Elektronenspektren von $\text{MoO}_2\text{Se}_2^{2-}$ und $\text{WO}_2\text{Se}_2^{2-}$ in wäßriger Lösung

ACHIM MÜLLER und EKKEHARD DIEMANN

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen
(Z. Naturforschg. **23 b**, 1605—1606 [1968]; eingeg. am 26. August 1968)

Wir haben uns in letzter Zeit mit präparativen, röntgenographischen und spektroskopischen Untersuchungen an einfachen Thio- und Selenoanionen der Übergangsmetalle beschäftigt. Besonders interessant ist die Untersuchung und Deutung der Elektronenabsorptionsspektren dieser meist tief gefärbten Spezies.

In dieser Arbeit sollen die Elektronenspektren von $\text{MoO}_2\text{Se}_2^{2-}$ und $\text{WO}_2\text{Se}_2^{2-}$ mitgeteilt werden. Die Absorptionsmaxima gehen aus Tab. 1 hervor. Die Spektren dieser Ionen sind weiterhin in den Abb. 1 und 2 dargestellt. Extinktionskoeffizienten und Oszillatoren-

stärken konnten nicht bestimmt werden, da die untersuchten Spezies zu instabil sind.

	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	Lit.	$\Delta\nu_1$
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	25380	31350	34720		1	} 3380
$\text{MoO}_2\text{Se}_2^{2-}$	22000	28500	32000	40800	—	
$\text{WO}_2\text{S}_2^{2-}$	30580	36630	40980		1	} 3580
$\text{WO}_2\text{Se}_2^{2-}$	28550	34000	38000		—	

Tab. 1. Elektronenspektren (Bandenlagen in cm^{-1}) (spin- und bahnerlaubte Übergänge mit $\log \varepsilon \approx 3-4$).

Die hier untersuchten Ionen haben d^0 -Konfiguration. Der Ersatz zweier O-Atome im Oxoanion MoO_4^{2-} durch zwei Selenatome führt zu einer Erniedrigung der Symmetrie von T_d nach C_{2v} . Dadurch ergeben sich die folgenden Änderungen der Terme in dem für T_d -Symmetrie gültigen Termschema (dieses ist von uns früher angegeben worden¹):

Abb. 1. Elektronenspektrum von $\text{MoO}_2\text{Se}_2^{2-}$ in wäßriger Lösung.

Abb. 2. Elektronenspektrum von $\text{WO}_2\text{Se}_2^{2-}$ in wäßriger Lösung.

¹ A. MÜLLER, B. KREBS, W. RITTNER u. M. STOCKBURGER, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **71**, 182 [1967].

T_d	C_{2v}
a_1	a_1
e	$a_1 + a_2$
t_1	$a_1 + b_1 + b_2$
t_2	$a_1 + b_1 + b_2$

Die Aufspaltung der letzten MO's ergibt sich aus Abb. 3. Für den Grundzustand 1A_1 ergibt sich unter der Voraussetzung, daß nur nd- und $(n+1)p$ -Funktionen des Zentralatoms und 2p- bzw. 4p-Funktionen der Liganden an den Bindungsverhältnissen beteiligt sind: $(1a_1)^2 (2a_1)^2 (1b_1)^2 (1b_2)^2 (3a_1)^2 (1a_2)^2 (4a_1)^2 (2b_1)^2 (2b_2)^2 (2a_2)^2 (3b_1)^2 (3b_2)^2$.

Abb. 3. Aufspaltung der letzten besetzten MO t_1 und der ersten unbesetzten MO $2e$ von tetraedrisch koordinierten Übergangsmetallionen (d^0 -Konfiguration) beim Übergang T_d nach C_{2v} . Die Reihenfolge bei den C_{2v} -Niveaus ist nicht eindeutig.

Die ersten unbesetzten MO's sind dann $3a_2$ und $5a_1$. Die symmetrieadaptierten Basisfunktionen sind unserer früheren Arbeit¹ zu entnehmen. — Die erste Bande im Elektronenspektrum (ν_1) ist wahrscheinlich einem $3b_2 \rightarrow 5a_1$ -Übergang zuzuordnen. Dieser Übergang würde annähernd einem charge-transfer $Se \rightarrow Me$ entsprechen.

Aus den Spektren lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Ein Vergleich der längstwelligsten Bande mit der entsprechenden in $MoO_2S_2^{2-}$ und $WO_2S_2^{2-}$ ergibt eine Verschiebung nach längeren Wellenlängen (Tab. 1), wobei die Differenz $\Delta\nu_1$ etwa gleich der Differenz zwischen den Ionisierungsspannungen von S und Se, nämlich 4900 cm^{-1} , ist. Dies zeigt eindeutig, daß es sich hier annähernd um einen charge-transfer-Übergang handelt ($S \rightarrow Me$ bzw. $Se \rightarrow Me$). Die Intensität der Übergänge ($\log \epsilon \approx 3-4$) ergibt weiterhin, daß in den Ionen stark kovalente Bindungen vorliegen müssen und nach einer Regel von BALLHAUSEN und LIEHR² wahrscheinlich π -Bindungen eine Rolle spielen. Die hier angegebenen Spektren können zum Nachweis dieser Ionen dienen. Die Darstellung von $(NH_4)_2MoO_2Se_2$ erfolgte nach der Vorschrift von MÜLLER, KREBS und DIEMANN³, die Darstellung von $(NH_4)_2WO_2Se_2$ nach LENHER und FRUEHAN⁴. Die Spektren wurden mit einem Gerät der Firma Beckman (Typ DK 2) an wäßrigen Lösungen dieser Salze aufgenommen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. O. GLEMSER für großzügige Unterstützung, sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Mittel.

² C. J. BALLHAUSEN u. A. D. LIEHR, J. molecular Spectroscopy **2**, 342 [1958]; **4**, 190 [1960].

³ A. MÜLLER, B. KREBS u. E. DIEMANN, Angew. Chem. **79**, 1065 [1967].

⁴ V. LENHER u. A. FRUEHAN, J. Amer. chem. Soc. **49**, 3076 [1927].