrie der zentralen Einheit von **2** führt zu einer nahezu perfekten Koinzidenz der zwei Sätze partiell besetzter Sauerstoff-Lagen im Kristall. Daraus ergibt sich, daß das zentrale Koordinationspolyeder in bezug auf seine Anordnung scheinbar nicht von der Fehlordnung beeinflusst wird (wenn man die H-Atome unberücksichtigt läßt). Die Diskussion der Auswirkung der koordinierten H₂O-Moleküle

auf die Kristallstruktur von **2a** (Ellipsoid-Plot der Elementarzelle in Abb. 3) sei im folgenden vorangestellt.

Die Anordnung der Sauerstoffatome läßt auf das Vorliegen mittelstarker intermolekularer O—H...O-Wasserstoffbrücken in der Struktur schließen. Die interatomaren O...O-Abstände (< 330 pm) sind in Tab. III zusammen mit den für Wasserstoffbrücken charakteristischen Winkeln angegeben.

Unter der Annahme, daß die kurzen O...O-Abstände von 275(4) und 277(3) pm zwischen den symmetrieverknüpften Atomen O2 und O2^c bzw. zwischen den Atomen O2 und O1^a Wasserstoffbrückenbindungskontakte sind, werden die Anionen (2) über O2 durch O—H...O-Wasserstoffbrücken zu Ketten entlang [101] verknüpft.

Diese Deutung wird gestützt durch die Winkel innerhalb des verbrückenden Strukturelementes O1^a...O2...O2^b...O1^c: Die beobachteten Werte (W—O1^a...O2: 118(1)°, W_a—O1^a...O2: 117(1)°, O1^a...O2...O2^c: 115(1)°) stimmen gut mit den für lineare O—H...O-Brücken zu erwartenden Werten überein.

Die Cäsium-Kationen sind von acht Schwefel-Atomen im Abstandsbereich von 361(1) bis 392(1) pm und von einem Sauerstoff-Atom im Abstand von 368(2) pm umgeben.

Die äußeren W-Atome in **1** und **2** sind von 4 S tetraedisch umgeben, während das zentrale W-Atom in **1** tetragonal-pyramidal und in **2** stark verzerrt-oktaedrisch koordiniert ist. Die Summe der 4 S—W—S-Basis-Winkel am zentralen W-Atom ist in **2** wegen des koordinierten H₂O-Liganden größer als in **1**. Ein Vergleich der geometrischen Daten mit

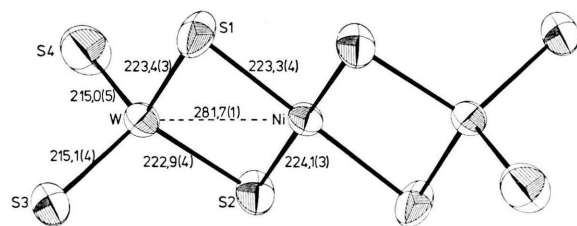


Abb. 4. Struktur von **3** in Kristallen von **3a**.

Tab. VI. Bindungswinkel (°) im [(WS₄)Ni(WS₄)]²⁻-Anion mit Standardabweichungen.

S 1—W—S 2	101,5(1)	S 1—Ni—S 2	101,2(1)
S 1—W—S 3	111,0(2)	S 1—Ni—S 2 ^a	78,8(1)
S 1—W—S 4	112,1(2)		
S 2—W—S 3	110,2(2)	W—S 1—Ni	78,2(1)
S 2—W—S 4	112,1(2)	W—S 2—Ni	78,1(1)
S 3—W—S 4	109,7(2)		

Symmetrietransformation:

^a —x, —y, —z.

denen von **3** (vgl. Abb. 4 sowie Tab. VI) ergibt, daß **1** und **2** *formal* als dreikernige Spezies beschrieben werden können, in denen zwei W^{VI}S₄²⁻-Liganden jeweils zweizählig an eine W^{IV}—X²⁺-Gruppe koordiniert sind (jedoch asymmetrisch). Die Bindungsabstände der terminalen WS₄-Gruppen in **1**, **2** und **3** (typischer Komplex mit 2 Liganden) sind vergleichbar und etwa so lang wie in WS₄²⁻. Dagegen sind die 4 zentralen W^{IV}—S-Abstände deutlich größer und entsprechen denen, die für Metall-Liganden-Abstände in Thiovolframato-Komplexen zu erwarten sind [1].

Der berechnete zentrale W=S-Abstand in **1** ist innerhalb der Fehlerbreite mit dem in der isostrukturellen Spezies Mo₃S₉²⁻ (mit ähnlicher Fehlordnung im Kristall, der keine Spuren von Sauerstoff enthält [7]; vgl. Experimenteller Teil) vergleichbar. Die Anwesenheit von Sauerstoff in **1a** bzw. etwas statistisch verteiltes **2** im Gitter von **1a** bewirkt einen scheinbar kleineren W=S-Abstand sowie vergrößerte B_{ii}-Werte für Schwefel. Das höhere homologe Isopoly-Wolframat W₄S₁₂²⁻ konnte kürzlich ebenfalls isoliert werden [8] (allerdings nicht O-frei).

Detaillierte Angaben zur Wechselwirkung von W^{IV} mit W^{VI} werden an anderer Stelle mitgeteilt (MO-Rechnungen, magnetische Messungen, Resonanz-Raman-Effekt [9–11]).

Wir danken Dr. E. Königer-Ahlborn, Dr. J. Preut, Dr. N. Mohan, Dr. A. Neumann und M. Dartmann für ihre Mithilfe sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Minister für Wissenschaft und Forschung (NRW) für finanzielle Unterstützung.

- [1] a) A. Müller, E. Diemann, R. Jostes und H. Bögge, *Angew. Chem.* **93**, 957 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20**, 934 (1981);
b) A. Müller und E. Diemann, in A. Müller und E. Diemann (Herausg.): *Transition Metal Chemistry-Current Problems of General, Biological and*

Catalytical Relevance, Verlag Chemie, Weinheim 1981, S. 221.

- [2] E. Königer-Ahlborn und A. Müller, *Angew. Chem.* **87**, 598 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 573 (1975).

- [3] A. Müller, R. G. Bhattacharyya, E. Königer-

- Ahlborn, R. C. Sharma, W. Rittner, A. Neumann, G. Henkel und B. Krebs, *Inorg. Chim. Acta* **37**, L 493 (1979).
- [4] A. Müller und E. Diemann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 65; A. Müller, E. Diemann und H. H. Heinsen, *Chem. Ber.* **104**, 975 (1971).
- [5] I. Søjtofte, *Acta Chem. Scand.* **A 30**, 157 (1976).
- [6] W. Rittner, A. Müller, A. Neumann, W. Bätger und R. C. Sharma, *Angew. Chem.* **91**, 565 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 530 (1979); A. Müller, W. Rittner, A. Neumann und R. C. Sharma, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **472**, 69 (1981).
- [7] E. I. Stiegel, Privatmitteilung.
- [8] F. Sécheresse, J. Lefebvre, J. C. Daran und Y. Jeannin, *Inorg. Chim. Acta* **45**, L 45 (1980); A. Müller und H. G. Tölle, unveröffentlicht.
- [9] A. Müller und R. Jostes, unveröffentlicht.
- [10] Eine Erklärung für die asymmetrische „Koordination der WS_4^{2-} -Liganden“ konnte bisher nicht gefunden werden.
- [11] K. Hahnwald *et al.*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **478**, 215 (1981) haben ebenfalls über die Struktur eines Salzes mit dem $W_3OS_8^{2-}$ -Anion berichtet. Die dort gemachten Angaben (wie z.B. die Variation der Bindungsabstände und das Auftreten einer $\nu(WO)$ -Bande bei 800 cm^{-1}) legen nahe, daß die Autoren ein verunreinigtes Produkt untersucht haben.