

Über komplexe Trithiocarbonate des Zinks

Complex Trithiocarbonates of Zinc

HARTMUT EHRHARDT, HINRICH SEIDEL
und HANS-ARMIN WOLF

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität
Hannover

(Z. Naturforsch. 27 b, 1104 [1972]; eingegangen am 13. Juli 1972)

Complex zinc, trithiocarbonates, metal coordination

Im Rahmen unserer Untersuchungen über komplexe Trithiocarbonate stellten wir die Verbindung $[\text{Zn en}_3]\text{CS}_3$ durch Reaktion einer wäßrigen $[\text{Zn en}_3]\text{Cl}_2$ -Lösung mit einer wäßrigen BaCS_3 -Lösung in Form rosafarbener Kristallnadeln dar. Der Vergleich ihres IR-Spektrums (4000 cm^{-1} bis 200 cm^{-1}) mit dem des $[\text{Zn en}_3]\text{Cl}_2$ ¹ ergibt, daß in der neuen Verbindung ebenfalls $[\text{Zn en}_3]^{2+}$ -Baugruppen vorliegen. Zusätzlich erscheinen die Absorptionsbanden des allerdings in seiner Symmetrie erniedrigten CS_3^{2-} -Anions.

Durch längeres Behandeln mit kaltem Wasser läßt sich die Substanz in die äthylendiaminärmere, zitronengelbe Verbindung Zn en CS_3 umwandeln. Die stöchiometrische Zusammensetzung beider Substanzen wie auch die der noch im folgenden erwähnten weiteren Verbindungen ist analytisch gesichert. Für den Aufbau dieser Verbindung sahen wir zwei Möglichkeiten. Es konnte ein Zweikernkomplex der Formel $[\text{Zn en}_2][\text{Zn}(\text{CS}_3)_2]$ oder ein Einkernkomplex der Formel $[\text{Zn en CS}_3]$ mit verzerrt tetraedrischer Umgebung des Zinks durch en und CS_3^{2-} vorliegen, wobei das Anion wie das Äthylendiamin als zweizähniger Ligand eingebaut ist. Die Entscheidung für den Einkernkomplex wurde durch Vergleich mit dem IR-Spektrum des

$[\text{Zn en Cl}_2]$ ¹ getroffen. Zu diesem Zweck wurden die Substanzen im Zweistrahlbetrieb des Spektralphotometers (Beckman IR-12) im Proben- und im Referenzkanal gegeneinander geschaltet. Hierbei blieben lediglich die der in ihrer Symmetrie erniedrigten CS_3 -Gruppe zuzuordnenden Banden nach ihrer Lage und Form erhalten. Daraus schließen wir, daß die CS_3 -Baugruppe mit zwei S-Atomen die Positionen der beiden Cl-Atome in dem $[\text{Zn en Cl}_2]$ einnimmt. Eine weitere Stütze dieser Annahme folgt aus den Untersuchungen des schon vor längerer Zeit erstmals dargestellten $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$ ². Wir erhielten die ammoniakhaltige Verbindung durch Diffusion von CS_2 über die Gasphase in eine stark ammoniakhaltige ZnSO_4 -Lösung in Form orangefarbener Kristalle, die langsam NH_3 und CS_2 abgeben. Durch Vergleich mit den IR-Spektren der in ihrer Struktur bekannten Verbindungen $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ ³ und $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ⁴ konnte das Vorliegen eines Zweikernkomplexes der Art $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4][\text{Zn}(\text{CS}_3)_2]$ sicher ausgeschlossen werden. Somit liegt auch die ammoniakhaltige Verbindung als Einkernkomplex $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3]$ mit CS_3^{2-} als zweizähnigem Liganden vor, wie es bereits früher zwar vermutet, aber noch nicht sicher nachgewiesen war⁵.

Die Untersuchungen wurden gleichzeitig auf 1.2-Diaminopropan-haltige Komplexe des Zinks ausgedehnt, von denen bisher $[\text{Zn pn}_3]\text{CS}_3$ und $[\text{Zn pn CS}_3]$ durch vergleichbare Untersuchungsergebnisse gesichert werden konnten. Weiterhin wurden inzwischen Komplexe des Typs $[\text{M en}_3]\text{CS}_3$ mit $\text{M} = \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{CO}$ und Ni ⁶ dargestellt, über die demnächst ausführlich berichtet werden soll.

Wir danken der Stiftung Volkswagenwerk für die Förderung unserer Untersuchungen durch Sachmittel.

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

¹ K. KRISHNAN u. R. A. PLANE, *Inorg. Chem.* **5**, 852 [1966].

² K. A. HOFMANN, *Z. anorg. Chem.* **14**, 263 [1897].

³ G. BØDTKER-NAESS u. O. HASSEL, *Avhandl. Norske Vidensk. Akad. Oslo. Mat. Naturv. Kl. No. 4*, 1 [1933].

⁴ C. H. MCGILLAVRY u. J. M. BIJVOET, *Z. Krist.* **94**, 249 [1936].

⁵ B. KREBS u. A. MÜLLER, *Z. Naturforsch.* **20 a**, 1664 [1965].

⁶ G. DE BOER u. H. SEIDEL, *Z. Naturforsch.*, nachstehende Mitt.