polyeder (Punktgruppe C_s bzw. C_1) in allen Fällen alle Schwingungen IR-aktiv sind. Entsprechend den isomeren Strukturen (b) und (c) [die strukturellen Unterschiede zwischen (a) und (b) sind nur geringfügig] kann **1** insgesamt in mindestens 2 isomeren Formen (*cis*- und *diagonal*-Stellung von Cl und CO) vorliegen.

Im Gegensatz zu d^2sp^3 -hybridisierten, oktaedrischen Koordinationspolyedern, in denen $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ nur *cis*-, aber keine *trans*-Positionen besetzen kann⁶, kann es nämlich in d^3sp^3 -hybridisierten Koordinationspolyedern *cis*- und *diagonal*-Stellungen einnehmen. Für beide Isomere (b) und (c) ist auf Grund der Molekülasymmetrie des spirocyclischen Systems⁸ und auf Grund der Tatsache, daß das Molybdän exocyclisch drei verschiedene Liganden (π - C_5H_5 , CO, Cl) enthält, zusätzliche optische Isomerie zu erwarten.

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. BEHRENS danken wir sehr herzlich für die großzügige Förderung dieser Arbeit.

⁸ J. ELLERMANN, H. BEHRENS u. H. DOBRZANSKI, Z. Naturforsch. **23b**, 560 [1968].

2T_2 -Grundzustand im Tris(dithioacetylacetonato)eisen(III) und das Auftreten von 6A_1 - 2T_2 -Übergängen in $[Fe^{III}-S_6]$ -Komplexen

E. KÖNIG¹, E. LINDNER² und G. RITTER³

Institute der Universität Erlangen-Nürnberg, 8520 Erlangen
(Z. Naturforsch. **25b**, 757–758 [1970]; eingegangen am 24. April 1970)

Vor einiger Zeit haben KNAUER, HEMMERICH und VAN VOORST⁴ über die erstmalige Darstellung eines Eisen(III)-Komplexes mit dem im freien Zustand nicht bekannten Liganden Dithioacetylaceton (SacSac) berichtet. Diese Verbindung ist im Zusammenhang mit biologischen Systemen von Interesse, in denen FeS_S -Cluster eine Rolle spielen. Auf Grund von ESR-Untersuchungen sollte im $Fe(SacSac)_3$ bei 77 °C eine low-spin d^5 -Verbindung vorliegen. Andererseits geht jedoch aus mehreren Arbeiten^{5,6} hervor, daß ein von sechs S-Atomen oktaedrisch koordiniertes Fe^{III} -Ion sich in unmittelbarer Nähe des Überschneidungspunktes der Grundterme $^6A_1(t_2^3e^2)$ und $^2T_2(t_2^5)$ befinden sollte. So zeigen zahlreiche Tris(*N,N*-dialkyldithiocarbamate) des Eisen(III) in verschieden starkem Ausmaß solche magnetische und spektroskopische Anomalien, wie sie an einem 6A_1 - 2T_2 -Überschneidungspunkt zu erwarten sind^{6,7}. Analoge Verhältnisse konnten an den Thioxanthaten $Fe(S_2CSR)_3$ beobachtet werden⁸. Im Gegensatz dazu wurde kürzlich einleuchtend demonstriert⁷, daß die Xanthate $Fe(S_2COR)_3$ praktisch reine low-spin-, die Dithiophosphate $Fe(S_2P(OR)_2)_3$ demgegenüber reine

high-spin-Verbindungen darstellen. In Anbetracht dieser Verhältnisse ist es von Interesse, die Situation im $Fe(SacSac)_3$ durch Untersuchung des Magnetismus und des Mössbauer-Effektes in einem größeren Temperaturbereich zu klären.

Die Verbindung $Fe(SacSac)_3$ wurde nach den Angaben von KNAUER et al.^{4,9} durch Reduktion einer Lösung des Bis(3,5-dimethyl-1,2-dithiolium)-Tetrachlorferrat(II) $[C_5H_7S_2]_2FeCl_4$ mit $NaBH_4$ hergestellt und durch Umkristallisieren aus Chloroform gereinigt. Analysenergebnisse:

$C_{15}H_{21}S_6Fe$

Ber.	C 40,08	H 4,17	S 42,79	Fe 12,42,
Gef.	C 40,39	H 4,84	S 42,14	Fe 12,63.

Das im folgenden angegebene Infrarotspektrum ($> 600\text{ cm}^{-1}$, fest/KBr, $< 600\text{ cm}^{-1}$, Nujol) ist dem Spektrum von $Co(SacSac)_2$ ^{10,11} weitgehend analog: $\nu(CC)$, 1467 vs; $\delta(CH_3)$, 1440 sh, 1402 w, 1362 m; $\nu(CC)$, 1333 m, 1321 m; $\delta(CH)$, 1294 s; $\nu(C-CH_3)$, 1153 s; $\rho_r(CH_3)$, 1007 m, 998 m; $\pi(CH)$, 850 sh, 838 m; $\nu(CS) + \nu(C-CH_3)$, 737 s; $\nu(CS)$, 696 w; $\nu(C-CH_3) + \text{Ring-Def.}$, 554 m; $\delta(C-CH_3)$, 435 w; $\nu(FeS)$, 366 w, 348 m; $\nu(FeS)$, 279 m. Die Zuordnungen stützen sich auf die Normalkoordinaten-Analyse^{10,11} der Bis(SacSac)-Komplexe. Die Anzahl der $\nu(CS)$ - und $\nu(FeS)$ -Schwingungsfrequenzen stimmt mit der Annahme der Molekülsymmetrie D_3 überein. Es wird eine Aufspaltung der einen $\nu(FeS)$ -Frequenz beobachtet (366 und 348 cm^{-1}), die möglicherweise auf eine Verzerrung des 2T_2 -Grundzustandes unter der Wirkung des statischen Jahn-Teller-Effektes hindeutet.

¹ Institut für Physikalische Chemie II.

² Institut für Anorganische Chemie II.

³ Physikalisches Institut, Abtlg. II.

⁴ K. KNAUER, P. HEMMERICH u. J. W. D. VAN VOORST, Angew. Chem. **79**, 273 [1967]; Angew. Chem. Internat. Ed. **6**, 262 [1967].

⁵ R. L. MARTIN u. A. H. WHITE, Transition Metal Chem. **4**, 113 [1968].

⁶ A. H. EWALD, R. L. MARTIN, I. G. ROSS u. A. H. WHITE, Proc. Roy. Soc. [London], Sr. A **280**, 235 [1964].

⁷ A. H. EWALD, R. L. MARTIN, E. SINN u. A. H. WHITE, Inorg. Chem. **8**, 1837 [1969].

⁸ A. H. EWALD u. E. SINN, Austral. J. Chem. **21**, 927 [1968].

⁹ K. KNAUER, Privatmitteilung.

¹⁰ C. G. BARRACLOUGH, R. L. MARTIN u. I. M. STEWART, Austral. J. Chem. **22**, 891 [1969].

¹¹ O. SIEMANN u. J. FRESCO, Inorg. Chem. **8**, 1846 [1969].

Abb. 1. ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum von $\text{Fe}(\text{SacSac})_3$ bei 77°K . Die Fehlerbalken geben allein den statistischen Fehler an.

Magnetische Suszeptibilitäten wurden im Temperaturbereich zwischen 77° und 295°K nach der Methode von Faraday gemessen. Die beobachtete geringe Feldabhängigkeit kann durch Extrapolation der Werte von χ_g gegen $H = \infty$ korrigiert werden. Demnach beträgt das magnetische Moment bei 295°K $\mu_{\text{eff}} = 2,07 \pm 0,05$ BM und nimmt bis 77°K auf $1,74 \pm 0,05$ BM ab. Die Suszeptibilität folgt im untersuchten Temperaturbereich (77° bis 295°K) dem Curie-Weiss'schen Gesetz $\chi_m = C_m / (T - \Theta)$ mit $\Theta = -49^\circ \pm 5^\circ$. Zum Vergleich sei erwähnt, daß für einen $^2T_{2g}$ -Grundterm Momentwerte zwischen $\sim 2,5$ BM und $1,73$ BM zu erwarten sind¹².

Die Untersuchung des ^{57}Fe -Mössbauer-Effektes wurde mit einem Spektrometer üblicher Bauweise vorgenommen. Abb. 1 zeigt das bei 77°K erhaltene Spektrum. Die bei 298° und 77°K ermittelten Werte der Isomerieverschiebung δ und der Quadrupolaufspaltung

T [$^\circ\text{K}$]	δ^a [mm/sec]	ΔE_Q [mm/sec]
298	$0,21 \pm 0,04$	$1,94 \pm 0,02$
77	$0,31 \pm 0,04$	$2,00 \pm 0,02$

Tab. 1. Werte der Isomerieverschiebung δ und der Quadrupolaufspaltung ΔE_Q aus dem ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum von $\text{Fe}(\text{SacSac})_3$. ^a Die Isomerieverschiebungen sind relativ zum Schwerpunkt des Spektrums eines Absorbers aus natürlichem Eisenmetall bei 293°K angegeben. Eine Bewegung der Quelle in Richtung auf den Absorber entspricht positiven Werten der Geschwindigkeit.

ΔE_Q sind in Tab. 1 angegeben. Diese Werte stimmen gut mit den charakteristischen Daten bekannter low-spin Eisen(III)-Komplexe überein^{13,14}. Die geringe Temperaturabhängigkeit von ΔE_Q zeigt außerdem, daß eine Aufspaltung der t_{2g} -Orbitale ($\gg kT$) anzunehmen ist. Die Aufspaltung kommt vermutlich durch Felder niedrigerer Symmetrie zustande.

Unsere Ergebnisse zeigen demnach, daß beim $\text{Fe}(\text{SacSac})_3$ zwischen 77° und 295°K ein reiner low-spin(2T_2)-Grundzustand vorliegt. Das Auftreten von $^6A_1 - ^2T_2$ -Gleichgewichten bei $[\text{Fe}^{\text{III}} - \text{S}_6]$ -Komplexen hängt offensichtlich kritisch von der mittleren Feldstärke des Ligandenfeldes am Ort des zentralen Fe^{III} -Ions ab. Auf Grund der bisherigen Untersuchungen lassen sich die S_2 -Liganden in der Reihenfolge $\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2 < \text{S}_2\text{CNR}_2 < \text{S}_2\text{CSR} < \text{S}_2\text{COR} \ll \text{SacSac}$ nach steigenden Dq -Werten anordnen ($R = \text{Alkyl}$). Das Verhalten der $[\text{Fe}^{\text{III}} - \text{S}_6]$ -Komplexe unterscheidet sich demnach auffallend von dem der $[\text{Fe}^{\text{II}} - \text{N}_6]$ -Komplexe, bei denen $^5T_2 - ^1A_1$ -Übergänge in zahlreichen Fällen beobachtet werden können¹⁵⁻¹⁷.

Einer der Autoren (E.K.) dankt Dr. K. KNAUER sowie Prof. P. HEMMERICH, Konstanz, für Diskussionen und die Überlassung der Präparationsvorschrift. Diese Arbeit wurde aus Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Anm. b. d. Korr.: Nach Abschluß unserer Arbeit haben BECKETT et al.¹⁸ über Untersuchungen des Magnetismus und des Mössbauer-Effektes am Tris(dithioacetylacetonato)-eisen(III) berichtet. Die Ergebnisse dieser Autoren stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den von uns mitgeteilten Resultaten hinreichend gut überein.

¹² B. N. FIGGIS, Trans. Faraday Soc. **57**, 198 [1961].

¹³ R. R. BERRETT, B. W. FITZSIMMONS u. A. A. OWUSU, J. Chem. Soc. **1968**, 1575.

¹⁴ M. COX, J. DAKEN, B. W. FITZSIMMONS, A. W. SMITH, L. F. LARKWORTHY u. K. A. ROGERS, Chem. Commun. **1970**, 105.

¹⁵ E. KÖNIG u. K. MADEJA, Inorg. Chem. **6**, 48 [1967]; ibid. **7**, 2677 [1968].

¹⁶ E. KÖNIG, K. MADEJA u. K. WATSON, J. Amer. chem. Soc. **90**, 1146 [1968].

¹⁷ E. KÖNIG u. S. KREMER, Theoret. chim. Acta, im Druck.

¹⁸ R. BECKETT, G. A. HEATH, B. F. HOSKINS, B. P. KELLY, R. L. MARTIN, I. A. G. ROSS u. P. L. WEICKHARDT, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **6**, 257 [1970].