

Metall-Metall-Bindungen bei niederen Halogeniden, Oxyden und Oxydhalogeniden schwerer Übergangsmetalle

Thermochemische und strukturelle Prinzipien [1]

VON PROF. DR. HARALD SCHÄFER UND PRIV.-DOZ. DR. H. G. SCHNERING

ANORGANISCH-CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT MÜNSTER/WESTF.

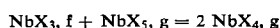
Präparative, thermochemische und strukturelle Studien lassen bei den niederen Halogeniden des Niobs und Tantals Eigentümlichkeiten im Hinblick auf Stöchiometrie, Homogenitätsgebiete und Bindungsverhältnisse erkennen. Das Beobachtungsmaterial erlaubt jetzt den Entwurf einer Gesamtschau. Hierbei werden auch niedere Oxyde und Oxydhalogenide sowie Verbindungen von Nachbar-elementen berücksichtigt.

I. Welche Halogenide des Niobs und Tantals sind bekannt?

Zur Darstellung niederer Niob- und Tantalhalogenide sind verschiedene Methoden verwendet worden, insbesondere

die Umsetzung der Metalle mit Halogenwasserstoff, die Reduktion der Pentahalogenide mit Wasserstoff, die Reduktion der Pentahalogenide mit Metallen (Al, Nb, Ta).

Der zuletzt genannte Vorgang kann bei Erhitzung im Temperaturgefälle mit dem chemischen Transport des niederen Halogenids verbunden werden. Dieses wird dabei wegen der Reversibilität, z. B. der endothermen Reaktion



in der heißen Zone des Reaktionsrohres verbraucht und an weniger heißen Stellen in reiner Form abgeschieden. Auf diese Weise werden meistens Kristalle gewonnen, was für anschließende Strukturuntersuchungen wesentlich ist. Auch führt der chemische Transport in der Regel zur Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Gasphase und Bodenkörper. Dies gestattet thermodynamische Aussagen und ermöglicht den Nachweis und die Untersuchung von Homogenitätsgebieten.

[1] Mitteilung XXXVIII zum Thema „Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal“. — Mitteilung XXXVII: H. Schäfer et al., Naturwissenschaften 51, 241 (1964). — Mitteilung XXXVI: H. Schäfer, R. Gerken u. H. Scholz, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

Tabelle 1. Niobhalogenide NbX_m [2–14].

X/Nb	F	Cl	Br	J
2	?		NbBr ₂	NbJ ₂ ?
2,33		NbCl _{2,33}		
2,50	NbF _{2,5}			
2,67		{ NbCl _{2,67} homogen	{ NbBr _{2,67} homogen	{ NbJ _{2,67} ?
3		NbCl _{3,13}	NbBr ₃	NbJ ₃
4	NbF ₄	NbCl ₄	NbBr ₄	NbJ ₄
5	NbF ₅	NbCl ₅	NbBr ₅	NbJ ₅

[2] Bei den „klassischen“ Pentahalogeniden verzichten wir auf Zitate.

[3] H. Schäfer u. K.-J. Niehues, unveröffentlichte Arbeiten 1962/1963 (NbF_{2,5}; NbF₄; Nb(O,F)₃).

[4] H. Schäfer, D. Bauer, W. Beckmann, R. Gerken, H.-G. Nieder-Vahrenholz, K.-J. Niehues u. H. Scholz, Naturwissenschaften 51, 241 (1964) (NbF_{2,5}; TaCl_{2,5}; TaBr_{2,5}; TaJ_{2,33}; ferner Oxyd- und Sulfidhalogenide).

[5] H. Schäfer, C. Göser u. L. Bayer, Z. anorg. allg. Chem. 265, 258 (1951); (NbCl₄).

[6a] H. Schäfer, Angew. Chem. 67, 748 (1955); [6b] H. Schäfer u. K.-D. Dohmann, Z. anorg. allg. Chem. 300, 1 (1959); (Nb/Cl); [6c] A. Simon u. H. Schäfer, unveröffentlichte Arbeiten 1964 (NbCl_{2,33}). — Über die Schwierigkeiten bei der Entscheidung zwischen den Formeln NbCl_{2,0} und NbCl_{2,33} wird noch ausführlich berichtet werden.

[7] C. H. Brubaker u. R. C. Young, J. Amer. chem. Soc. 73, 4179 (1951); 74, 3690 (1952); (NbCl₃, NbBr₃, NbCl₄).

[8] V. Gutmann u. H. Tannenberger, Mh. Chem. 87, 769 (1956); (NbBr₂, TaBr₃, TaBr₄, TaCl₄).

[9] H. Schäfer u. K.-D. Dohmann, Z. anorg. allg. Chem. 311, 134 (1961); (Nb/Br).

[10] M. Chaigneau, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 245, 1805 (1957); (NbJ₂), 242, 263 (1956); (NbJ₃).

Tabelle 2. Tantalhalogenide TaX_m [2,15–23].

X/Ta	F	Cl	Br	I
2				
2,33				$TaJ_{2,33}$
2,50		$TaCl_{2,5}$	$TaBr_{2,5}$	
2,67				
3		homog. $\begin{cases} TaCl_{2,9} \\ TaCl_{3,1} \end{cases}$	homog. $\begin{cases} TaBr_{2,9} \\ TaBr_{3,1} \end{cases}$	TaJ_3
4		$TaCl_4$	$TaBr_4$	TaJ_4
5	TaF_5	$TaCl_5$	$TaBr_5$	TaJ_5

Die Tabellen 1 und 2 bringen die bisher bekannten Niob- und Tantalhalogenide. Hierzu sind nur wenige ergänzende Bemerkungen notwendig:

Bei der Umsetzung von Nb mit $NbF_{2,5}$ in Nickelbomben wurde ein noch nicht näher charakterisiertes Produkt erhalten [3], das möglicherweise ein noch niedrigeres Fluorid (NbF_2 ?) ist. Jedoch könnte das Präparat sauerstoffhaltig sein. Der Ersatz von Fluor durch Sauerstoff, der sich in den Gitterabmessungen kaum bemerkbar macht, spielt bei den in der Literatur beschriebenen [24–26] Fluoriden „ NbF_3 “ und „ TaF_3 “ eine entscheidende Rolle. Nach unseren Untersuchungen [3] existiert eine von NbO_2F bis $NbO_{1,25}F_{1,75}$ reichende homogene $Nb(O,F)_3$ -Phase mit ReO_3 -Struktur. Eine Fortführung der Mischungsreihe bis zur Zusammensetzung NbF_3 gelingt nicht [3, 27].

Die bei der Darstellung niederer Niobfluoride benutzte Methode ($Me + MeF_5$, Nickelbombe) führte beim Tantal nicht zum Erfolg [15]. Dies spricht dafür, daß thermodynamisch stabile niedere Tantalfluoride nicht existieren.

Auf Grund unserer Experimente darf man ferner als gesichert ansehen, daß auch mit den übrigen Halogenen eine stabile, kristallisierte TaX_2 -Stufe nicht auftritt [18]. Zwar ist die Existenz solcher Dihalogenide angenommen worden [16, 19,

22, 28, 29], jedoch ist das vorgebrachte Material wenig beweiskräftig.

Die früher [6b] als $NbCl_2$ angesprochene Verbindung hat, wie wir heute wissen, die Zusammensetzung $NbCl_{2,33}$ [6c]. Das bisher noch nicht dargestellte $NbCl_{2,0}$ scheint thermodynamisch nicht stabil zu sein.

$NbBr_2$ ist bisher nur durch Reduktion von $NbBr_5$ mit H_2 in der elektrischen Entladung gewonnen worden [8]. Es ist daher nicht gesichert, daß diese Verbindung thermodynamisch stabil ist.

NbJ_2 soll nach Chaigneau [10] durch Reduktion von NbJ_3 mit H_2 zu erhalten sein. Diese Verbindung paßt zwar gut in unser Bild, Corbett [14] verneint jedoch ihre Existenz. Er findet ferner den in Analogie zum Chlorid- und Bromid-System denkbaren homogenen Übergang zwischen $NbJ_{2,67}$ und NbJ_3 nicht. Im Hinblick auf die strukturellen Verhältnisse (siehe unten) verdient dies Beachtung.

Bei der Betrachtung der Tabellen 1 und 2 fällt folgendes auf:

Tantal(II)-halogenide sind nicht stabil.

Fluoride niederer Oxydationsstufen fehlen fast ganz.

Zwischen MeX_2 und MeX_3 findet man zahlreiche Verbindungen mit „gebrochener Stöchiometrie“.

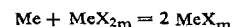
Bei den Trichloriden und Tribromiden treten ausge dehnte Homogenitätsgebiete auf, was bei Halogeniden ungewöhnlich ist.

Diese Eigentümlichkeiten sollen im folgenden vom thermochemischen und vom strukturellen Standpunkt aus beleuchtet werden.

II. Bedeutung der Sublimationsenthalpie des Metalls für die Stabilität der niedersten Halogenide

Im Sinne des Born-Haberschen Kreisvorgangs geht die Sublimationsenthalpie $\Delta H^0(Me, \text{subl.})$ des Metalls Me in die Bildungsenthalpie der Verbindung MeX_m ein. Dabei wird $\Delta H^0(MeX_m)$ um so positiver, MeX_m also umso weniger stabil, je größer $\Delta H^0(Me, \text{subl.})$ ist. Die Verbindung mit der (negativ) größten Bildungsenthalpie pro Äquivalent, $\Delta H^0(MeX_m)/m$, ist die neben Me, f thermodynamisch stabile [30]. Dabei wirkt sich der Einfluß von $\Delta H^0(Me, \text{subl.})$ mit abnehmender Oxydationsstufe (abnehmender Größe von m) stärker aus.

Man kann den gleichen Tatbestand auch so erörtern, daß man von einem Gasphasengleichgewicht, z. B. von



ausgeht. Beim Abkühlen kann sich hieraus entweder das Gemenge von $Me + MeX_{2m}$ oder das niedere Halogenid MeX_m abscheiden. Ein großer Wert von $\Delta H^0(Me, \text{subl.})$ kann hierbei die Existenz von festem MeX_m verhindern, weil sich in diesem Falle zuerst Me und anschließend MeX_{2m} abscheidet.

Diese im Prinzip bekannten Überlegungen werden nun beim Vergleich der Chloride der Elemente Vanadin, Niob und Tantal angewendet. Für die Bildungsenthalpien der festen Chloride stehen die Werte der Tabelle 3 zur Verfügung.

[28] P. Frère, Ann. Chim. 7, 85, 95 (1962); („ $TaCl_2$ “).

[29] S. S. Berdonosov, A. V. Lapitskii u. L. G. Vlasov, Russ. J. inorg. Chem. 7, 1125 (1962); ($NbBr_3$, $NbBr_4$, „ $TaBr_2$ “, $TaBr_3$, $TaBr_4$).

[30] Dies gilt, weil die Reaktionsentropie bei der betrachteten Umsetzung zwischen festen Stoffen nahe bei Null liegt.

[11] J. D. Corbett u. P. X. Seabaugh, J. inorg. nuclear Chem. 6, 207 (1958); (NbJ_4 , NbJ_3).

[12] H. Schäfer u. K.-D. Dohmann, unveröffentlichte Arbeiten 1959; (NbJ_4).

[13] D. M. Chizhikov u. A. M. Grin'ko, Russ. J. inorg. Chem. 4, 444 (1959); (Nb/J).

[14] J. D. Corbett, persönliche Mitteilung, Dezember 1963; ($NbJ_{2,67}$).

[15] H. Schäfer u. H.-G. Nieder-Vahrenholz, unveröffentlichte Arbeiten 1963/64; (Ta/F).

[16] O. Ruff u. F. Thomas, Z. anorg. allg. Chem. 148, 1 (1925); (Ta/Cl).

[17] H. Schäfer u. L. Grau, Z. anorg. allg. Chem. 275, 198 (1954); ($TaCl_3$, $TaCl_4$).

[18] H. Schäfer, H. Scholz u. R. Gerken, Z. anorg. allg. Chem., im Druck; (Ta/Cl).

[19] R. C. Young u. C. H. Brubaker, J. Amer. chem. Soc. 74, 4967 (1952); ($TaBr_3$, „ $TaCl_2$ “).

[20] H. Schäfer, R. Gerken u. H. Scholz, Z. anorg. allg. Chem., im Druck; (Ta/Br).

[21] H. Schäfer u. D. Bauer, unveröffentlichte Arbeiten 1963; ($TaJ_{2,33}$); vgl. auch [4].

[22] R. E. McCarley u. J. C. Boatman, Inorg. Chem. 2, 547 (1963); ($TaBr_4$, TaJ_4 , TaJ_3).

[23] R. F. Rolsten, J. Amer. chem. Soc. 80, 2952 (1958); (TaJ_4).

[24] H. J. Emeléus u. V. Gutmann, J. chem. Soc. (London) 1950, 2115; (TaF_5 , „ TaF_3 “).

[25] P. Ehrlich, F. Plöger u. G. Pietzka, Z. anorg. allg. Chem. 282, 19 (1955); („ NbF_3 “).

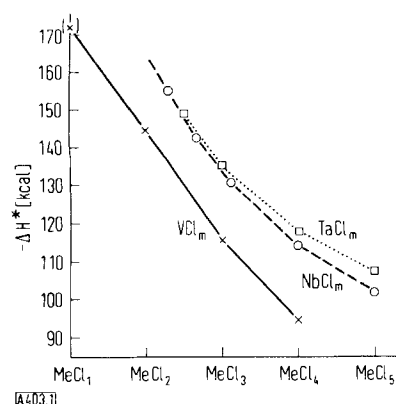
[26] E. L. Muetterties u. J. E. Castle, J. inorg. nuclear Chem. 18, 148 (1961); („ NbF_3 “, „ TaF_3 “; nach persönlicher Mitteilung nur röntgenographisch identifiziert).

[27] W. Rüdorff et al. (persönliche Mitteilung 1963) waren ebenfalls nicht in der Lage, die reinen Trifluoride NbF_3 und TaF_3 darzustellen.

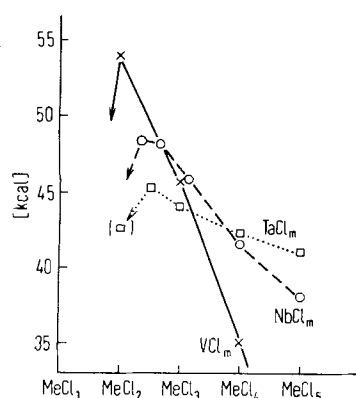
Tabelle 3. Bildungsenthalpien $-\Delta H^0(298)$ in kcal/Mol [31–34].

VCl ₂ 108			VCl ₃ 137	VCl ₄ 140	
	NbCl _{2,33} 113	NbCl _{2,67} 128,6	NbCl _{3,13} 143,6	NbCl ₄ 166,0	NbCl ₅ 190,5
	TaCl _{2,5} 113,4	TaCl ₃ 132,2	TaCl ₄ 169,1	TaCl ₅ 205,3	

Mit diesen Werten und den Bildungsenthalpien der einatomigen Elemente $\Delta H^0(\text{Cl}) = 29$ kcal/g-At., $\Delta H^0(\text{V}) = 123$ kcal/g-At., $\Delta H^0(\text{Nb}) = 175$ kcal/g-At. und $\Delta H^0(\text{Ta}) = 187$ kcal/g-At. erhält man die Bildungsenthalpie der festen Chloride aus den Atomen. Diese Größe, bezogen auf ein Äquivalent, ist in Abb. 1 in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Chlorids dargestellt. Es ergibt sich sowohl bei den Chloriden des Vanadins als auch bei denen des Niobs und Tantals ein stetig verlaufender Kurvenzug. Ganz anders liegen die Dinge, wenn der analoge Zusammenhang für die Bildung der Chloride aus den festen Metallen (und Cl₂) dargestellt wird (Abb. 2). Der unterschiedliche Verlauf in Abbildung 1 und 2 ist allein auf die Sublimationsenthalpie der Metalle zurückzuführen:



[A403.1]

Abb. 1. Atomare Bildungsenthalpie ΔH^* (pro Äquivalent) für die Reaktion: $\frac{1}{m} \text{Me}, g + \text{Cl}_2 = \frac{1}{m} \text{MeCl}_m, f$; ΔH^* .

[A403.2]

Abb. 2. Bildungsenthalpie pro Äquivalent $-\frac{1}{m} \Delta H^0 (\text{MeCl}_m, f, 298)$ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

[31] Vanadinchloride: F. D. Rossini, D. D. Wagman et al.: Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. US Government Printing Office, Washington 1952.

[32] H. Schäfer u. F. Kahlenberg, Z. anorg. allg. Chem. 294, 242 (1958); (TaCl₃); 305, 178 (1960); (TaCl₄); 305, 291 (1960); (NbCl₅, NbCl₄).

[33] P. Groß, C. Hayman, D. L. Levi u. G. L. Wilson, Trans. Faraday Soc. 56, 318 (1960); (NbCl₅, TaCl₅).

Da neben Me_f das Chlorid mit dem größten Wert für $-\frac{1}{m} \cdot \Delta H^0(\text{MeCl}_m, f)$ stabil ist, setzt $\Delta H^0(\text{Me}, \text{subl.})$ für die Existenz niederer Verbindungen eine Grenze:

Vanadinchloride: stabil ist VCl₂, nicht aber das hypothetische VCl₁.

Niobchloride: NbCl_{2,33} ist gerade noch stabil, jedoch knickt die Kurve (Abb. 2) schon deutlich ab.

Tantalchloride: TaCl_{2,5} ist das niederste Chlorid. Das hypothetische TaCl₂ würde in ein Gemenge von Ta + TaCl_{2,5} disproportionieren.

Auf diese Weise läßt sich interpretieren, daß Monochloride nicht auftreten und daß ein stabiles Dichlorid beim Vanadin, nicht aber beim Niob und Tantal existiert.

III. Anionenart und niederstes Halogenid

Polarisierbarkeit und Raumbedarf der Anionen sind für die Stabilität von Verbindungen bedeutungsvoll: Wünscht man ein Halogenid mit möglichst hoher Oxydationszahl herzustellen, so wählt man erfahrungsgemäß das Fluorid. Dies kann man mit der relativ großen Beständigkeit der höheren Fluoride, ebenso gut aber mit der relativ geringen Beständigkeit der niederen Fluoride interpretieren. Für Jodide gilt das umgekehrte: Die geringe Beständigkeit hoher Oxydationsstufen ist thermodynamisch gleichbedeutend mit der relativ großen Beständigkeit niederer Jodide. Bei Versuchen zur Darstellung niederster Oxydationsstufen wird man also im allgemeinen die Jodide den anderen Halogeniden, insbesondere den Fluoriden vorziehen. Daß diese Überlegungen für die hier interessierenden schweren Übergangsmetalle zutreffen, zeigt Tabelle 4 [35]. Die Nichtexistenz stabiler niederer Tantalfluoride fügt sich in dieses Bild gut ein.

Tabelle 4. Fluoride und Jodide der niedersten Oxydationsstufen.

ZrF ₄	NbF _{2,5}	MoF ₃		
ZrJ ₂	NbJ ₂	MoJ ₂		
HfF ₄	TaF ₅	WF ₄	ReF ₄	OsF ₄
HfJ ₂	TaJ _{2,33}	WJ ₂	ReJ ₁	OsJ ₁

IV. Thermochemische Überlegungen zur Bildung von Me–Me-Bindungen

Bei der Erörterung der Bildung von Me–Me-Bindungen vom thermochemischen Standpunkt aus ist es zweckmäßig, zwei Gruppen zu unterscheiden:

1. Verbindungen, bei denen die Bildung der Me–Me-Bindungen ohne Änderung des „primären Aufbauprinzips“ stattfindet. Dies ist z. B. der Fall, wenn eben gebaute [NiX₄]-Komplexe sich im Gitter so anordnen, daß Ni-Atome benachbarter Gruppen miteinander in Wechsel-

[34] H. Schäfer u. F. Liedmeier, J. less-common Metals 6, 307 (1964); (niedere NbCl_m, TaCl_m); unveröffentlichte Angaben zu NbCl_{2,33}.

[35] Vgl. auch A. E. van Arkel: Molecules and Crystals in Inorganic Chemistry. Butterworths, London 1956, wo das Analoge für die Kupferhalogenide gezeigt wird.

wirkung treten können („Kolumnar-Strukturen“ [36]). Eine andere Möglichkeit besteht darin, daß zwei benachbarte Me-Teilchen, die z. B. in einem Schichtengitter oktaedrisch von Anionen umgeben sind, etwas aufeinander zurücken. Allgemein gilt, daß sich diese Me–Me-Bindungen zusätzlich bilden. Die Anzahl der Me–X-Bindungen wird hierdurch nicht vermindert.

2. Verbindungen, bei denen die Me–Me-Bindungen auf Kosten der Me–X-Bindungen ein neues Bauprinzip erzwingen. Dieser Fall liegt insbesondere bei den Strukturen vor, welche Me_6 -Gruppen enthalten (vgl. Abb. 5). Der Übergang vom üblichen Koordinations- oder Schichtengitter (MeX_2 , MeX_3) zum Aufbau aus oktaedrischen Me_6 -Gruppen, die nur äußere Bindungen zu X-Atomen betätigen, wird z. B. durch den Vorgang 6 MeX_2 (Schichtgitter mit $6 \times 6 = 36$ Me–X-Bindungen pro 6 MeX_2) $\rightarrow \text{Me}_6\text{X}_{12}$ (Polyeder mit $12 \times 2 = 24$ Me–X-Bindungen)

beschrieben. Die Bildung der elektrostatisch weniger ausgeglichenen Me_6X_{12} -Struktur ist nur möglich, wenn unpolare Bindungskräfte in besonders hohem Maße beteiligt sind.

Die Me_n -Gruppe kann ferner nur aufgebaut werden, wenn die Me–Me-Bindungen verglichen mit den Me–X-Bindungen genügend fest sind. Für X = Halogen bedeutet das eine erhebliche Einschränkung. Einen Richtwert für die Festigkeit dieser Bindungen liefern die Sublimationsenthalpie der Metalle (Tab. 5a) und die Bindungsenthalpie der Me–Cl-Bindung (Tab. 5b).

Tabelle 5a. Sublimationsenthalpien der Übergangsmetalle [kcal/g-Atom].

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
80	113	123	95	69	100	102	102	81	31
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
102	146	175	158	155	155	133	84	68	27
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
100	168	187	202	186	162	160	135	87	15

Tabelle 5b. Bindungsenthalpie pro Me–Cl-Bindung [kcal/g-Äquiv.]. ($1/m \Delta H^0(298)$ für MeCl_m , g = Me, g + m Cl).

m	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
2		113	(114)	92	93	94	90	88	71	79
3	108									
4		103	93							
1	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
2		(141)					80	57	74	68
3	(123)					76	68			
4		118	107	91		73				
1	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
2				(109)				(84)	(70)	20
3	128						77	(69)		53
4		(125)	110	100						

Diese beiden Größen werden nicht quantitativ miteinander verglichen. Hierfür müßte man an Stelle der Sublimationsenthalpien der Metalle die Festigkeit der Me–Me-Bindungen heranziehen, deren Ableitung jedoch problematisch ist. Aus diesem Grunde begnügen

[36] J. R. Miller, Adv. inorg. Chem. Radiochem. 4, 133, 159 (1962).

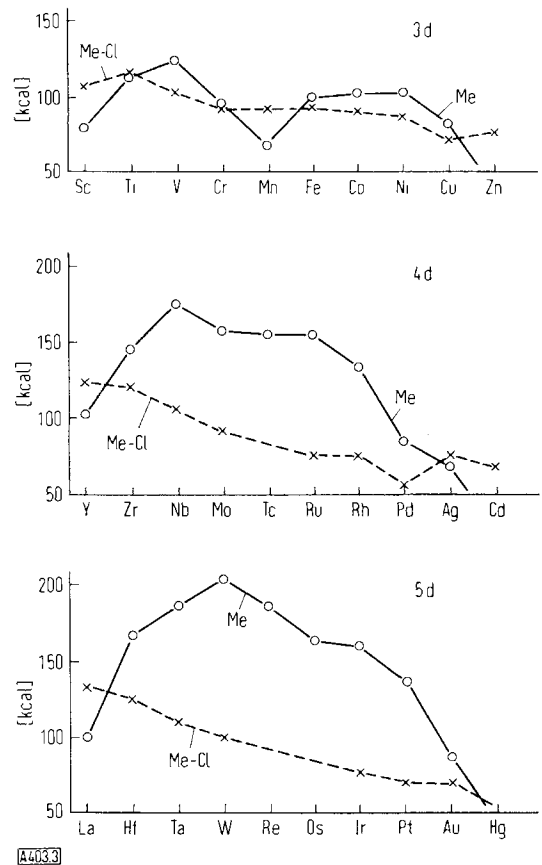


Abb. 3. Sublimationsenthalpien der Übergangsmetalle (o—o) und mittlere Bindungsenthalpien der Chloride (x—x) [pro Me–Cl-Bindung]. Werte nach Tabelle 5a und 5b.

wir uns mit einer qualitativen Betrachtung an Hand der Abbildung 3. Man erkennt dort, daß die Festigkeit der Me–Me-Bindung relativ zur Me–X-Bindung beim Übergang von den 3d- zu den 4d- und 5d-Metallen stark zunimmt und daß sie beim Nb, Mo bzw. Ta, W, Re ein Maximum durchläuft. Hierdurch wird qualitativ verständlich, daß Strukturen mit Me_6 -Gruppen bei Halogeniden von Nb, Ta, Mo, W, nicht aber bei Halogeniden z. B. von Ti, V, Cr beobachtet wurden. Eine Verfeinerung dieser Betrachtungsweise dürfte möglich sein.

Soll eine Theorie Auskunft darüber geben, ob in einem bestimmten Me/X-System Me_6 -Gruppen auftreten oder nicht, so wird sie zwei Fragen zu erörtern haben, einmal nämlich die prinzipielle Möglichkeit zur Bildung von Me–Me-Bindungen auf Grund der vorhandenen Elektronen und Orbitale und zum anderen die Konkurrenz von Me–Me- und Me–X-Bindungen, welche allein das stabilere System zuläßt.

V. Aufbauprinzipien

Tabelle 6 bringt einen Überblick über die hier betrachteten Halogenide und über die Größe der auftretenden Me_n -Gruppen. Auf Grund der bisher vorliegenden Untersuchungen sind Strukturen mit Me_2 -, Me_3 - und Me_6 -Gruppen bekannt. In Tabelle 7 sind die wesentlichen Daten und Strukturmerkmale dieser Verbindungen zusammengestellt. Hierbei sind auch Oxyde und Chalkogenidhalogenide berücksichtigt worden, soweit diese Me_n -Gruppen enthalten.

Tabelle 6. Me_n -Gruppen bei den Halogeniden der Elemente Nb, Ta, Mo, W, Re. (Die Formeln sind so vervielfacht, daß die Größe von n ersichtlich ist).

Oxydat.- Stufe	Nb	Ta	Mo	W	Re
2,00			$\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ $\text{Mo}_6\text{Br}_{12}$ [37] $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$	W_6Cl_{12} [37] W_6Br_{12} [37] $[\text{W}_6\text{Cl}_8]^{4+}$	
2,33	$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$	$[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ $[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}]^{2+}$ Ta_6J_{14}			
2,50	Nb_6F_{15}	$\text{Ta}_6\text{Cl}_{15}$ $\text{Ta}_6\text{Br}_{15}$			
2,67	Nb_3Cl_8				
3,00	$(\text{Nb}_2, \text{Nb}_3)\text{Cl}_8$		Mo_2Cl_6 Mo_1Br_3 Mo_1F_3	$[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$	$[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$ $[\text{Re}_3\text{Cl}_{11}]^{2-}$
4,00	Nb_2Cl_8 Nb_2Br_8 [38] Nb_2J_8 Nb_1F_4	Ta_2Cl_8 [38] Ta_2Br_8 [38] Ta_2J_8	Mo_1Cl_4		
5,00	$(\text{Nb}_1\text{X}_5)_2$ [39]	$(\text{Ta}_1\text{X}_5)_2$ [39]	$(\text{Mo}_1\text{X}_5)_2$ [39]		

Die folgende Diskussion erfaßt neben der Beschreibung der strukturellen Eigenarten insbesondere den Zusammenhang zwischen der Bildung von Me–Me-Bindungen und dem magnetischen Verhalten, die Beziehungen zwischen der Struktur und der Stöchiometrie der Verbindungen sowie den Einfluß der Anionenart. Ferner werden mögliche weitere Verknüpfungsvariationen speziell bei Verbindungen mit Me_6 -Gruppen betrachtet. Schließlich soll auf die Eignung der absoluten Abstände $d(\text{Me}–\text{Me})$ und der relativen Abstandsverkürzungen

$\Delta d/\bar{d}$ zur Beurteilung der Festigkeit der Me–Me-Bindungen eingegangen werden.

VI. Beschreibung und Diskussion der Strukturmerkmale

Allen Strukturen mit Me_2 -Gruppen und einem Teil der Strukturen mit Me_3 -Gruppen ist gemeinsam, daß die Me-Teilchen oktaedrisch (meist verzerrt) von Anionen umgeben sind. Für die Verknüpfung mehrerer Me-Teil-

- [37] Röntgenographisch zu $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ analog (vgl. Abschnitt VI).
 [38] In Analogie zu Nb_2Cl_8 und Nb_2J_8 , auch nach dem magnetischen Verhalten zu erwarten.
 [39] Doppelmoleküle mit Cl-Brücken ohne Me–Me-Bindung.
 [40] Bisher noch nicht veröffentlichte Untersuchungen aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Münster/Westf.
 [41] V. Gutmann u. K. H. Jack, Acta crystallogr. 4, 244 (1951); (MoF_3).
 [42] D. Babel u. W. Rüdorff, Naturwissenschaften 51, 85 (1964).
 [43] W. Klemm u. H. Steinberg, Z. anorg. allg. Chem. 227, 193 (1936).

- [44] J. Lewis, D. L. Machin, R. S. Nyholm, L. Pauling u. P. W. Smith, Chem. and Ind. 1960, 259.
 [45] A. Magnéli, Acta chem. scand. 11, 28 (1957).
 [46] H. G. Schnering u. H. Wöhrle, Naturwissensch. 50, 91 (1963).
 [47] C. Brosset, Ark. Kem., Mineralog., Geol., Ser. A 12, No. 4 (1935).
 [48] W. H. Watson jr. u. J. Waser, Acta crystallogr. 11, 689 (1958).
 [49] P. Ray u. H. Bhar, J. Indian. chem. Soc. 5, 497 (1928).
 [50] D. M. Bose u. H. G. Bhar, Z. Physik 48, 716 (1928).
 [51] H. G. Schnering, H. Wöhrle u. H. Schäfer, unveröffentlichte Arbeiten (1962).

Erläuterungen zur Tabelle 7 auf den Seiten 838 und 839:

Spalte 1: Bruttoformel (analytische Zusammensetzung).

Spalte 2: In der Struktur auftretende Me_n -Gruppe.

Spalte 3: Zahl der d-Elektronen pro Me_n -Gruppe.

Spalte 4: Die verkürzten Abstände $d(\text{Me}–\text{Me})$ mit ihren Häufigkeiten.

Spalte 5: Die mittleren Abstände \bar{d} zweier benachbarter Me–X-Koordinationspolyeder-Schwerpunkte. Diese sind ein Maß für die Abmessung der Anionenpackung. Sie wurden in den meisten Fällen aus den kurzen Abständen $d(\text{Me}–\text{Me})$ innerhalb einer Me_n -Gruppe und den längeren Abständen $d_2(\text{Me}–\text{Me})$ zweier verschiedener, aber benachbarter Me_n -Gruppen berechnet nach:

$$\bar{d} = 1/2 \cdot [d(\text{Me}–\text{Me}) + d_2(\text{Me}–\text{Me})].$$

Falls keine vergleichbaren Werte für $d_2(\text{Me}–\text{Me})$ zur Verfügung standen, sind die Beträge \bar{d} (in Klammern) mit Hilfe einfacher Modellvorstellungen aus den Abständen $d(\text{Me}–\text{X})$

berechnet worden. Für Anionenoktaeder mit gemeinsamen Kanten gilt

$$\bar{d}_{\text{Kante}} = 1,414 \cdot d(\text{Me}–\text{X});$$

bei gemeinsamen Oktaederflächen ist anzusetzen

$$\bar{d}_{\text{Fläche}} = 1,225 \cdot d(\text{Me}–\text{X}).$$

Spalte 6: Da der absolute Betrag $\Delta d = (d - \bar{d})$ stark von der Größe der Anionen abhängt, ist als Maß für die relative Verrückung der Me-Teilchen aus den Zentren ihrer Koordinationspolyeder der Betrag $\Delta d/\bar{d}$ aufgeführt worden.

Spalte 7: Die Abstände $d(\text{Me}–\text{X})$ mit ihren Häufigkeiten.

Spalte 8: Angaben über strukturelle Merkmale und über Bauprinzipien.

Spalte 9: Angaben zum magnetischen Verhalten. Die genannten molaren Suszeptibilitäten (für Zimmertemperatur) beziehen sich auf die in Spalte 1 genannte Formel. (χ_M , wenn nicht anders vermerkt, ohne diamagnetische Korrektur).

Tabelle 7. Strukturelle und magnetische Daten der niederen Halogenide, Oxyde und Chalkogenidhalogenide. (Siehe Erläuterungen auf Seite 837).

Verbindung	Gruppe Me _n	d-Elektronen	Abstände d(Me—Me) [Å]	Abstände \bar{d} [Å]	$\Delta d/\bar{d}$	Abstände d(Me—X) [Å]	Strukturmerkmale	Magnetische Daten $\chi_M \cdot 10^6$
MoF ₃ [41]	Mo _I	3	—	—	—	1,95 (6×)	ReO ₃ -Typ; 3-dimens. Gerüst; [MoF ₆ / ₂]	—
MoBr ₃ [42]	Mo _I	3	3,03 (2×)	(3,14)	(0,03)	2,57 (6×)	TiJ ₃ -Typ; 1-dimens. Ketten; gemeinsame Oktaederflächen [MoBr ₆ / ₂]	+ 520 [43, 44]
NbF ₄ [3]	Nb _I	1	—	—	—	2,04 (6×)	SnF ₄ -Typ; 2-dimens. Schichtengerüst; [NbF ₄ / ₂ F ₂]	+ 203 [3] T-unabhängiger Paramagn.
MoCl ₄ [40]	Mo _I	2	3,50	3,50	0,0	3,35—3,45 (6×)	Doppelschichtengitter [MoCl ₆ / ₂] ₂ [MoCl ₆] (fehlgeordnet)	+ 1890; $\Theta = -32^\circ$ $\mu = 2,29$ B. M. $\mu_{\text{eff}} = 2,12$ B. M. [40] [a]
β -ReO ₂ [45]	Re _I	3	2,61 (2×)	2,82	0,07	1,95—2,1 (6×)	1-dimens. Zickzack- Ketten; gemeinsame Oktaederkanten; [ReO ₆ / ₃]	—
MoCl ₃ [46]	Mo ₂	2×3	2,77 (1×)	3,23	0,141	2,40(2×); 2,45(2×) 2,55(2×)	Schichtengitter, ähnlich CrCl ₃ - bzw. AlCl ₃ -Typ, [Mo ₂ Cl ₂ Cl ₈ / ₂]	+ 19 [40]
[W ₂ Cl ₉] ³⁻ [47, 48]	W ₂	2×3	2,41 (1×)	(3,02)	(0,20)	2,48(3×) „innen“ 2,40(3×) „außen“	Inselstruktur; gemein- same Oktaederflächen [W ₂ Cl ₉] ³⁻	--107×2 [49, 50]
NbCl ₄ [51]	Nb ₂	2×1	3,06 (1×)	3,41	0,102	2,46(2×); 2,54(2×) 2,30(2×)	1-dimensionale Fäden mit gemeinsamen Kanten; [Nb ₂ Cl ₂ Cl ₄ Cl ₄ / ₂]	-40 [51]
NbBr ₄ [9, 52]							Nach Debyeogramm isotyp dem NbCl ₄	-70 [40]
α -NbJ ₄ [53]	Nb ₂	2×1	3,31 (1×)	3,84	0,138	2,67; 2,71; 2,74; 2,90; 2,77; 2,91	analog zu NbCl ₄ ; [Nb ₂ J ₂ J ₄ J ₄ / ₂]	-84 [40]
TaCl ₄ [18, 22]							vermutlich analog zu NbCl ₄ (vgl. Text)	-65 [18]
TaBr ₄ [20, 22]								-75 [20]
TaJ ₄ [54]								—
NbO ₂ [55]	Nb ₂	2×1	2,80 (1×)	3,00	0,067	2,02—2,09 (6×)	Rutilderivat; [Nb ₂ O _{2/15} O _{8/3}]	+8 [56]
MoO ₂ [57]	Mo ₂	2×2	2,50 (1×)	2,80	0,106		analog NbO ₂	+41 [58]
WO ₂ [57]	W ₂	2×2	2,49 (1×)	2,78	0,104		analog NbO ₂	+57 [59]
TcO ₂ [60]	Tc ₂	2×3	2,48 (1×)	2,77	0,105		analog NbO ₂	—
α -ReO ₂ [60]	Re ₂	2×3	2,49 (1×)	2,78	0,104		analog NbO ₂	+44 [61]
NbOCl ₂ [62]	Nb ₂	2×1	3,14 (1×)	3,35	0,063	1,83; 2,11 zu O ²⁻ ; 2,41; 2,41; 2,51; 2,52 zu Cl ⁻ ;	Schichtengitter mit O- u. Cl-Verknüpfung; [Nb ₂ O _{4/2} Cl ₂ Cl ₄ / ₂]	-25 [40]
NbOBr ₂ [62]	Nb ₂	2×1	3,12 (1×)	3,55	0,121	1,83; 2,10 zu O ²⁻ ; 2,62; 2,63; 2,69; 2,70 zu Br ⁻ ;	analog NbOCl ₂	-48 [40]
NbOJ ₂ [62]	Nb ₂	2×1	3,16 (1×)	3,74	0,155	1,82; 2,11 zu O ²⁻ ; 2,74; 2,77; 2,86; 2,90 zu J ⁻ ;	analog NbOCl ₂	-102 [40]
MoOCl ₂ [62]	Mo ₂	2×2	2,93 (1×)	3,27	0,104	1,89 (2×) zu O ²⁻ ; 2,34; 2,39; 2,46; 2,47 zu Cl ⁻ ;	analog NbOCl ₂	+91 [63] antiferromagn.
NbS ₂ Cl ₂ [64]	Nb ₂	2×1	2,89 (1×)	3,25	0,111	2,50(2×); 2,51(2×) zu S; 2,61(2×); 2,60(2×) zu Cl ⁻	Schichtengitter, ähnlich MoCl ₃ ; [Nb ₂ (S ₂) ₂ Cl ₈ / ₂]; die beiden S ₂ -Hanteln stehen senkrecht zur Nb ₂ -Hantel	-75 [40]

[a] Mit diamagnetischer Korrektur.

Tabelle 7. (Fortsetzung)

Verbindung	Gruppe Me _n	d-Elektronen	Abstände d(Me—Me) [Å]	Abstände \bar{d} [Å]	$\Delta d/\bar{d}$	Abstände d(Me—X) [Å]	Strukturmerkmale	Magnetische Daten $\chi_M \cdot 10^6$
Nb ₃ Cl ₈ [65, 51]	Nb ₃	3 × 2 + 1	2,81 (2×)	3,37	0,166	2,42(2×); 2,46(1×); 2,53(2×); 2,62(1×)	Schichtengitter; [Nb ₃ Cl ₄]Cl _{6/2} Cl _{3/3}	+333 × 3 [51] [a] Θ = −50° μ = 1,86 B. M.
[Re ₃ Cl ₁₂] ^{3−} [66] [67]	Re ₃	3 × 4	2,48 (2×)	(3,45)	(0,28)	2,36(2×); 2,52(1×); 2,39(2×);	Inselstruktur; [Re ₃ Cl ₁₂] ^{3−}	−130 × 3 [67]
Zn ₂ [Mo ₃ O ₈] [68]	Mo ₃	3 × 2	2,53 (2×)	2,89	0,124	1,98; 1,91; 2,07; 2,21;	Schichtengerüst; [Mo ₃ O ₄]O _{6/2} O _{3/3}	+48 [68]
MoCl ₂ [69]	Mo ₆	6 × 4	2,62 (4×)	(3,06)	(0,14)	2,49(4×); 2,51(1×); und 2,49(4×); 2,37(1×); Mittel: 2,49 (ohne den Abstand 2,37)	2-dimens. verknüpfte Gruppen; [Mo ₆ Cl ₈]Cl ₂ Cl _{4/2}	−31 [40]
NbCl _{2,33} [62a]	Nb ₆	16	2,89 (4×) für 2 Nb und 2,89 (2×); 2,95 (2×) für 4 Nb	(3,48)	(0,16)	2,40—2,47 (4×) und 2,58 (1×) für 4 Nb; 2,36—2,39 (4×) und 3,04 (1×) für 2 Nb	3-dimens. verknüpfte Gruppen (8-fach); [Nb ₆ Cl ₁₀ Cl _{2/2}]Cl _{2/2} Cl _{4/2} vgl. Text	+ 10 [40]
[Mo ₆ Cl ₈] ⁴⁺ [70—72]	Mo ₆	6 × 4	2,63 (4×)			2,50; 2,62; 2,57; Mittel: 2,56	[Mo ₆ Cl ₈] ⁴⁺	—
TaJ _{2,33} [73]	Ta ₆	16	2,82(4×) für 2 Ta u. 2,82(2×); 3,10(2×) für 4 Ta	(3,95)	(0,21)	2,72—2,79(4×) und 3,12(1×) für 4 Ta *2,79—2,82(4×) und 4,33(1×) für 2 Ta.	3-dimens. verknüpfte Gruppen (8-fach); [Ta ₆ J ₁₀ J _{2/2}]J _{2/2} J _{4/2}	−48 [40]
[Nb ₆ Cl ₁₂] ²⁺ [74]	Nb ₆	16	2,85 (4×)			2,41 (je 4×)	[Nb ₆ Cl ₁₂] ²⁺ -Ion in Lösungen	—
[Ta ₆ Cl ₁₂] ²⁺ [74]	Ta ₆	16	2,88 (4×)			2,44 (je 4×)	[Ta ₆ Cl ₁₂] ²⁺ -Ion in Lösungen	—
[Ta ₆ Br ₁₂] ²⁺ [74]	Ta ₆	16	2,92 (4×)			2,62 (je 4×)	[Ta ₆ Br ₁₂] ²⁺ -Ion in Lösungen	—
Ta ₆ Cl ₁₄ ·7 H ₂ O								+17 × 6 [40]
NbF _{2,5} [75]	Nb ₆	15	2,80 (4×)	(2,95)	(0,05)	2,05(4×); 2,11(1×)	3-dimens. verknüpfte Gruppen mit 6 Haft- stellen: [Nb ₆ F ₁₂] F _{6/2}	aus präparat. Gründen noch nicht meßbar [3]
TaCl _{2,5} [40]	Ta ₆	15					Auf Grund der vorlie- genden Daten mit großer Wahrscheinlich- keit [Ta ₆ X ₁₇] X _{6/2}	+129 [18] (+225 [a])
TaBr _{2,5} [40]	Ta ₆	15						+100 [20] (+213 [a])
PtCl ₂ [75a]	Pt ₆	48	3,36 (4×)	(3,35)	(0,0)	2,34—2,39 (4×)	isolierte [Pt ₆ Cl ₁₂]-Gruppen	−43 [75a]

[52] R. E. McCarley u. B. A. Torp, Inorg. Chem. 2, 540 (1963).

[53] L. F. Dahl u. D. L. Wampler, Acta crystallogr. 15, 903 (1962).

[54] L. F. Dahl u. D. L. Wampler, J. Amer. chem. Soc. 81, 315 (1959).

[55] B. O. Marinder, Acta chem. scand. 15, 707 (1961); Ark. Kem. 19, 435 (1962).

[56] G. Brauer, Z. anorg. allg. Chem. 256, 10 (1948).

[57] A. Magnéli, G. Anderson, B. Blomberg u. L. Kihlberg, Analytic. Chem. 24, 1998 (1952); vgl. auch [104].

[58] B. T. Tjabbes, Proc. Acad. Sci. Amsterdam 35, 693 (1932).

[59] S. Meyer, Ann. Physik 69, 236 (1899).

[60] W. H. Zachariasen, nach [104].

[61] W. Schüth u. W. Klemm, Z. anorg. allg. Chem. 220, 193 (1934).

[62] H. G. Schnering u. H. Wöhrle, unveröffentlichte Arbeiten (1962/63).

[62a] H. G. Schnering, H. Wöhrle u. A. Simon, unveröffentlichte Arbeiten 1964; vgl. auch [6c].

[63] H. Schäfer u. J. Tillack, J. less-common Metals 6, 152 (1964).

[64] H. G. Schnering, W. Beckmann u. H. Schäfer, unveröffentliche Arbeiten (1964).

[65] H. G. v. Schnering, H. Wöhrle u. H. Schäfer, Naturwissenschaften 48, 159 (1961).

[66] W. T. Robinson, J. E. Fergusson u. B. R. Penfold, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 116; J. Amer. chem. Soc. 85, 1349 (1963).

[67] J. A. Bertrand, F. A. Cotton u. W. A. Dollase, Inorg. Chem. 2, 1166 (1963).

[68] W. H. McCarroll, L. Katz u. R. Ward, J. Amer. chem. Soc. 79, 5410 (1957).

[69] H. G. Schnering u. F. Kuhnen, unveröffentlichte Arbeiten (1963).

[70] C. Brosset, Ark. Kem., Mineralog., Geol., Ser. A 20, 7 (1946).

[71] C. Brosset, Ark. Kem., Mineralog., Geol., Ser. A 22, 11 (1947).

[72] C. Brosset, Ark. Kem. 1, 353 (1950).

[73] H. G. Schnering, D. Bauer u. H. Schäfer, unveröffentlichte Arbeiten (1964).

[74] P. H. Vaughan, J. H. Sturdivant u. L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. 72, 5477 (1950).

[75] H. G. Schnering, H. G. Nieder-Vahrenholz u. H. Schäfer, unveröffentlichte Arbeiten (1964).

[75a] K. Brodersen, G. Thiele u. H. G. Schnering, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

chen zu einer Gruppe müssen die Anionenoktaeder benachbarter Me-Teilchen entweder gemeinsame Kanten oder gemeinsame Flächen besitzen. In der überwiegenden Mehrzahl werden Verknüpfungen über gemeinsame Oktaederkanten beobachtet. Durch das Feld oktaedrischer Symmetrie, welches von den die Me-Teilchen umgebenden Anionen erzeugt wird, ist die Besetzung der gerade auf diese Oktaederkanten ausgerichteten d_z -Orbitale der Me-Teilchen mit deren d-Elektronen begünstigt. Daher wird man in diesen Fällen mit einem überwiegenden Bindungsanteil vom $d\sigma$ - $d\sigma$ -Typ zu rechnen haben. (Andererseits sollten bei d_z^6 -Konfigurationen keine Me-Me-Wechselwirkungen dieser Art mehr auftreten.) Gemeinsame Polyederflächen sind vorhanden in den Strukturen des $[W_2Cl_9]^{3-}$ und des $MoBr_3$, wobei bei letzterem keine diskreten Me_2 -Gruppen, sondern eindimensional unendliche Me-Ketten auftreten. Hier sollten die Bindungsverhältnisse anders sein. – Auch die kompliziert zusammengesetzten Gruppen $[Me_3X_{12}]$, $[Me_6X_{12}]$ und $[Me_6X_8]$ kann man formal auf verknüpfte Oktaeder mit gemeinsamen Kanten oder Flächen zurückführen, wenngleich nicht alle „Oktaedereckpunkte“ mit Anionen besetzt sind. Die Bildung dieser Me_3 - oder Me_6 -Gruppen wird sich jedoch mit so einfachen Vorstellungen nicht mehr hinreichend verstehen lassen. Hierzu gibt es theoretische Ansätze [76], welche die Ergebnisse der neuesten experimentellen Untersuchungen allerdings noch nicht berücksichtigen konnten. Unsere experimentellen Ergebnisse sprechen dafür, daß eine Bindungstheorie primär die Bildung der Me_6 -Gruppe erfassen muß. Dies leistet der Ansatz von Cotton und Haas [77]. Er führt zu einem Molekülorbital-Diagramm, aus welchem man entnehmen kann, daß im Falle der Gruppierung $[Me_6X_{12}]$ bei Besetzung der bindenden Orbitale A_{1g} , T_{1u} und T_{2g} mit 16 Elektronen je Me_6 -Gruppe Diamagnetismus, bei der Besetzung dieser Orbitale mit 15 Elektronen jedoch Paramagnetismus auftreten sollte. Für beide Fälle gibt es jetzt Beispiele (vgl. unten): $TaJ_{2,33} = Ta_6J_{14}$ ist diamagnetisch [16 Elektronen]; dagegen sind die Verbindungen $TaCl_{2,5} = Ta_6Cl_{15}$ und $TaBr_{2,5} = Ta_6Br_{15}$ paramagnetisch [15 Elektronen], und zwar entsprechen die gemessenen Werte recht gut dem Moment eines einzelnen Elektrons pro Me_6X_{15} ($\mu_{eff} = 1,76$ B.M., vgl. Tab. 7).

Auffallend ist, daß der Diamagnetismus von $MoCl_2$, $NbCl_{2,33}$, $TaJ_{2,33}$, $Ta_6Cl_{14} \cdot 7 H_2O$ und auch $PtCl_2$ genau genommen zu gering ist. Stets erhält man bei Berücksichtigung der diamagnetischen Korrektur Werte, die einem schwachen, temperaturunabhängigen Paramagnetismus entsprechen. Eine Theorie wird auch diese Erscheinung berücksichtigen müssen.

Eine weitere Verfolgung verdient vielleicht auch der Gedanke, daß die Me_6 -Gruppe in gewisser Hinsicht als dreidimensionale Variante des Benzolkerns aufgefaßt werden kann. Dem Übergang Benzolkern \rightarrow Graphit würde dann der Übergang $Me_6 \rightarrow$ dichte Metallstruktur entsprechen.

[76] R. J. Gillespie, *Canad. J. Chem.* 39, 2336 (1961); L. D. Crossman, D. P. Olsen u. G. H. Duffey, *J. chem. Physics* 38, 73 (1963).
[77] F. A. Cotton u. T. E. Haas, *Inorg. Chem.* 3, 10 (1964).

Gemäß der in Tabelle 7 gewählten Einteilung werden im folgenden die Verbindungen mit gleichen Me_n -Gruppen gemeinsam behandelt.

Keine diskreten Me_n -Gruppen

Im Rahmen der gegebenen Übersicht treten bei den Verbindungen MoF_3 , $MoBr_3$, $MoCl_4$, NbF_4 und β - ReO_2 keine diskreten Me_n -Gruppen auf.

Das MoF_3 [41, 77a] kristallisiert im ReO_3 -Typ. Die Polyeder sind über gemeinsame Ecken verknüpft (Abb. 4a). Damit entfällt die zur Bildung von Me-Me-Bindungen wesentliche Voraussetzung, nämlich die günstige gegenseitige Orientierung der Koordinationspolyeder. Ähnliche Verhältnisse findet man beim NbF_4 [3], welches im SnF_4 -Typ [78] kristallisiert, bei dem die MeF_6 -Oktaeder über vier gemeinsame Ecken verknüpft sind (Abb. 4b). Das ist im Hinblick auf die anderen Halogenide des Nb^{4+} und Ta^{4+} bemerkenswert, bei denen durchweg Me_2 -Gruppen auftreten. Auffällig ist beim NbF_4 das magnetische Verhalten, welches auf starke antiferromagnetische Wechselwirkungen deutet [79].

Eine gewisse Sonderstellung nimmt $MoBr_3$ ein [42]. Diese Verbindung kristallisiert im TiJ_3 -Typ [80, 81], zu welchem auch α - $ZrCl_3$ [81], $ZrBr_3$ [81], ZrJ_3 [81] und mit großer Wahrscheinlichkeit noch MoJ_3 [44] gehören. Alle diese Verbindungen zeichnen sich gegenüber anderen Trihalogeniden (Schichtengitter) durch besondere magnetische Eigenschaften aus [$\chi(T)$; magnetische Anisotropie]. Tatsächlich liegen hier eindimensional unendliche Me-Ketten (Me_∞) vor, die eine Verknüpfung der Oktaeder über gemeinsame Flächen aufweisen (Abb. 4c). Aus den Abständen $d(Me-X)$ läßt sich entnehmen, daß auch hier etwas verkürzte Me-Me-Abstände vorliegen. Im β - ReO_2 [45] finden sich dagegen solche eindimensional unendlichen Me-Ketten mit gemeinsamen Oktaederkanten, während im α - ReO_2 Re_2 -Paare vorhanden sind [60]. Die magnetischen Eigenschaften der β -Form sind noch nicht bekannt.

Das $MoCl_4$ [40] ist das bisher einzige Tetrahalogenid der hier besprochenen Gruppe von Elementen, welches sich magnetisch annähert „normal“ verhält. In der Struktur sind keine Me_n -Gruppen vorhanden. Trotz des Schichten-Aufbaus kristallisiert $MoCl_4$ in Form wohl ausgebildeter Säulen, vermutlich wegen der verschiedenen formalen Ladungen der unterschiedlich besetzten Me-Schichten (Abb. 4d). Eine ausgeprägte „innere“ Zwillingsbildung deutet übrigens auf das Bestreben, diese stark differenzierte Me-Verteilung etwas auszu-

[77a] Experimente von H. G. Nieder-Vahrenholz (Münster 1964) liefern Hinweise dafür, daß Molybdäntrifluorid nur bei einem gewissen Ersatz von F durch O stabil ist. Die folgenden Erörterungen werden dadurch nicht beeinflusst.

[78] R. Hoppe u. W. Dähne, *Naturwissenschaften* 49, 254 (1962).

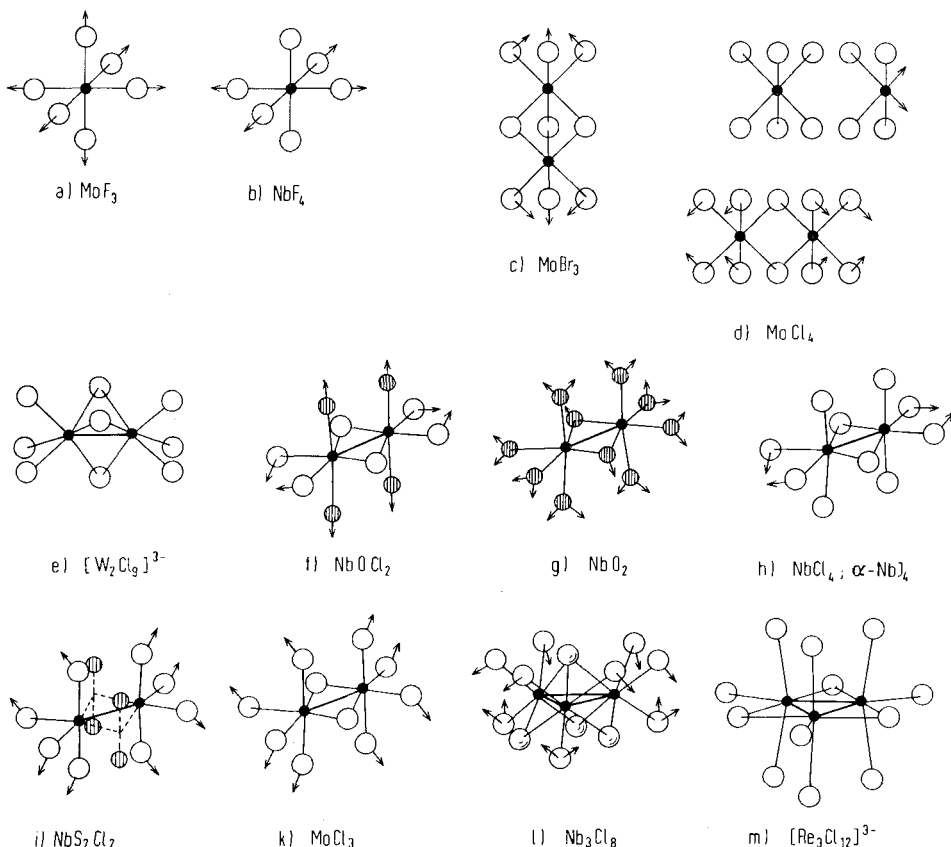
[79] Hier wären weitere Untersuchungen von Interesse, da auf Grund der Ligandenfeldtheorie eine d_z^1 -Konfiguration erwartet werden sollte, während für eine Wechselwirkung über einen Superaustausch die Besetzung d_{yz}^1 günstiger wäre.

[80] H. G. Schnering, Habilitationsschrift, Universität Münster/Westf., 1963.

[81] W. Klemm, E. Holze u. W. Basualdo, Vortrag, IUPAC-Kongreß, Paris 1957.

gleichen. In diesem Zusammenhang dürfte der Struktur von MoBr_4 besonderes Interesse zukommen; sie könnte entweder zum MoCl_4 -Typ (keine diskreten Me_n -Gruppen) oder zum NbCl_4 -Typ (Me_2 -Gruppen) gehören [82].

sprechend der oben beschriebenen Vorstellung, daß die Verknüpfung in diesen Fällen weitgehend nach einem $d\sigma$ - $d\sigma$ -Typ erfolgen sollte, sind alle hierher gehörenden Nb^{4+} - und Ta^{4+} -Verbindungen (Elektronensystem d^1)



[A403.4]

Abb. 4. Koordinationspolyeder um die Me-Teilchen (volle Kreise). Me—Me-Bindungen sind durch dicke Linien angedeutet. Weiterführende Verknüpfungen sind durch Pfeile dargestellt. Anionen: offene oder schraffierte große Kreise.

Bemerkenswerterweise ist die molare magnetische Suszeptibilität des MoBr_4 schon erheblich kleiner als die des MoCl_4 [43]. — Beim Vergleich von MoF_3 mit MoCl_3 und von MoCl_4 mit MoBr_4 wird die Bedeutung des Anions für die Bildung von Me—Me-Bindungen erkennbar.

Me₂-Gruppen

Die Zahl der Verbindungen, in deren Strukturen diskrete Me₂-Gruppen auftreten, ist verhältnismäßig groß. Hierher gehört das schon lange bekannte $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ -Ion, jedoch nimmt dessen Aufbau eine Sonderstellung ein [47,48]: Die beiden miteinander verknüpften Anionenoktaeder besitzen eine gemeinsame Fläche (Abb. 4e), was auf besondere Bindungsverhältnisse hindeutet. Zudem liegt hier der bisher einzige Fall vor, bei dem sich die Me—Me-Bindung aus wäßriger Lösung bildet.

Im übrigen findet man diskrete Me₂-Gruppen beim MoCl_3 , bei der Mehrzahl der Halogenide MeX_4 , sowie bei Oxyden MeO_2 und Chalkogenidhalogeniden MeYX_2 . In allen diesen Fällen verknüpfen sich die benachbarten Polyeder über gemeinsame Kanten. Ent-

praktisch diamagnetisch, während bei Verbindungen mit mehreren d-Elektronen pro Me-Teilchen immer noch ein gewisser (wenn auch kleiner) „Restmagnetismus“ beobachtet wird. Zu einem Vergleich eignen sich besonders die Oxydhalogenide NbOX_2 einerseits und MoOCl_2 andererseits. Die Niobverbindungen sind deutlich diamagnetisch [40]; die Molybdänverbindung zeigt hingegen einen praktisch temperaturunabhängigen Paramagnetismus [63]. Alle diese Verbindungen haben die gleiche Struktur [62]: Die Basis der Anionenoktaeder wird von den X⁻-Teilchen, Spitze und Fuß der Oktaeder von den O²⁻-Teilchen gebildet. Bei der Verknüpfung der Polyeder (Abb. 4f) treten lineare Me—O—Me-Ketten auf, die weiterhin über gemeinsame X-Teilchen zu zweidimensionalen Schichten verbunden sind. Die Me—O—Me-Ketten erlauben es anzunehmen, daß in dieser Richtung bei der Mo-Verbindung ein Superaustausch auftritt, der zum Antiferromagnetismus führt [83]. Längs dieser Me—O-Ketten unterscheiden sich übrigens die Nb-Verbindungen von der Mo-Verbindung deutlich durch unterschiedliche Me—O-Abstände (vgl. Tab. 7). Insgesamt kann man sich die Struktur der genannten Verbindungen MeOX_2 als ein Schichtengitter vorstellen, welches aus

[82] Nach Pulveraufnahmen sollen MoBr_4 und TaBr_4 isotyp sein [22]; vgl. aber NbCl_4 .

[83] Diese Vorstellung soll mit Hilfe von Neutronenbeugung geprüft werden; es sollte eine Verdoppelung der b-Achse beobachtet werden.

Schichtpaketen $[X-(\text{MeO})-X]$ aufgebaut ist. Diesem Aufbau entsprechend haben diese Oxydhalogenide strukturelle Verwandtschaften sowohl zu den normalen MeX_2 - und MeX_3 -Schichtstrukturen als auch zu den Oxydhalogeniden MeOX und MeOX_3 [80]. Die Verknüpfung zu $\text{Me}-\text{Me}$ -Paaren erfolgt innerhalb der genannten Schichtpakete.

Ein ähnlicher Unterschied in den magnetischen Eigenschaften ist bei den Dioxyden vergleichsweise weniger stark ausgeprägt (vgl. Tab. 7). Das mag auf stärkere antiferromagnetische Wechselwirkungen zurückzuführen sein. Alle Strukturen der Dioxyde MeO_2 sind Derivate der Rutilstruktur [55, 57, 60] (vgl. Abb. 4g).

Bei den Tetrahalogeniden ist ein entsprechender Vergleich noch nicht möglich, da sich jedenfalls das MoCl_4 strukturell anders verhält [40] als z.B. NbCl_4 und über die anderen Tetrahalogenide des Molybdäns noch keine Einzelheiten bekannt sind. Alle Niob- und Tantalverbindungen vom Typ MeX_4 sind jedenfalls deutlich diamagnetisch (vgl. Tab. 7). Genau bekannt sind die Strukturen des NbCl_4 [51] und des $\alpha\text{-NbJ}_4$ [53], weniger gut untersucht ist die des TaJ_4 [54]. Diese Verbindungen haben das gleiche Bauprinzip. Es treten eindimensionale unendliche Ketten von MeX_6 -Oktaedern auf, welche gemeinsame Kanten besitzen (Abb. 4h). Innerhalb dieser Ketten bilden sich die Me_2 -Gruppen. Das magnetische und auch das röntgenographische Verhalten der noch nicht näher untersuchten Verbindungen NbBr_4 , TaCl_4 und TaBr_4 lassen für diese den gleichen Aufbau erwarten [84].

Eine außergewöhnlich interessante Struktur haben NbS_2Cl_2 [64] und vermutlich auch die analogen Verbindungen NbS_2Br_2 , NbSe_2J_2 u.ä. [4]. Es treten Nb_2 -Gruppen auf, deren Abstand $d(\text{Nb}-\text{Nb})$ unter Berücksichtigung der Anionengröße sehr klein ist. Jede dieser Nb_2 -Gruppen ist jeweils von zwei S_2 -Hanteln flankiert, deren Bindungsrichtungen senkrecht zu derjenigen der Nb_2 -Gruppe stehen (Abb. 4i). Obwohl die gesamte Anordnung weitgehend der des MoCl_3 entspricht (Schichtengitter; ein Cl -Teilchen ist durch eine S_2 -Gruppe ersetzt), hat man hier wohl mit höheren Bindungsanteilen zwischen Nb_2 -Gruppe und S_2 -Gruppen zu rechnen.

Von den Trihalogeniden bildet MoCl_3 ein Schichtengitter [46], das mit dem AlCl_3 - und CrCl_3 -Typ nahe verwandt ist. Jedoch enthält das MoCl_3 Me_2 -Gruppen (vgl. Abb. 4k). Der kleine, nur wenig temperaturabhängige Paramagnetismus deutet auf weitere Wechselwirkungen hin, die zwischen verschiedenen Mo_2 -Gruppen wirksam werden könnten. (Die kürzlich untersuchten Trihalogenide RhCl_3 und IrCl_3 [85] kristallisieren im AlCl_3 -Typ. Beide bilden keine Me_2 -Gruppen. Zwar könnte dieser Befund durch die beschriebenen starken Fehlorderungen vorgetäuscht worden sein, jedoch kann man auch daran denken, daß die Bildung von Me_2 -Gruppen durch die d_e^6 -Konfiguration verhindert wird). Der Unterschied im

strukturellen Verhalten von MoCl_3 und MoBr_3 (vgl. oben) entspricht den sehr ähnlichen Verhältnissen bei den Ti(III) - und Zr(III) -Halogeniden, wo beim TiCl_3 [86], $\beta\text{-ZrCl}_3$ [87] und $\alpha\text{-TiBr}_3$ [86] Schichtengitter, bei den anderen Halogeniden dagegen der TiJ_3 -Typ mit Me -Ketten auftritt [81]. Wieder zeigt sich der Einfluß der Anionen.

Der Aufbau des TaCl_3 und des TaBr_3 ist bisher noch unbekannt. Nach den Debyeogrammen gehören ihre Strukturen aber zu denen der Schichtengitter [40], wobei offen bleibt, ob sie Ta_2 - oder Ta_3 -Gruppen enthalten (vgl. MoCl_3 und $\text{NbCl}_{2,67}$). Eine neue, vom stöchiometrischen MoCl_3 verschiedene Phase ist das $\text{MoCl}_{3,08}$ [40]. Zwischen beiden Phasen existiert kein homogener Übergang. Nach Pulveraufnahmen verhalten sich die Strukturen dieser beiden Halogenide so zueinander wie der CrCl_3 -Typ zum FeCl_3 -Typ [40]. Ob auch im $\text{MoCl}_{3,08}$ -Gitter Me_2 -Gruppen auftreten, ist noch unbekannt, aber doch wahrscheinlich.

Me_3 -Gruppen

Me_3 -Gruppen konnten bislang beim $\text{NbCl}_{2,67} = \text{Nb}_3\text{Cl}_8$ [51, 65], bei den Verbindungen vom Typ $\text{Me}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ (Me = zweiwertiges Metallion) [68] und kürzlich auch bei den beiden Verbindungen $\text{CsReCl}_4 = \text{Cs}_3[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]$ [66] und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2[\text{Re}_3\text{Cl}_{11}]$ [88] nachgewiesen werden.

Nb_3Cl_8 und das $[\text{Mo}_3\text{O}_8]^{4-}$ -Anion entsprechen einander im Aufbau weitgehend. In Schichtstrukturen der Zusammensetzung Me_3X_8 sind trigonale Me_3 -Gruppen enthalten, die mit weiter entfernten Gruppen über gemeinsame X-Partner verbunden sind (Abb. 4l, sowie Abb. 7). Die Anionenoktaeder der miteinander verknüpften Me -Teilchen besitzen gemeinsame Kanten. Der bemerkenswerte Unterschied zwischen beiden Verbindungen ergibt sich aber aus der Elektronenzahl der Me_3 -Gruppen: Die Gruppe $[\text{Mo}_3^{12+}]$ besitzt 6 d-Elektronen, von denen je zwei für die drei $\text{Me}-\text{Me}$ -Bindungen benötigt werden. Dementsprechend beobachtet man einen nur sehr kleinen Paramagnetismus [68]. Die Gruppe $[\text{Nb}_3^{8+}]$ enthält dagegen 7 d-Elektronen. Nach der Knüpfung der drei $\text{Me}-\text{Me}$ -Bindungen verbleibt jeder Nb_3 -Gruppe demnach noch ein Elektron, welches das magnetische Verhalten bestimmt: Nb_3Cl_8 ist paramagnetisch; die Meßwerte befolgen das Gesetz von Curie-Weiß mit $\Theta = -50^\circ$ und ergeben ein magnetisches Moment von 1,86 B.M. pro Nb_3Cl_8 , welches dem eines einzelnen freien Elektrons (nur Spinmoment) gut entspricht [51]. Es sollte hier hervorgehoben werden, daß die drei Niob-Teilchen der Nb_3 -Gruppe kristallchemisch äquivalent sind. Alle Nb-Teilchen haben also den gleichen Zustand bezüglich Bindung und Abstand, und eine Aufteilung in verschiedene Ladungsstufen ist nicht mehr möglich. – Für $\text{NbBr}_{2,67} = \text{Nb}_3\text{Br}_8$ sind analoge Verhältnisse zu erwarten.

[84] Die Angaben über die Elementarzellen [22] müßten überprüft werden, da sich diese auf eine orthorhombische NbCl_4 -Zelle stützen, während NbCl_4 tatsächlich monoklin kristallisiert [51].

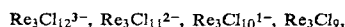
[85] H. Bärnighausen u. B. K. Handa, J. less-common Metals 6, 226 (1964); (RhCl_3); K. Brodersen et al., persönliche Mitteilung (1964); (IrCl_3).

[86] W. Klemm u. E. Krose, Z. anorg. allg. Chem. 253, 218 (1947); (TiCl_3); E. Holze, Dissertation, Universität Münster/Westf., 1956 (TiBr_3).

[87] H. L. Schläfer u. H.-W. Wille, Z. anorg. allg. Chem. 327, 253 (1964).

[88] J. E. Fergusson, B. R. Penfold u. W. T. Robinson, Nature (London) 201, 181 (1964).

Kürzlich sind auch im $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$ -Ion Me_6 -Gruppen gefunden worden [66,67]. Diese Ionen liegen im Kristallverband als isolierte Inseln vor (Abb. 4m), welche durch eingelagerte Kationen miteinander verbunden sind. Die bemerkenswert kurzen Re–Re-Abstände weisen auf besonders starke Wechselwirkungen hin. In dieser Anioneninsel besitzt jedes Re-Teilchen nur noch fünf X-Partner. Der Aufbau entspricht also mehr demjenigen, den man sonst nur bei Me_6 -Gruppen antrifft (vgl. unten). Hier ist daran zu denken, daß jede $[\text{Re}_3^{9+}]$ -Gruppe immerhin 12 d-Elektronen besitzt, die Bindungsverhältnisse also nicht mehr mit einfachen Vorstellungen sinnvoll erörtert werden können (vgl. hierzu die Untersuchung von Cotton und Haas [77]). Es ist abzuwarten, ob nicht die Re_n -Gruppen im allgemeinen kürzere Me–Me-Abstände aufweisen, ähnlich wie auch die Mo–Mo-Abstände im Mittel kürzer sind als die Nb–Nb-Abstände (vgl. Abschnitt IX). – Ganz analog ist das $[\text{Re}_3\text{Cl}_{11}]^{2-}$ -Ion gebaut. Unter Postulierung eines $[\text{Re}_3\text{Cl}_{10}]$ -Ions formulieren Fergusson, Penfold und Robinson [88] die Reihe



in die also auch das Rheniumtrichlorid mit einbezogen ist. Dies erscheint auf Grund seines Absorptionsspektrums [88] sowie seines magnetischen [61,89] und chemischen [90] Verhaltens sinnvoll. Die Kristallstrukturen des ReCl_3 und ReBr_3 sind im einzelnen noch nicht bekannt, jedoch befindet sich die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle [$Z = 12$ bzw. $Z = 6$] [91] mit dem Auftreten von Re_3 - (oder eventuell auch Re_6 -) Gruppen im Einklang.

Me₆-Gruppen

Abgesehen von den Besonderheiten, die sich durch die Bildung von Me–Me-Bindungen ergeben, lassen sich die strukturellen Anordnungen aller bisher besprochenen Stoffe (mit Ausnahme der Re_3 -Verbindungen) im Rahmen der allgemeinen Gesetzmäßigkeiten für den Aufbau „ionogener“ Verbindungen noch gut verstehen. Je nach der stöchiometrischen Zusammensetzung und der Art der Anionen bilden sich Koordinations- oder Schichtengitter aus, die durchaus den auch sonst beobachteten Typen entsprechen. Ganz anders ist dies jedoch bei denjenigen Verbindungen, welche Me_6 -Gruppen aufweisen [92]. Elektrostatische Überlegungen gelten allenfalls noch für die Anordnung der verschiedenen $[\text{Me}_6\text{X}_n]$ -Gruppen zueinander. Der innere Aufbau dieser Gruppen (Abb. 5) gestattet eine elektrostatische Behandlung indessen nicht mehr. Nach allen bisher vor-

[89] K. Knox u. C. E. Coffey, J. Amer. chem. Soc. 81, 5 (1959).

[90] ReCl_3 ist aus salzsaurer Lösung mit Äther extrahierbar. Frische ReCl_3 -Lösungen geben mit AgNO_3 keine Fällung: F. W. Wrigge u. W. Biltz, Z. anorg. allg. Chem. 228, 372 (1936).

[91] J. Gelinek u. W. Rüdorff, Naturwissenschaften 51, 85 (1964).

[92] Hierzu gehören nicht Strukturen wie $\text{Ce}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{SO}_4)_6$ u. ä., da bei diesen die Me-Teilchen des Me_6 -Oktaeders außerhalb der „inneren“ X_8 -Anordnung liegen [93], so daß mit Me–Me-Wechselwirkungen kaum zu rechnen ist.

[93] G. Lundgren, Ark. Kem. 2, 535 (1950); 6, 59 (1954); 5, 349 (1953).

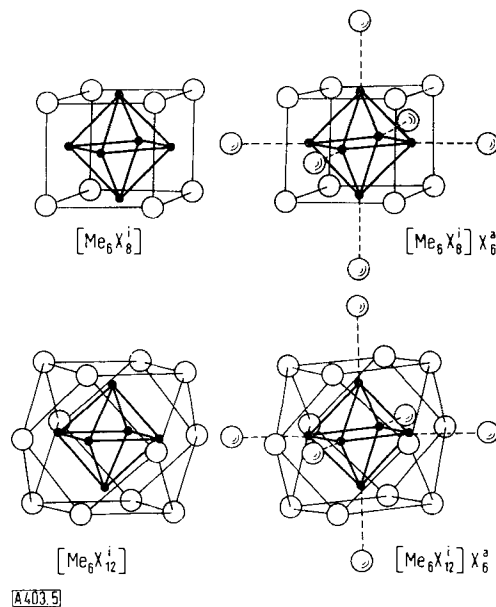
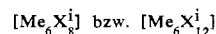
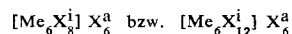


Abb. 5. Atomanordnungen mit Me_6 -Gruppen.

liegenden Untersuchungen besetzen die sechs Me-Teilchen einer Me_6 -Gruppe die Eckpunkte eines (nicht immer regulären) Oktaeders. Dessen Mittelpunkt ist nicht von einem negativ geladenen Teilchen besetzt. Für die Anionen, die dieses Me_6 -Oktaeder umhüllen, sind drei ausgezeichnete Positionsgruppen möglich: (1) Acht X-Teilchen liegen vor den acht Flächen der Me_6 -Oktaeder; jedes X-Teilchen gehört dann zu je drei Me-Teilchen. (2) Zwölf X-Teilchen liegen vor den zwölf Oktaederkanten; jedes X-Teilchen gehört dann zu zwei Me-Teilchen. (3) Sechs X-Teilchen liegen vor den sechs Oktaedereckpunkten, so daß jedes X-Teilchen nur einem Me-Teilchen zugeordnet ist. Die beiden alternativen Anordnungen (1) und (2) geben jedem Me-Teilchen des Me_6 -Oktaeders jeweils vier anionische Partner in quadratischer Anordnung. Diese 8 bzw. 12 X-Teilchen bilden die „innere“ Sphäre der die Me_6 -Gruppe umhüllenden Anionen. Sie besetzen somit entweder die Eckpunkte eines Würfels (1) oder die Eckpunkte eines Kuboktaeders (2). Wir wollen diese X-Teilchen der inneren Sphäre im folgenden mit X^i bezeichnen. Die Anionen-Gruppe (3) bildet eine „äußere Sphäre“ von X^a -Teilchen, welche unabhängig von der X^i -Anordnung die Me-Koordination vervollständigt. Somit ergeben sich zwei grundsätzlich verschiedene Gruppierungen (vgl. Abb. 5):



oder



Tatsächlich werden diese X-Positionen auch in den realen Strukturen besetzt. Durch Verknüpfungen solcher Gruppen über gemeinsame X^i und X^a können Verbindungen mit verschiedener Bruttoformel entstehen (vgl. unten).

Die ersten Kenntnisse über solche Me_6 -Gruppen in kristallisierten Verbindungen oder auch in deren Lösungen stammen aus den Untersuchungen von Brosset sowie von Vaughan, die über den Aufbau von $\text{H}_2([\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_6) \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ [72], $([\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4 (\text{H}_2\text{O})_2) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ [71], $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]$

$\text{Cl}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ [70], $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [94] u. ä. berichteten. Später konnte auch durch Untersuchungen an konzentrierten alkoholischen Lösungen [74] von Verbindungen wie $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ [95] gezeigt werden, daß sich die Beugungsintensitäten erklären lassen, wenn man annimmt, daß in diesen Lösungen $[\text{Me}_6\text{X}_{12}]^{2+}$ -Gruppen mit dem oben genannten Bauprinzip vorliegen.

Eigene Untersuchungen lieferten neue Stoffe dieser Klasse und weitere Einblicke in dieses äußerst interessante Gebiet. Danach treten solche Me_6 -Gruppen bei den niederen Halogeniden auf, und zwar die Anordnung $[\text{Me}_6\text{X}_8]^i$ lediglich bei Mo^{2+} - und W^{2+} -Halogeniden, die Anordnung $[\text{Me}_6\text{X}_{12}]^i$ dagegen bei den Halogeniden des Niobs und Tantals mit den Oxydationsstufen 2,33 und 2,50 sowie beim PtCl_2 (vgl. hierzu Abschnitt VII).

Mo, W: Im MoCl_2 fanden wir eine zweidimensionale Gruppenverknüpfung vom Typ $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_2 \text{Cl}_{4/2}$ [69]. Ein solcher Aufbau war schon auf Grund der Brossettschen Ergebnisse postuliert worden [96]. Es ist hervorzuheben, daß bei den niederen Halogeniden des Molybdäns und Wolframs bisher keine Verbindung mit „gebrochener Stöchiometrie“ erhalten werden konnte, während diese in der Chemie des Niobs und Tantals eine so beherrschende Rolle spielen. Alle hier zu besprechenden Halogenide des Mo und W sowie deren Derivate leiten sich von der zweiwertigen Oxydationsstufe her. Die Wolframverbindungen verhalten sich wie die entsprechenden Mo-Verbindungen. WCl_2 und WBr_2 sind mit MoCl_2 und MoBr_2 isotyp, wie aus unseren Intensitätsberechnungen für die Guinier-Aufnahmen hervorgeht [97]. Dies entspricht auch den Experimenten von Hill [98] sowie von Lindner und Köhler [99]. Präparative Arbeiten dieser Autoren zeigten, daß sich die Chlorokomplexe des zweiwertigen Wolframs und Molybdäns analog verhalten, insbesondere hinsichtlich der teilweisen Austauschbarkeit der Halogenatome. Es kann daher als sicher gelten, daß auch beim Wolfram $[\text{W}_6\text{X}_8]$ -Gruppen vorliegen.

Nb, Ta: Hier konnten Verbindungen der formalen Wertigkeit 2,33, 2,50 und 2,67 dargestellt werden. Während im $\text{NbCl}_{2,67}$ Nb_3 -Gruppen auftreten [51], enthalten die anderen niederen Halogenide des Niobs und Tantals die Gruppen $[\text{Me}_6\text{X}_{12}]^{n+}$, welche je nach der Stöchiometrie in verschiedener Art miteinander verknüpft sind. In den Halogeniden $\text{MeX}_{2,5} = \text{Me}_6\text{X}_{15}$, deren Bauprinzip mit $[\text{Me}_6\text{X}_{12}]^a \text{X}_{6/2}^a$ zu beschreiben ist [73, 75], dienen nur die „äußeren“ Anionen X^a der dreidimensionalen Gruppenverknüpfung. Im $\text{TaJ}_{2,33} = \text{Ta}_6\text{J}_{14}$, von dem ebenfalls Einkristalle erhalten werden konnten, wird auch ein Teil der X^i zur Verknüpfung der Gruppen herangezogen [73], so daß eine dreidimensionale Anordnung $[\text{Ta}_6\text{J}_{10}\text{J}_{2/2}] \text{J}_{2/2} \text{J}_{4/2}$ entsteht. Es ist bemerkens-

wert, daß hierdurch jede Gruppe achtfach mit Nachbargruppen verknüpft wird, was wohl die außergewöhnliche Stabilität dieser Verbindung gegenüber Lösungsmitteln erklärt, obschon der Kristallverband jene Gruppe enthält, welche auch in den grünen $\text{Ta}_6\text{J}_{12}^{2+}$ -Lösungen enthalten ist (vgl. Abschnitt XII). – Das ganz Entsprechende gilt für die Verbindung $\text{NbCl}_{2,33} = \text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$ [62a].

VII. Allgemeines zur Verknüpfung von $[\text{Me}_6\text{X}_n]$ -Gruppierungen

Aus dem voranstehenden Abschnitt kann man erkennen, welch großen Einfluß die Bildung der Me_6 -Gruppe, ihre Umhüllung mit Anionen sowie schließlich ihre weitere Verknüpfung auf die Stöchiometrie der niederen Halogenide haben kann. Wir haben deshalb versucht, diesen Sachverhalt systematisch zu diskutieren, um Aussagen einmal über die Bevorzugung gewisser stöchiometrischer Zusammensetzungen und zum anderen über weitere mögliche Verbindungen zu gewinnen. Nach den bisher vorliegenden Ergebnissen verhalten sich die mit Anionen umhüllten Me_6 -Gruppen $[\text{Me}_6\text{X}_8]^{n+}$ und $[\text{Me}_6\text{X}_{12}]^{m+}$ wie Kugeln, welche nun ihrerseits dichteste Packungen anstreben. Wie bei den metallischen Elementen treten aber neben diesen dichtesten Packungen auch „innen-zentrierte“ Strukturen auf. Einmal gepackt, können die Gruppen nun auf Grund ihrer Struktur miteinander verknüpft werden. Hierbei müssen die umhüllenden Anionen X^i (innere Sphäre, z. B. $[\text{Me}_6\text{X}_8]^i$, $[\text{Me}_6\text{X}_{12}]^i$) von den „äußeren Partnern“ X^a unterschieden werden, welche die Koordination der Me-Teilchen ergänzen. Überhaupt scheint die Ergänzung der Me-Koordination eine wichtige Rolle zu spielen (jedes Me-Teilchen besitzt nur vier X^i in quadratisch-planarer Anordnung). Bei Berücksichtigung der nicht verknüpfenden, also nur zu einer Me_6 -Gruppe gehörenden Anionen X^i und X^a sowie der zwei Me_6 -Gruppen verknüpfenden Anionen X^{i-i} , X^{i-a} , X^{a-a} ergibt sich zunächst eine Fülle von formalen Möglichkeiten. Eine wesentliche Einschränkung resultiert jedoch aus der speziellen räumlichen Verteilung der Verknüpfungspunkte, ein Sachverhalt, den man mit dem Begriff „strukturierte Kugel“ umschreiben kann. (Auf die sicher verschiedenen Bindungsverhältnisse bei den Verknüpfungen X^{i-i} , X^{i-a} und X^{a-a} wurde in diesem Zusammenhang nicht näher eingegangen.) Ohne Einzelheiten zu erörtern, können wir feststellen, daß sich die gefundenen Anordnungen z. B. für MoCl_2 , $\text{TaJ}_{2,33}$ und $\text{NbF}_{2,5}$, nämlich $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^i \text{Cl}_2^a \text{Cl}_{4/2}^{a-a}$, $[\text{Ta}_6\text{J}_{10}\text{J}_{2/2}] \text{J}_{2/2}^{i-a} \text{J}_{4/2}^{a-a}$ und $[\text{Nb}_6\text{F}_{12}]^i \text{F}_{6/2}^{a-a}$, im Hinblick auf dichteste Packungen von „strukturierten Kugeln“ als eine durchaus plausible und günstige Auswahl aus der Vielzahl der Möglichkeiten ergeben haben. Es sei noch vermerkt, daß sich die Packungen der $[\text{Ta}_6\text{J}_{12}]$ - und der $[\text{Nb}_6\text{F}_{12}]$ -Gruppen im $\text{TaJ}_{2,33}$ bzw. $\text{NbF}_{2,5}$ so zueinander verhalten wie dichteste Packungen ($\text{KZ} = 12$) und innen-zentrierte Anordnungen ($\text{KZ} = 8$). Die $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]$ -Gruppen des MoCl_2 packen sich genauso wie die $[\text{Ta}_6\text{J}_{12}]$ -Gruppen dicht, während aus sterischen Gründen hier eine der $[\text{Nb}_6\text{F}_{12}]$ -Anordnung entsprechende Anord-

[94] P. A. Vaughan, Proc. nat. Acad. Sci. USA 36, 461 (1950).

[95] Zur Sicherung dieser Formel vgl. Abschnitt VII.

[96] A. F. Wells: Structural Inorganic Chemistry. University Press, Oxford 1962.

[97] H. G. Schnering, R. Siepmann u. H. Schäfer, unveröffentlichte Arbeiten 1964.

[98] I. B. Hill, J. Amer. chem. Soc. 38, 2383 (1916).

[99] K. Lindner u. A. Köhler, Z. anorg. allg. Chem. 140, 357 (1924).

nung nicht möglich ist. Insgesamt gesehen zeigt sich deutlich die sterische Abhängigkeit von Packungs- und Verknüpfungsart einerseits und der Stöchiometrie andererseits („Stereo-Stöchiometrie“).

Ein Grenzfall tritt in der erst kürzlich untersuchten Struktur des PtCl_2 auf [75a], in welcher eine innenzentrierte Anordnung isolierter $[\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}]$ -Baugruppen vorliegt. Zwar sind die Pt–Pt-Abstände relativ groß (3,36 Å), jedoch deutet der Aufbau der erwähnten Gruppenanordnung auch hier auf Me–Me-Wechselwirkungen. Für das $\text{PtCl}_2 = \text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$ erscheint der erwähnte Ansatz von Cotton und Haas [77] weniger brauchbar. Hier sollten alle bindenden und auch die nicht bindenden Molekülorbitale mit Elektronen gefüllt sein. Eine Me–Me-Wechselwirkung wäre demnach nicht mehr zu erwarten. Wie die Pt–Pt-Abstände zeigen, ist diese auch sehr gering; sie äußert sich aber immerhin darin, daß überhaupt eine solche elektrostatisch ungünstige $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$ -Anordnung aufgebaut wird (vgl. dagegen die Struktur des PdCl_2). Gerade diese Tatsache läßt sich aber auf Grund unserer qualitativen Überlegungen mit der Sublimationsenthalpie der Metalle und der Bindungsenthalpie der Me–X-Bindungen noch immer verstehen (vgl. Abschnitt IV).

Eine andere Frage ist die nach den stöchiometrischen Grenzen X/Me , innerhalb derer überhaupt Me_6 -Gruppen auftreten können. Für die obere Grenze gibt es zwei Gesichtspunkte: Aus räumlichen Gründen wäre maximal $[\text{Me}_6\text{X}_{12}] \text{ X}_6 = \text{MeX}_3$ möglich. Offenbar sind aber mindestens 15 d-Elektronen pro Me_6 -Gruppe erforderlich, wie die beim Nb und Ta beobachtete obere Grenze $\text{MeX}_{2,5}$ zeigt. Auch für eine untere Grenzzusammensetzung gibt es Anhaltspunkte (vgl. Abschnitt VIII).

VIII. Die NbO-Struktur

Bei der Verknüpfung der $[\text{Me}_6\text{X}_{12}]$ -Gruppen gibt es eine Anordnung, die nach unserer Meinung besondere Beachtung verdient: Es können sich dicht gepackte „strukturierte Kugeln“ $[\text{Me}_6\text{X}_{12}]$ so miteinander verknüpfen, daß jedes der 12 X^i -Teilchen zugleich einer der zwölf umgebenden $[\text{Me}_6\text{X}_{12}]$ -Gruppen angehört (Abb. 6). Es resultiert so die Zusammensetzung $[\text{Me}_6\text{X}_{12/2}] = \text{MeX}$. Unter Wahrung des erörterten Aufbauprinzips mit Me_6X_{12} -Gruppen ist für eine Verbindung MeX nur diese eine Struktur denkbar! Für diese gibt es den Spezialfall mit $d(\text{Me}–\text{Me}) = \sqrt{2} \cdot d(\text{Me}–\text{X})$. Die Abmessungen der „inneren“ Me_6 -Gruppe einer „ $[\text{Me}_6\text{X}_{12}]$ -Kugel“ entsprechen dann gerade den Abmessungen der „Oktaederlücken“ der ursprünglichen $[\text{Me}_6\text{X}_{12}]$ -„Kugelpackung“. In diesem Falle genügt zur Beschreibung der Gesamtanordnung ein Elementarbereich des Inhalts $[\text{Me}_{6/2} \text{X}_{12/4}] = \text{Me}_3\text{X}_3$ (vgl. Abb. 6); er ist in der Struktur des NbO verwirklicht. Wir glauben deshalb, daß die Besonderheiten dieser bisher unverstandenen Struktur auf starke Me–Me-Bindungen zurückzuführen sind (die sich durch die Bildung impliziter Nb_6 -Gruppen zu erkennen geben) und weniger auf spezielle Me–O-Bindungen, wenngleich diese auch eine zusätzliche Rolle spielen können [100]. Für diese Vorstellung sprechen die physikalischen Eigenschaften des NbO, die denen des Nb-Metalls sehr ähnlich sind: NbO zeigt metallischen

[100] H. Krebs, Acta crystallogr. 9, 95 (1956).

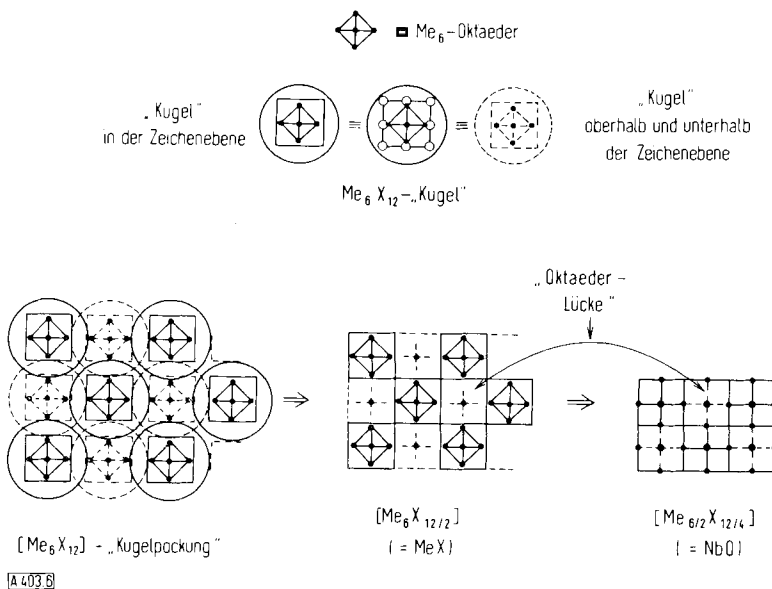
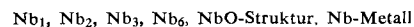


Abb. 6. Verknüpfung von $[\text{Me}_6\text{X}_{12}]$ -Gruppen zu einer $[\text{Me}_6\text{X}_{12/2}]$ - oder $[\text{Me}_{6/2}\text{X}_{12/4}]$ -Struktur (NbO); vgl. Text.

Glanz und metallische Leitfähigkeit. Der elektrische Widerstand des NbO ist nach Messungen, die A. Rabenau, Aachen, freundlicherweise an unseren NbO-Einkristallen vornehmen ließ $[\rho_{0^\circ\text{C}} = 11 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}]$, praktisch gleich dem von reinem Niob $[\rho_{0^\circ\text{C}} = 13 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}]$. Im übrigen ist die Struktur des NbO elektrostatisch um 134 kcal/Mol ungünstiger [Madelung-Faktor = 1,504; Coulombanteil; Bornsche Abstoßung mit $n = 10$] [40, 101] als die NaCl-Struktur. Dieser Energieverlust muß durch zusätzliche Atombindungsanteile mindestens ausgeglichen werden. Die experimentelle Gitterenergie U_{exp} des NbO beträgt –981 kcal/Mol. Tatsächlich zeigt die Rechnung, daß die Stabilität des NbO beim rein ionischen Aufbau eines NaCl-Gitters nicht größer wäre. Auf solche Zusammenhänge zwischen U_{exp} und U_{theor} [NaCl] hat früher schon Klemm hingewiesen [102].

Erwähnenswert erscheint schließlich, daß in der Reihe



ein Übergang von der Ionenbindung zur metallischen Bindung stattfindet.

IX. Betrachtungen zu den Bindungslängen $d(\text{Me}–\text{Me})$

Von Pauling ist die Vorstellung entwickelt worden, daß der absolute Abstand $d(\text{Me}–\text{Me})$ im Zusammenhang mit den Abständen in den metallischen Elementen ein Maß für die Bindungsstärke sei [103]. Er konnte so z. B. erklären, daß $\text{K}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ im Gegensatz zum $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ paramagnetisch ist, da die Bindungsstärke wegen der relativ großen Cr–Cr-Abstände zu gering ist. Die Diskussion der jetzt vorliegenden Daten legt eine Modifizierung dieser Vorstellung nahe [80]. Die Abstände

[101] Madelung-Faktor nach R. Hoppe, Z. anorg. allg. Chem. 283, 196 (1956).

[102] W. Klemm, Z. phys. Chem., Ser. B 12, 1 (1931).

[103] L. Pauling: Die Natur der Chemischen Bindung. Verlag Chemie, Weinheim 1962.

$d(\text{Me}-\text{Me})$ schwanken in weiten Grenzen, nämlich von 2,41 Å im $\text{K}_3[\text{W}_2\text{Cl}_9]$ [48] bis zu 3,31 Å im $\alpha\text{-NbJ}_4$ [53]. Beide Verbindungen sind jedoch diamagnetisch, was auf eine ausreichende Überlappung der beteiligten Metall-Orbitale in beiden Fällen hindeutet. Nach *Pauling* [103] ergeben sich dagegen sehr verschiedene Bindungsstärken, nämlich 1,90 bzw. 0,09. Ganz offensichtlich hängt nun der Absolutbetrag $d(\text{Me}-\text{Me})$ stark von der Ausdehnung der Anionenpackung ab. Tabelle 7 enthält neben den Abständen $d(\text{Me}-\text{Me})$ auch die Abstände benachbarter Oktaederlücken \bar{d} . Durch einen Vergleich von $d(\text{Me}-\text{Me})$ mit \bar{d} erhält man nun ein anderes Maß für die Veränderungen, die bei der Knüpfung von Me–Me-Bindungen im Kristallverband eintreten. Es erscheint zweckmäßig, anstatt allgemein von kurzen Me–Me-Abständen von verkürzten Abständen zu sprechen. Ein brauchbarer Ausdruck für die Veränderungen im Kristallverband bei der Knüpfung von Me–Me-Bindungen ist die relative Abstandsverkürzung $\Delta d/\bar{d}$ (vgl. Tab. 7). Diese beschreibt das unterschiedliche Verhalten des diamagnetischen $\alpha\text{-NbJ}_4$ [$d(\text{Me}-\text{Me}) = 3,31$ Å; $\Delta d/\bar{d} = 0,138$] und des paramagnetischen $\text{K}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ [$d(\text{Me}-\text{Me}) = 3,12$ Å; $\Delta d/\bar{d} = 0,0$] erheblich besser als die Bindungsstärke n nach *Pauling* [$n = 0,09$ bzw. $0,05$].

Trägt man die Abstände $d(\text{Me}-\text{Me})$ gegen die Anionenradien r_X auf, so ergibt sich eine Abhängigkeit, die näherungsweise mit $d^* = 0,63 \cdot r_X + d_0$ beschrieben werden kann [80]. Für die Nb-Verbindungen ist $d_0(\text{Nb}) = 2,0$ Å, für die Mo-Verbindungen dagegen $d_0(\text{Mo}) = 1,7$ Å. Im Mittel sind also die Mo–Mo-Abstände um 0,3 Å kürzer als die entsprechenden Nb–Nb-Abstände. Wahrscheinlich hängt dies mit den verschiedenen Elektronenzahlen zusammen. Mit Hilfe der genannten Beziehung, die bei Verbindungen mit Me_2 -Gruppen sehr gut erfüllt ist, läßt sich zeigen, daß beim MoCl_2 , $\text{NbCl}_{2,33}$, $\text{TaJ}_{2,33}$ (Verbindungen mit Me_6 -Gruppen) und beim $\text{NbCl}_{2,67}$ besondere Verhältnisse vorliegen. Gemessen an den erwarteten Werten für $d(\text{Me}-\text{Me})$ sind die beobachteten Abstände außergewöhnlich kurz. Aus dem Beobachtungsmaterial kann man entnehmen, daß bei Me_3 - und Me_6 -Gruppen die Me–Me-Abstände um etwa 0,2 Å kürzer sind als bei gleichionigen Verbindungen mit Me_2 -Gruppen.

Mit dem Zusammenhang zwischen Elektronenzahl und Bindungslänge bei Dioxyden hat sich *Magnéli* befaßt [104].

Berechnungen der elektrostatischen Coulomb-Potentiale und der Madelung-Faktoren für mehrere Verbindungen mit Me_2 - und Me_3 -Gruppen zeigten [80], daß sich die Anionen immer noch elektrostatisch möglichst günstig um die Me_n -Gruppen anordnen. Gegenüber einer Struktur, in der die Me-Teilchen nicht miteinander verbunden sind und in den Abstandsschwerpunkten der idealisierten Koordinationspolyeder liegen, ergibt sich jedoch in fast allen Fällen übereinstimmend ein Verlust an Gitterenergie von $\Delta U \approx 60$ kcal/Mol pro Me–Me-Bindung (oder 30 kcal/Mol MeX_n), welcher offenbar von jeder dieser Bindungen zumindest kompensiert wer-

den muß. Es bedarf keiner Erläuterung, daß sich dieses Verfahren nicht auf Strukturen mit Me_6 -Gruppen übertragen läßt, da man für diese keine „idealisierte“ Vergleichsstruktur angeben kann. – Diese Berechnungen zeigen, daß die Verluste an rein elektrostatischer Gitterenergie bei der Bildung von Me_2 -Paaren von gleicher Größenordnung sind, auch wenn die absoluten Abstände $d(\text{Me}-\text{Me})$ stark voneinander abweichen.

X. Gibt es weitere Halogenide und Oxyde mit Me_n -Gruppen?

Im Abschnitt IV war dargelegt worden, daß man bei Halogeniden Strukturen mit Me_6 -Gruppen vor allem innerhalb eines bestimmten Bereichs der schweren Übergangselemente erwarten kann. Außerdem wird dies am ehesten für Verbindungen mit niederen Oxydationsstufen zutreffen. Bei anderen Verbindungen der schweren Übergangselemente treten außerdem häufig kleinere Me_n -Gruppen auf ($n = 2;3$). Damit ist die Stoffklasse umschrieben, die eine kritische Betrachtung verdient, wenn man nach Me_n -Gruppen sucht. – Nur auf wenige Verbindungen wollen wir noch hinweisen.

Rheniumjodide: Das von *Peacock, Welch* und *Wilson* [105] gewonnene ReJ kristallisiert kubisch mit $a = 9,33$ Å. Es liegt nahe, hier eine Struktur mit Me_n -Gruppen anzunehmen. *Fergusson, Robinson* und *Roger* [106] konnten ReJ_2 fassen, dessen magnetisches Verhalten auf Re–Re-Bindungen deutet. Schließlich verdient Beachtung, daß ReJ mit J_2 reversibel in ReJ_3 übergeführt werden kann [105]; die Verbindungen könnten strukturell verwandt sein.

Osmiumjodide: *Fergusson, Robinson* und *Roger* [106] haben sich mit den Jodiden OsJ , OsJ_2 und OsJ_3 befaßt. Die Autoren erwähnen bereits, daß das niedrige magnetische Moment beim OsJ auf Os–Os-Bindungen hinweist. Hier und auch beim ReJ wäre eine Struktur ähnlich der von NbO denkbar.

Tantalmonoxyd: Diese Verbindung ist thermodynamisch instabil. Auch NbO/TaO -Mischkristalle ließen sich aus thermodynamischen Gründen nicht herstellen [107]. Ältere Beobachtungen, wonach das metastabile TaO im NaCl -Typ mit $a = 4,43$ Å kristallisieren soll, erscheinen zweifelhaft. Plausibler ist dagegen der Befund von *Wasilewski* [108], daß TaO eine NbO -Struktur mit $a = 3,99$ Å besitzt. Eine erneute Untersuchung hierzu haben wir in Angriff genommen.

„Gebrochene Stöchiometrie“: Das Auftreten größerer Baueinheiten mit Me_n -Gruppen erklärt, daß die auf 1 Me bezogenen Formeln ($\text{MeX}_{2,67}$; $\text{MeX}_{2,5}$; $\text{MeX}_{2,33}$) eine „gebrochene Stöchiometrie“ besitzen. Die Umkehrung dieses Schlusses, d. h. „gebrochene Stö-

[104] A. *Magnéli* u. G. *Andersson*, Acta chem. scand. 9, 1378 (1955).

[105] R. D. *Peacock*, A. J. E. *Welch* u. L. F. *Wilson*, J. chem. Soc. (London) 1958, 2901.

[106] J. E. *Fergusson*, B. H. *Robinson* u. W. R. *Roger*, J. chem. Soc. (London) 1962, 2113.

[107] G. *Brauer* u. H. *Morawietz*, Z. anorg. allg. Chem. 317, 13 (1962).

[108] R. J. *Wasilewski*, Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 221, 647 (1961).

chiometrie“ bedeutet das Auftreten von Me_n -Gruppen, ist zweifellos nicht zwingend. So liegt z.B. im Gitter der Verbindung $\text{CrF}_{2,5}$ [109] eine geordnete Verteilung von Cr^{2+} - und Cr^{3+} -Ionen vor [110]. Es wird wichtig sein, auch die Bauprinzipien von Verbindungen wie $\text{FeF}_{2,5}$ [111], $\text{CeJ}_{2,4}$ [112, 113], $\text{PrJ}_{2,5}$ [112, 113] kennenzulernen. In diesem Zusammenhang ist auch die Existenz von $\text{SrCl}_2/\text{LaCl}_3$ - und $\text{SrCl}_2/\text{EuCl}_3$ -Mischphasen [114] von Interesse.

XI. Homogenitätsgebiete bei Halogeniden

Eine der auffälligsten Erscheinungen im Gebiet der niederen Halogenide des Niobs und Tantals ist das ausgeprägte Homogenitätsgebiet beim „ NbCl_3 “, das von der Zusammensetzung $\text{NbCl}_{2,67}$ bis etwa zu $\text{NbCl}_{3,13}$ reicht [6a, b]. Ähnliche Homogenitätsgebiete existieren beim NbBr_3 ($\text{NbBr}_{2,67}$ – $\text{NbBr}_{3,0}$ [9]), beim TaCl_3 und beim TaBr_3 (Halogengehalt jeweils etwa 2,9 bis 3,1 pro Ta) [18, 20].

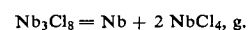
Nach der Bestimmung der Strukturen von $\text{NbCl}_{2,67} = \text{Nb}_3\text{Cl}_8$ und von $\text{NbCl}_4 = \text{Nb}_2\text{Cl}_8$ konnte durch umfangreiche Modellrechnungen gezeigt werden [51], daß dieses Homogenitätsgebiet ein beschränktes Mischkristallgebiet zwischen Nb_3Cl_8 und Nb_2Cl_8 ist. Mit dieser Vorstellung lassen sich nicht nur die Veränderungen von Intensitäten und Glanzwinkeln in den Debyeogrammen

Wege, nämlich bei etwa $\text{Nb}_{2,5}\text{Cl}_8 = \text{NbCl}_{3,2}$, hört die Mischbarkeit auf; man erreicht ein heterogenes Gebiet mit den Phasen $\text{NbCl}_{3,13}$ und NbCl_4 . – Für die anderen oben angeführten Beispiele ist etwas Entsprechendes zu erwarten.

XII. Thermisches und chemisches Verhalten im Zusammenhang mit der Kristallstruktur

a) Thermische Disproportionierung

Die Existenz des niedersten Niobchlorids ist lange übersehen worden, weil die Reduktion von Nb_3Cl_8 oder der Trichloridphase mit Wasserstoff in der Regel in einer Stufe bis zum (wasserstoffhaltigen) Metall führt. Das Entsprechende gilt für die thermische Disproportionierung von Nb_3Cl_8 (Thermowaage), die in einer, bei 700°C auftretenden Stufe abläuft [115]:



Die $\text{NbCl}_{2,33}$ -Stufe wird also übersprungen, obwohl die Thermodynamik das Auftreten einer solchen Stufe fordert. Dies ist auf Grund der Strukturen erklärlich: Die beim Vorgang



notwendige Bildung der Nb_6 -Gruppe erfordert einen so erheblichen Umbau des Gitters, daß kinetische Hemmungen verständlich sind.

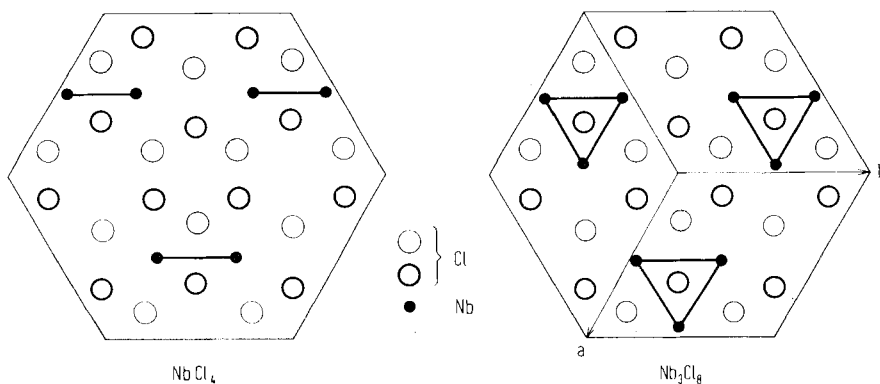


Abb. 7

Abb. 7. Projektion der Atomschwerpunkte in Richtung der dreizähligen Achse der Anionenpackung (offene Kreise = Cl in verschiedenen Höhenlagen) für Nb_3Cl_8 und $\text{Nb}_2\text{Cl}_8 = \text{NbCl}_4$. Man erkennt, daß bei unveränderter Anionenpackung die beiden Strukturen durch den Ersatz der Nb_3 -Gruppe durch eine Nb_2 -Gruppe auseinander hervorgehen. (Modell für die homogene „ NbCl_3 “-Phase.)

[6a, b], sondern auch die Änderungen der magnetischen Eigenschaften im gesamten Homogenitätsgebiet zwanglos erklären (vgl. Abb. 7). Nicht nur formal, sondern auch kristallchemisch handelt es sich um die Überführung von Nb_3Cl_8 in Nb_2Cl_8 , indem Nb_3 -Gruppen statisch durch Nb_2 -Gruppen ersetzt werden. Auf halbem

[109] B. J. Sturm, Inorg. Chem. 1, 665 (1962).

[110] H. Steinfink u. J. H. Burns, Acta crystallogr. 16, Suppl. A 29 (1963).

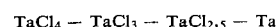
[111] G. Brauer u. M. Eichner, Z. anorg. allg. Chem. 296, 13 (1958).

[112] J. D. Corbett, L. F. Druding u. C. B. Lindahl, J. inorg. nuclear Chem. 17, 176 (1958).

[113] J. D. Corbett, L. F. Druding, W. J. Burkhard u. C. B. Lindahl, Discuss. Faraday Soc. 1962, Nr. 32, S. 79.

[114] G. Brauer et al., Z. anorg. allg. Chem. 295, 218 (1958); 320, 54 (1963).

Analoge Beobachtungen liegen bei der Disproportionierung der niederen Tantalchloride vor. Thermodynamisch sind Stufen mit den Bodenkörpern



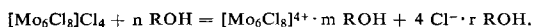
zu erwarten. Die erste Abbaustufe $\text{TaCl}_4 \rightarrow \text{TaCl}_3$ verläuft unter sehr verschiedenen Bedingungen glatt. Die $\text{TaCl}_{2,5}$ -Phase bildet sich jedoch mit starker Verzögerung. Hierbei tritt eine röntgenamorphe Zwischenphase auf [116]. Die Deutung hierfür ist die gleiche wie bei den Niobhalogeniden. – Weitere Studien mit der Thermowaage über den Zusammenhang zwischen Abbaukinetik und Struktur sind im Gange.

[115] H. Schäfer u. R. Gerken, unveröffentlichte Arbeiten (1962).

[116] H. Schäfer u. B. Giegling, unveröffentlichte Arbeiten (1963).

b) Chemisches Verhalten

Die Struktur des Molybdän(II)-chlorids kann mit der Formel $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_2\text{Cl}_{4/2}$ beschrieben werden (vgl. oben). Acht Cl-Atome sind fest mit dem Mo_6 -Oktaeder verbunden; sie gehören zum kationischen Komplex $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$. Die restlichen Cl-Teilchen sind dissoziierbar (z.B. in Alkohol):



Die Bindung der „äußeren“ vier Cl-Ionen an den kationischen Komplex wird durch die Solvatation überwunden. Nur diese vier Cl^- sind aus der Lösung mit AgNO_3 fällbar [117]. Die $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ -Gruppe bleibt bei präparativen Umsetzungen erhalten [117]. – Nach Beobachtungen von *McCarley* und *Brown* [118] ist das anders nicht zugängliche WBr_3 durch Umsetzung von WBr_2 mit Br_2 bei 50°C erhältlich. Die jetzt vorhandene Kenntnis über die WBr_2 -Struktur [97] läßt die Vermutung zu, daß bei dieser Umsetzung die W_6 -Gruppe erhalten bleibt, $\text{W}_6\text{Br}_{12} + 3 \text{ Br}_2 = \text{W}_6\text{Br}_{18}$. Dies könnte einen Übergang der $[\text{W}_6\text{Br}_8]$ -Baugruppe in eine $[\text{W}_6\text{Br}_{12}]$ -Baugruppe bedeuten. Untersuchungen hierzu haben wir in Angriff genommen.

In bestimmter Weise hergestellte Präparate, die niedere Niob- und Tantalhalogenide enthalten, geben grüne wäßrige Auszüge, aus denen dunkelgrüne Verbindungen isoliert werden können. Für die Cl-Verbindung des Tantals sind in der Literatur vier Formeln angegeben worden: $\text{TaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [119]; $\text{Ta}_6\text{Cl}_{14} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [120]; $\text{HTa}_3\text{Cl}_7 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ [121]; $\text{Ta}_3\text{OCl}_7 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ [122], von denen sich die letzten drei durch eine Bestimmung des Ta- und Cl-Gehalts kaum noch unterscheiden lassen. Durch neue Analysen, vor allem durch die Bestimmung der Oxydationszahl mit einer neuen Methode [123], konnte jetzt die Formel $\text{Ta}_6\text{Cl}_{14} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ als zutreffend nachgewiesen werden. – Die Verbindungen $\text{Me}_6\text{X}_{14} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ lösen sich mit tiefgrüner Farbe in Alkohol. Aus diesen Lösungen kann man $2/14$ des Halogengehalts mit AgNO_3 fällen [120] oder durch anderes Halogen oder auch Hydroxyl ersetzen [124]. Dies führt zu der Formulierung $[\text{Me}_2\text{X}_{12}]\text{X}_2 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$. Für das in der Lösung vorhandene Kation $[\text{Me}_6\text{X}_{12}]^{2+}$ haben schon *Vaughan*, *Sturdivant* und *Pauling* die früher angegebene Struktur (vgl. Abschnitt VI, Me_6 -Gruppen) wahrscheinlich gemacht [74]. Den Aufbau dieses Kations findet man auch in der Struktur des $\text{NbCl}_{2,33}$ wieder (vgl. Abschnitt V). Dennoch verhindert die Ordnung im Kristallverband, daß die Verbindung aufgelöst werden kann. Auch Nb_3Cl_8 , NbCl_3 , TaCl_3 , TaBr_3 , $\text{NbF}_{2,5}$, $\text{TaJ}_{2,33}$ usw. sind unlöslich.

[117] K. Lindner, E. Haller u. H. Helwig, Z. anorg. allg. Chem. 130, 209 (1923).

[118] R. E. McCarley u. T. M. Brown, J. Amer. chem. Soc. 84, 3216 (1962).

[119] C. Chabrie, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 144, 804 (1907).

[120] W. H. Chapin, J. Amer. chem. Soc. 32, 323 (1910).

[121] K. Lindner, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 1458 (1922); K. Lindner u. H. Feit, Z. anorg. allg. Chem. 137, 69 (1924).

[122] O. Ruff u. F. Thomas, Z. anorg. allg. Chem. 148, 19 (1925).

[123] D. Bauer u. R. Gruehn, unveröffentlichte Arbeiten (1964).

[124] H. S. Harned, J. Amer. chem. Soc. 35, 1078 (1913).

Auf Grund des jetzt vorhandenen Beobachtungsmaterials kann man für die so lange bekannten Synthesen von $\text{Ta}_6\text{Cl}_{14} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und analoger Verbindungen folgende Vorstellung entwickeln: Bei der thermischen Disproportionierung z.B. von NbX_4 , TaX_4 oder NbX_3 und TaX_3 entstehen die niederen, Me_6 -Gruppen enthaltenden Verbindungen über eine wenig geordnete Zwischenphase. Diese enthält wahrscheinlich zum Teil schon Me_6X_{12} -Gruppen, die regellos in eine „amorphe“ Matrix eingebettet sind. Bei der Behandlung mit Wasser oder verdünnter Salzsäure können diese Gruppen herausgelöst und aus der grünen Lösung in Form von $\text{Me}_6\text{X}_{14} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ isoliert werden. Denkbar wäre natürlich auch, daß die $[\text{Me}_6\text{X}_{12}]$ -Gruppen noch nicht fertig, sondern in passenden Vorstufen in der amorphen Phase vorliegen. Ist schließlich vollständige Ordnung eingetreten, wie z.B. in der $\text{NbCl}_{2,33}$ - oder $\text{TaCl}_{2,5}$ -Struktur, so ist die feste Phase durch verdünnte Salzsäure kaum noch angreifbar.

XIII. Ausblick

Es besteht kein Zweifel daran, daß die Zahl der Verbindungen mit Me_n -Gruppen weiter zunehmen wird. Dabei verdienen nach unserer Meinung folgende Gesichtspunkte besonderes Interesse:

Bisher kennt man Strukturen mit Me_n -Gruppen, bei denen $n = 2, 3, 6$ (oder ∞) ist. Es müßte geprüft werden, ob damit die Variationsmöglichkeiten erschöpft sind oder ob n auch andere Werte annehmen kann.

Nach der Anordnung der Anionen in der ersten Sphäre sind die Grundtypen $[\text{Me}_6\text{X}_8]$ und $[\text{Me}_6\text{X}_{12}]$ zu unterscheiden. Es wird für eine bindungstheoretische Behandlung von Bedeutung sein zu wissen, ob solche und gegebenenfalls welche dieser Koordinationen bei anderen Metallen auftreten (z.B. bei der hypothetischen Re_6 -Gruppe).

Es ist dargelegt worden, daß die Art der Anionen für die Bildung der Me_6 -Strukturen wegen der Konkurrenz der $\text{Me}-\text{X}$ -Bindung mit der $\text{Me}-\text{Me}$ -Bindung von Bedeutung ist. Eine Vermehrung unserer Kenntnisse hierüber wäre sehr erwünscht.

Von der Vielzahl der formalen Möglichkeiten zur Verknüpfung von $[\text{Me}_6\text{X}_8]$ - bzw. $[\text{Me}_6\text{X}_{12}]$ -Gruppen sind bisher nur einige aufgefunden worden. Es wäre wichtig zu wissen, ob weitere der hypothetischen Verknüpfungen zu verwirklichen sind und nach welchen Prinzipien deren Auswahl erfolgt.

Der Einfluß der Elektronenzahl der Me_6 -Gruppe auf die Art der Koordination sollte näher untersucht werden. Hier dürften ternäre Verbindungen wichtige Aufschlüsse liefern.

Die verschiedenartigen Verknüpfungen der Baugruppen führen beim Niob und Tantal, nicht aber beim Molybdän und Wolfram zu Verbindungen mit „gebrochener Stöchiometrie“. Dieser Unterschied sollte erklärt werden. Er könnte mit den oben geschilderten räumlichen Gründen zusammenhängen, vielleicht aber auch nur durch einen zu geringen Umfang des Beobachtungsmaterials vorgetäuscht werden.

Schließlich wird es von Interesse sein, die Chemie der Me₆-Gruppe, die Kinetik ihres Aufbaus und Abbaus und ihre chemische Resistenz näher zu untersuchen.

Zahlreiche wissenschaftliche Mitarbeiter haben auf dem erörterten Gebiet gearbeitet und so dessen Entwicklung ermöglicht. Wir möchten ihnen allen unseren besonderen Dank aussprechen. Dies gilt insbesondere für die Herren

D. Bauer, W. Beckmann, K.-D. Dohmann, R. Gerken, D. Giegling, F. Kahlenberg, F. Kuhnen, F. Liedmeier, H.-G. Nieder-Vahrenholz, K.-J. Niehues, H. Scholz, R. Siepmann, A. Simon, J. Tillack und H. Wöhrle. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie – sind wir für die stetige Förderung sehr zu Dank verpflichtet.

Eingegangen am 8. Juni 1964 [A 403]

Die Hydrostannierung ungesättigter Verbindungen

VON PRIV.-DOZ. DR. W. P. NEUMANN [1]

INSTITUT FÜR ORGANISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT GIESSEN
NACH ARBEITEN GEMEINSAM MIT E. HEYMANN, F. KLEINER, H. LIND, DR. H. NIERMANN,
J. PEDAIN, K. RÜBSAMEN, B. SCHNEIDER UND DR. R. SOMMER

Neue Arbeiten über die Addition von Organozinn-hydriden an Verbindungen mit C=C, C≡C, C=O, C=N, N=N, NCO, NCS und NO-Gruppen werden zusammengefaßt, weitere Ergebnisse mitgeteilt. Die Reaktionen verlaufen meistens radikalisch, seltener polar und können durch Katalysatoren sehr beschleunigt werden. Organozinn-hydride sind starke Radikalfänger und üben auf den Zerfall von Radikalbildnern weitgehende Einflüsse aus.

1. Einleitung

Die ersten organischen Verbindungen des Zinns sind seit 1849 bekannt [2]; bis 1960 stieg ihre Zahl auf etwa 2000 [3,4]. Jedoch wurden bis dahin an die vier Valenzen des Zinns überwiegend nur einfache Alkyl- oder Arylreste, ferner Halogen, Sauerstoff oder Säurereste gebunden. Die Zahl der Verbindungen, die funktionelle Gruppen haben oder den Stannylrest als Substituent in komplizierteren organischen Molekülen tragen, war demgegenüber gering. Der hauptsächliche Grund hierfür war, daß die C–Sn-Bindung früher mit sehr reaktiven metallorganischen Reagentien hergestellt werden mußte, was die Anwesenheit empfindlicher Gruppen ausschloß [3–5]. 1956 berichteten nun *van der Kerk* und Mitarbeiter über eine schonende Methode zur Knüpfung der C–Sn-Bindung, die Addition von Organozinn-hydriden R₃SnH, R₂SnH₂ und RSnH₃ an Olefine (a) und Alkine [6,7]. Da R' funktionelle Gruppen tragen kann, wurde

die Hydrostannierung [12] zur wichtigsten Darstellungsmethode für Zinnalkyle mit funktionellen Gruppen in den Alkylresten und gewann rasch an Interesse [5,13].



Solche Additionen von Organoelement-hydriden waren zwar beim Silicium [8,9] und Germanium [10], besonders aber in der dritten Hauptgruppe schon länger bekannt und vielfach zur Synthese verwendet worden. Beim Zinn waren sie jedoch zunächst nicht gelungen [11]. *Van der Kerk, Luijten* und *Noltes* [6,7] zeigten nun, daß solche Additionen (Hydrostannierungen [12]), z. B. (a), mitunter spontan, häufiger aber bei 60–100 °C innerhalb einiger Stunden ablaufen. Aliphatische Organozinn-hydride, die heute leichter in größerem Maßstab zugänglich sind, verhalten sich dabei träger als aromatische und reagieren mit einigen Olefinen, wie n-Octen oder Allylalkohol, gar nicht [6,7].

In neuester Zeit sind nun die Kenntnisse auf diesem Gebiet ganz beträchtlich erweitert und auch vertieft worden. Neue Anwendungsmöglichkeiten und wirksame Katalysatoren wurden gefunden, und der Mechanismus ist jetzt, zumindest für zahlreiche Beispiele, aufgeklärt.

[1] Nach Vorträgen in Ludwigshafen, Frankfurt/M.-Höchst, Marburg, London, Frankfurt/M., Kiel, Marl, Tübingen, Freiburg/Brsg. und Münster/Westf., März 1963 bis Juni 1964.

[2] *E. Frankland*, Liebigs Ann. Chem. 71, 171, 212 (1849); 85, 329 (1853).

[3] *E. Krause u. A. v. Grosse*: Die Chemie der metallorganischen Verbindungen. Bornträger, Berlin 1937, Kapitel Zinn, S. 311–372.

[4] *R. K. Ingham, S. D. Rosenberg u. H. Gilman*, Chem. Rev. 60, 459 (1960). Dort zahlreiche Zitate.

[5] *W. P. Neumann*, Angew. Chem. 75, 225 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 165 (1963); dort zahlreiche Zitate.

[6] *G. J. M. van der Kerk, J. G. A. Luijten u. J. G. Noltes*, Chem. and Ind. 1956, 352; J. appl. Chem. 7, 356 (1957); 9, 106 (1959).

[7] *J. G. Noltes u. G. J. M. van der Kerk*: Functionally Substituted Organotin Compounds. Tin Research Institute, Greenford (England) 1958.

[8] Zusammenfassung: *E. G. Rochow*: Einführung in die Chemie der Silikone. Verlag Chemie, Weinheim 1952.

[9] Siehe z. B. *R. M. Pike u. P. M. McDonagh*, J. chem. Soc. (London) 1963, 2831; dort weitere Literatur.

[10] *D. Quane u. R. S. Bottei*, Chem. Rev. 63, 403 (1963).

[11] *R. Fuchs u. H. Gilman*, J. org. Chemistry 22, 1009 (1957).

[12] Diese Bezeichnung sei wegen ihrer Zweckmäßigkeit und offensichtlichen Analogie zu eingeführten Begriffen wie Hydroformylierung, Hydroborierung u. a. vorgeschlagen.

[13] *J. G. Noltes u. G. J. M. van der Kerk*, Chimia 16, 122 (1962); dort weitere Literatur; *A. J. Leusink, J. G. Noltes, H. A. Budding u. G. J. M. van der Kerk*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 83, 609 (1964).