

Oxokationen der Übergangsmetalle

VON PROF. DR. J. SELBIN

COATES CHEMICAL LABORATORIES, LOUISIANA STATE UNIVERSITY, BATON ROUGE, LOUISIANA (USA)

Erwartungs- und Beständigkeitsbereich der Übergangsmetall-Oxokationen in wäßriger Lösung werden diskutiert. Besonders interessant sind Spezies mit Bindungsordnungen der Metall-Sauerstoff-Bindung > 1 . Diese Bindungsordnungen können bisweilen röntgenographisch aus Bindungslängen und Bindungswinkeln, meist aber nur IR-spektroskopisch untersucht werden. – Der Frequenzbereich der Metall-Sauerstoff-Valenzschwingung, der bisher etwa von 900 bis 1100 cm^{-1} angenommen wurde, muß nach diesen Untersuchungen bis mindestens 780 cm^{-1} erweitert werden, sofern alle Mehrfachbindungen, insbesondere die in trans-Dioxokomplexen, einbezogen werden sollen. Breite Banden bis hinab zu 650 cm^{-1} werden mit Metall-Sauerstoff-Brücken in Zusammenhang gebracht. – Die Existenz beispielsweise von Kationen wie ZrO_2^{2+} und VO_2^+ , oder des „so gut bekannten“ Titanyl-Ions, TiO_2^{2+} , konnte bis heute nicht bewiesen werden. In vielen Fällen hat man O-verbrückte, mehrkernige Oxometall-Spezies anzunehmen.

Einleitung

Das Thema „Mehrfachbindung“ ist neuerdings für Theorie und Praxis interessant geworden. Auf dem Gebiet der Metall-Sauerstoff-Mehrfachbindung sind die experimentellen Arbeiten der theoretischen Erkenntnis noch ein gutes Stück voraus. Daher wollen wir uns hier besonders mit Experimentellem zur Übergangsmetall-Sauerstoff-Bindung beschäftigen.

Kein Element geht mit einem anderen Element so zahlreiche Mehrfachbindungen ein, und dabei mit so vielen anderen Elementen, wie Sauerstoff. Der Sauerstoff weist Mehrfachbindungen zu fast allen Elementen – außer Fluor, den leichten Edelgasen und wenigen Metallen –, also auch zu allen Metallen, an die er covalent [*] gebunden ist, auf.

Dieser Beitrag soll sich auf Oxometall-Spezies MO_x^{n+} ($x = 1-3$; $n = 0-5$) beschränken, die Teile eines neutralen oder geladenen Komplexes sind. Die weiteren Liganden können fest oder locker an M gebunden sein; der Sauerstoff jedenfalls ist sehr fest gebunden und wird beim Austausch anderer Liganden nicht ausgetauscht. Nicht behandelt werden die zahlreichen ausschließlich mit Sauerstoff koordinierten Komplexionen MO_4^{n-} , da diese kürzlich ausführlich besprochen wurden [1-3], die zahlreichen (und oft nicht-stöchiometrischen) binären Übergangsmetalloxide sowie der Typ M_2O^{n+} (der für Ti(IV), Cr(III), Fe(III), Mo(V), Re(IV), Ru(IV), Rh(III) und Os(IV) ziemlich sicher nachgewiesen ist) und in dem der Sauerstoff immer als Brückenglied auftritt [1**].

[*] Eine Definition für „covalent“ soll hier nicht gegeben werden. Auf jeden Fall lassen wir die wenigen Oxide wie Li_2O , CaO , La_2O_3 usw. unberücksichtigt, in denen der Sauerstoff zwar bivalent ist, die Bindung aber besser elektrostatisch als nach Covalenz-Theorien beschrieben wird.

[1] A. Carrington u. M. C. Symons, Chem. Reviews 63, 443 (1963).

[2] R. F. Fenske u. C. C. Sweeney, Inorg. Chem. 3, 1105 (1964).

[3] A. Viste u. H. B. Gray, Inorg. Chem. 3, 1113 (1964).

[**] Vermutlich sind alle Repräsentanten des Typs M_2O^{n+} linear und haben starke M–O–M-Bindungen; theoretische Arbeiten über diese Fragen liegen vor [4-10].

Es scheint zweckmäßig, zunächst einige Kriterien für Bindungsordnungen > 1 anzuführen:

a) Zuverlässigster Hinweis ist eine um mindestens einige Zehntel Å kürzere Bindungslänge als sich nach Rechnung oder experimentell für den Einfachbindungsabstand ergibt.

b) Ein den Tetraederwinkel um mindestens einige Grad übersteigender Bindungswinkel (z. B. in der M–O–M-Einheit).

c) Die oft einzige experimentell zugängliche Größe [11-13]: Eine höher als berechnet oder für Einfachbindung gemessen liegende IR-Valenzschwingungsfrequenz.

Wo dürfen wir nun Oxokationen erwarten, und wo finden wir sie tatsächlich? Dazu sei Tabelle 1 betrachtet, die auf Arbeiten von Jørgensen [14] und auf einer großen Zahl von Untersuchungen an Lösungen beruht. Tabelle 1 zeigt die ungefähren pH-Bereiche, in denen H_2O , OH^- und O_2^{2-} als „natürliche“ Liganden für Zentralatome in den Oxidationsstufen +1 bis +8 existieren. Schon aus dieser qualitativen Übersicht läßt sich entnehmen, daß man O_2^{2-} -Liganden in Lösung für Metallatome in hohen Oxidationsstufen (+4 bis +8) zu erwarten hat. Je niedriger die Oxidationsstufe ist, um so höher muß der pH-Wert sein, um den Übergang $\text{O}_2^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{OH}^-$ zu vermeiden.

[4] J. P. Dunitz u. L. E. Orgel, J. chem. Soc. (London) 1953, 2594.

[5] C. K. Jørgensen u. L. E. Orgel, Molecular Physics 4, 215 (1961).

[6] C. K. Jørgensen: Inorganic Complexes. Academic Press, New York 1963, S. 23.

[7] B. Jezowska-Trzebiatowska, J. inorg. nuclear Chem. 25, 1477 (1963).

[8] B. Jezowska-Trzebiatowska, J. Chim. physique 61, 765 (1964).

[9] B. Jezowska-Trzebiatowska, Experientia, Suppl. 9, 128 (1964).

[10] B. Jezowska-Trzebiatowska u. W. Wojciechowski in V. Gutmann: Proc. 8. ICCS. Springer-Verlag, Wien 1964, S. 83-87.

[11] C. G. Barraclough, J. Lewis u. R. S. Nyholm, J. chem. Soc. (London) 1959, 3552.

[12] J. Selbin, J. chem. Educat. 41, 86 (1964).

[13] J. Selbin, Österr. Chemiker-Ztg. 65, 275 (1964).

[14] Siehe [6], dort S. 15.

Tabelle 1. In wäßriger Lösung vorherrschende Liganden-Art, in Abhängigkeit vom pH-Wert und von der formalen Oxidationsstufe Z des Metallzentralatoms (nach Jørgensen [14]).

pH	Z							
	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7	+8
-1	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	OH ⁻	OH ⁻	OH ⁻	O ²⁻
7	H ₂ O	H ₂ O	OH ⁻	OH ⁻	OH ⁻	O ²⁻	O ²⁻	O ²⁻
15	H ₂ O	OH ⁻	OH ⁻	O ²⁻	O ²⁻	O ²⁻	O ²⁻	O ²⁻

Diese Interpretation von Tabelle 1 weist aber einige offenkundige Mängel auf: So werden die wichtigen Größen Kationenradius und effektive Kernladung nicht berücksichtigt; d. h. es müßte der Quotient Z_{eff}/r , nicht aber nur Z herangezogen werden. Desgleichen wird in dem zugrundeliegenden elektrostatischen Modell nicht berücksichtigt, welche Orbitale des Metallions eigentlich für die covalente Bindung verfügbar sind, was bei zunehmendem Z und abnehmendem r aber sicherlich eine wichtige Rolle spielt. Des weiteren wird die unterschiedliche Covalenz-Bindungsfähigkeit von H₂O, OH⁻ und O²⁻, d. h. die zunehmende π -Bindungs- (richtiger, π -Antibindungs)fähigkeit nicht berücksichtigt. Die von

bindende π -Unterschalen leer sind; die leeren antibindenden Unterschalen eignen sich ideal dazu, stark nucleophile [*] Oxid- π -Elektronen aufzunehmen. Es ist daher nicht erstaunlich, daß die meisten Komplexe die beständigen UO_2^{2+} - und VO_2^{2+} -Ionen enthalten.

Die Notwendigkeit leerer stabiler π -Bindungs(π -Antibindungs)-Orbitale des Metallions für die Bildung von Oxometallgruppen erkennt man am besten aus Tabelle 2. Dort sind Oxometall-Spezies nach Gruppen im

Tabelle 2. Einkernige [a] Oxokomplexe der Übergangsmetalle [b], geordnet nach Nebengruppen des Periodensystems, d-Elektronenzahl und formaler Oxidationsstufe Z.

IV	V		VI		
	d ⁰ Z = +4	d ¹ +5	d ⁰ +6	d ¹ +5	d ² +4
TiO ²⁺	<u>VO³⁺</u> <u>VO²⁺</u>	VO ²⁺	CrO ⁴⁺ <u>CrO₂²⁺</u>	CrO ³⁺	
ZrO ²⁺	<u>NbO³⁺</u> <u>NbO₂⁺</u>		MoO ⁴⁺ <u>MoO₂²⁺</u>	MoO ³⁺ MoO ₂ ⁺	MoO ₂ ⁰
HfO ²⁺	<u>TaO³⁺</u> <u>TaO₂⁺</u>		WO ⁴⁺ <u>WO₂²⁺</u>	WO ³⁺ WO ₂ ⁺	
(ThO ²⁺)	(PaO ³⁺) (PaO ₂ ⁺)				

VII				VIII				5f	
d ⁰ Z = +7	d ¹ +6	d ² +5	d ³ +4	d ⁰ +8	d ¹ +7	d ² +6	d ⁴ +4	f ⁰⁻³ +6	f ¹⁻⁴ +5
MnO ₃ ⁺			(MnO ₂ ⁺)					UO ₂ ²⁺	(UO ₂ ⁺)
TcO ₃ ⁺	TcO ⁴⁺	TcO ₃ ⁺				RuO ⁴⁺ RuO ₂ ²⁺	RuO ₂ ⁺	NpO ₂ ²⁺ <u>PuO₂²⁺</u>	NpO ₂ ⁺ (PuO ₂ ⁺)
ReO ⁵⁺	ReO ⁴⁺	<u>ReO₃³⁺</u>	ReO ₂ ⁰	OsO ₃ ²⁺	OsO ⁵⁺	OsO ⁴⁺ <u>OsO₂²⁺</u>	(PtO ₂ ⁺)	AmO ₂ ²⁺	AmO ₂ ⁺
ReO ₂ ³⁺	ReO ₂ ²⁺	ReO ₂ ⁺							
ReO ₃ ⁺									

[a] Einige der Spezies, besonders Komplexe des Mo und Ti, sind dimer oder polymer (Bindung über O-Brücken; vgl. z. B. Abb. 1).
[b] Die unterstrichenen Oxokomplexe sind relativ häufig und mindestens für den Festzustand sicher nachgewiesen; die in Klammern angegebenen Komplexe sind sehr instabil oder noch nicht zuverlässig nachgewiesen.

Jørgensen^[15] optisch bestimmten Elektronegativitäten der Metallionen sind möglicherweise Meßgrößen für diese Covalenz-Bindungsfähigkeit (d. h. für die Neigung des Metallions, π -Bindungselektronen vom Sauerstoff anzuziehen). Schließlich ist zu betonen, daß in weiten pH-Bereichen einerseits H₂O und OH⁻, andererseits OH⁻ und O²⁻ gleichzeitig als Liganden vorhanden sein können. Eine ganz bemerkenswerte Tatsache ist, daß H₂O und O²⁻ in der gleichen Koordinationssphäre nebeneinander auftreten können. Dies ist für VO(H₂O)₅²⁺^[13,16] und MO₂(H₂O)_x²⁺ (M = U, Np, Pu, Am)^[13,17] sicher nachgewiesen. Es handelt sich in diesen beiden Fällen um Metallionen, deren σ - und anti-

Periodensystem und nach Zahl der d-Elektronen oder der formalen Oxidationsstufe zusammengestellt. Nicht alle Oxokationen sind mit Sicherheit als einkernige Individuen identifiziert worden, und viele sind weitaus seltener als man früher geglaubt hat^[12,13].

Die Bindung und die Elektronenstruktur der Oxokation-Komplexe VO²⁺^[18,19], UO₂²⁺^[17,20-24], CrO³⁺^[25], MoO³⁺^[25] sowie MOⁿ⁺, MO₂ⁿ⁺ und M₂Oⁿ⁺^[7-9] wurden bereits von der Theorie her behandelt; leider stimmen die Ergebnisse der einzelnen Forscher nur schlecht überein, insbesondere im Fall des VO²⁺^[16].

An Hand des Periodensystems soll nun ein systematischer und kritischer Überblick über die jüngsten experimentellen

[15] C. K. Jørgensen, Solid State Physics 13, 375 (1962); Advances chem. Physics 5, 33 (1963).

[16] J. Selbin, Chem. Reviews 65, 153 (1965); J. Selbin, Coordination Chem. Review 1 (1966), im Druck.

[17] E. Rabinowitch u. R. L. Belford in: International Series of Monographs on Nuclear Energy, Chemistry Division. Vol. 1. Spectroscopy and Photochemistry of Uranyl Compounds. Macmillan, New York 1964.

[*] Es wäre wünschenswert, auf begrifflich einfache Weise nucleophile Gruppen unterscheiden zu können, je nachdem, ob ihre Elektronen σ - oder π -Bindungen einzugehen suchen. — Wir schlagen die Bezeichnungen σ -Nucleophilität und π -Nucleophilität vor.

[18] C. J. Ballhausen u. H. B. Gray, Inorg. Chem. 1, 111 (1962).

[19] T. R. Ortolano, J. Selbin u. S. P. McGlynn, J. chem. Physics 41, 262 (1964).

[20] S. P. McGlynn u. J. K. Smith, J. molecular Spectroscopy 6, 164, 188 (1961).

[21] S. P. McGlynn, J. K. Smith u. W. C. Neely, J. chem. Physics 35, 105 (1961).

[22] M. E. Dyatkina, V. P. Markov, I. V. Tsapkina u. Yu. N. Mikhailov, Ž. neorg. Chim. 6, 575 (1961).

[23] R. L. Belford u. G. Belford, J. chem. Physics 34, 1330 (1961).

[24] M. E. Dyatkina u. Yu. N. Mikhailov, Komplekny Soedin Urana, Akad. Nauk SSSR obšč. neorg. Chim. 1964, 341; Chem. Abstr. 62, 45 (1965).

[25] H. B. Gray u. C. R. Hare, Inorg. Chem. 1, 363 (1962).

Fortschritte in der Oxokation-Chemie gegeben werden – keineswegs erschöpfend, vielmehr unter besonderer Berücksichtigung der Interessen des Autors.

I. Oxokomplexe von Elementen der 4. Nebengruppe

1. Titan

Für die Species MO^{2+} ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Th}$) gibt es nur ein paar zuverlässige Beispiele. Die erwähnten Metalle haben im vierwertigen Zustand d^0 -Schalen und bilden viel leichter einkernige Hydroxo-Spezies $\text{M}(\text{OH})_x^{(4-x)+}$ oder Ketten und Ringe über O- oder OH-Brücken.

Obwohl in der Literatur stets von „Titanyl“-Ionen, TiO^{2+} , in wäßriger Lösung zu lesen ist, wurde noch nie ein auch nur halbwegs schlüssiger Beweis für einen solchen einkernigen Komplex angegeben. Über den Festzustand weiß man etwas mehr: Röntgenographisch gibt es allerdings an keiner Oxotitan-Verbindung irgendeinen Hinweis für ein einkerniges TiO^{2+} -Teilchen. Aber der Ti–O-Abstand im $\text{TiOSO}_4(\text{H}_2\text{O})$, das aus polymeren –Ti–O–Ti–O-Ketten besteht, beträgt $1,80 \text{ \AA}$ ^[26]; dieser Wert entspricht fast dem Ti–O-Abstand in $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_2]_2\text{O}$ ($1,78 \text{ \AA}$)^[27], welches mit Sicherheit die lineare und daher gewiß Mehrfachbindungen aufweisende $\text{Ti}=\text{O}=\text{Ti}$ -Einheit besitzt (die Summe der Ionenradien von Ti^{4+} und O^{2-} beträgt $0,60 + 1,45 = 2,0 \text{ \AA}$; die Summe der Covalenz-Radien kann davon nur wenig verschieden sein). Die breiten IR-Absorptionsbanden des $\text{TiOSO}_4(\text{H}_2\text{O})$ liegen um 920 und 800 cm^{-1} ^[11] und gehören mit hoher Wahrscheinlichkeit zu diesen entarteten Metall-Sauerstoff-Bindungen mit einer Bindungsordnung zwischen 1 und 2. Breite Banden um und unter 900 cm^{-1} wurden an den Verbindungen $\text{TiOF}_2(\text{H}_2\text{O})$, TiOF_2 ^[28], TiOCl_2 , $\text{TiOCl}_2 \cdot 2 \text{ C}_5\text{H}_5\text{N}$ ^[29], TiOJ_2 ^[30], einigen Titanalkoxid-oxiden^[31], Salzen des $\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ ^[11, 32] sowie an Reaktionsprodukten aus $\text{TiCl}_4 + \text{Dioxan}$ (Acetonitril)^[33] gefunden.

Die Zuordnung einer 1149 cm^{-1} -Bande des $\text{TiO}(\text{OH})_2$ zur Gruppe $\text{Ti}=\text{O}$ ^[34] ist sehr wahrscheinlich falsch; wahrscheinlicher handelt es sich um eine δ -Bande der Gruppierung Ti–O–H.

Nach den IR-Daten sind einkernige Titanyl-Spezies also außerordentlich selten; am wahrscheinlichsten sind folgende Verbindungen (die IR-Valenzschwingungsfrequenzen, in cm^{-1} , sind in Klammern angeführt):

[26] G. Lundgren, Ark. Kemi 10, 397 (1957).

[27] P. Corradini u. G. Allegra, J. Amer. chem. Soc. 81, 5510 (1959).

[28] Yu. Ya. Kharitonov u. Yu. A. Buslaev, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. 3, 365 (1962).

[29] K. Dehnicke, Z. anorg. allg. Chem. 309, 266 (1961).

[30] K. Dehnicke, Angew. Chem. 76, 578 (1964), Angew. Chem. internat. Edit. 3, 646 (1964); Z. anorg. allg. Chem. 338, 279 (1965).

[31] D. C. Bradley u. A. H. Westlake, Nature (London) 191, 273 (1961); R. L. Martin u. G. Winter, ibid. 191, 274 (1961).

[32] L. G. Vlasov, B. V. Strizhkov, A. V. Lapitskii u. M. A. Salimov, Doklady Akad. Nauk SSSR 145, 1055 (1962).

[33] A. Feltz, Z. anorg. allg. Chem. 332, 35 (1964).

[34] G. V. Jere u. C. C. Patel, J. sci. ind. Res. (New Delhi) 20 B, 292 (1961).

$\text{TiO}(\beta\text{-Diketone})_2$ (1020–1035^[35, 36]), $\text{TiOCl}_2 \cdot 2\text{POCl}_3$ (1078^[27]), $\text{TiO}(\text{Phthalocyanin})$ (965^[37], 972^[39], 978^[38]), $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{TiOCl}_4$ zeigt eine IR-Bande bei 975 cm^{-1} , die einer Metall-Sauerstoff-Doppelbindung zugeschrieben wird^[38a].

2. Zirkonium und Hafnium

Zur Zirkonium-Chemie gibt es zwei neue ausgezeichnete Übersichtsartikel^[40, 41]. Gemäß beiden findet sich in der ganzen Literatur kein Anhaltspunkt für ein Zirkonyllion ZrO^{2+} in Lösung. Dagegen sind $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8]^{8+}(\text{H}_2\text{O})_x$ und andere OH- oder O-verbrückte größere Einheiten, die sehr empfindlich von den Verhältnissen, z.B. pH, Alter und Temperatur, in den Lösungen abhängen, sicher nachgewiesen.

Nach der Untersuchung der Zr–O-Abstände in 18 festen Verbindungen mußte Clearfield^[41] konstatieren, daß die Existenz von Zirkonium-Sauerstoff-Mehrfachbindungen noch nicht zweifelsfrei erwiesen sei. Diesen Schluß zog Clearfield aus der sehr kleinen Abweichung zwischen beobachtetem Bindungsabstand ($2,20 \text{ \AA}$) und der Summe der Covalenz-Radien ($2,22 \text{ \AA}$). Nach jüngsten IR-Untersuchungen russischer Forscher an einer Reihe von „Zirkonyl“-fluoriden (sowie einigen „Hafnyl“-fluoriden), die durch thermische Zersetzung von $\text{ZrF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^[28] hergestellt wurden, sowie an den Isothiocyanat-Komplexen $\text{ZrO}(\text{NCS})_2 \cdot \text{MNCS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}$)^[42] ist in diesen Verbindungen jedoch die Spezies „Zirkonyl“ anzunehmen.

Unsere Versuche^[43], die Untersuchungen an den Fluoriden zu bestätigen, mißlingen. Dagegen konnten wir die Ergebnisse an Isothiocyanaten des oben angegebenen Typs (mit $\text{M} = \text{Cs}, \text{N}(\text{CH}_3)_4$) bestätigen und starke und scharfe IR-Banden bei 916 und 920 cm^{-1} finden, die probenhalber dem $\text{Zr}=\text{O}$ -System zugeordnet seien. Falls sich herausstellt, daß diese Isothiocyanat-Komplexe diese so schwer zu fassende ZrO -Gruppe enthalten, dürfte es für die analogen Hafnium-Komplexe^[44] ebenso sein. Dehnicke und Meyer^[45] fanden für ZrOCl_2 eine Bande bei 877 cm^{-1} und für $\text{ZrOCl}_2 \cdot 2\text{POCl}_3$ eine Bande bei 1083 cm^{-1} , welche nach ihrer Meinung von einer $\text{Zr}=\text{O}$ -Schwingung herrühren; aber diese Zuordnung ist nicht fundiert. Aus IR-Daten wurde kürzlich für Oxalato-, Sulfato- und Peroxo-Kom-

[35] J. Selbin et al., unveröffentlicht; M. Cox, J. Lewis u. R. S. Nyholm, J. chem. Soc. (London) 1965, 2840.

[36] M. Cox, persönliche Mitteilung.

[37] A. B. P. Lever, persönliche Mitteilung.

[38] R. Taube, Z. Chem. 3, 194 (1963).

[38a] A. Feltz, Z. anorg. allg. Chem. 334, 242 (1965).

[39] B. P. Block u. E. G. Meloni, Inorg. Chem. 4, 111 (1965).

[40] A. S. Solorkin u. S. V. Tsvetkova, Russ. chem. Rev. (engl. Übersetz. von Usp. Chim) 31, 655 (1962).

[41] A. Clearfield, Rev. pure appl. Chem. 14, 91 (1964).

[42] Yu. Ya. Kharitonov u. I. A. Rozanov, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. 3, 373 (1962).

[43] J. Selbin u. H. Pence, unveröffentlicht.

[44] I. V. Tananaev, I. A. Rozanov u. A. G. Kolgushkina, Russ. J. inorg. Chem. (engl. Übersetz. von Ž. neorg. Chim.) 8, 522 (1963).

[45] K. Dehnicke u. K.-U. Meyer, Z. anorg. allg. Chem. 331, 121 (1964).

plexe des Zirkoniums^[46] sowie für Trichloracetate des Zirkoniums und Hafniums auf das Fehlen einer Zr=O-Gruppe geschlossen^[47]. Nach einer weiteren russischen Arbeit^[48] fand man für das $\text{ZrO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ eine Bande bei 900 cm^{-1} (die im $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ fehlt) und für das $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ eine Bande bei 1017 cm^{-1} ; beide Banden werden der Gruppe Zr=O zugeschrieben.

Für ein vorgeschlagenes einkerniges „Thoryl-Ion“, ThO^{2+} ^[12], z. B. in ThOX ($\text{X} = \text{F}_2, \text{Cl}_2, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), gibt es experimentell nicht den geringsten Anhalt.

Auf einen ausgezeichneten Übersichtsbeitrag von *Lundgren*^[49] zur Kristallstruktur basischer Salze des Ce(IV), Th(IV), U(IV), Ti(IV) und Z(IV) sei hingewiesen. Demnach ist keine der M(IV)-O-Bindungen so kurz, daß sie als Doppelbindung betrachtet werden kann.

II. Oxokomplexe von Elementen der 5. Nebengruppe

1. Vanadin

Unter den Oxokomplexen der Elemente der 5. Nebengruppe spielt das Oxovanadin(IV)-Ion, VO_2^{2+} , die größte Rolle^[*]. Abgesehen vom Dioxouran(VI)-Ion, UO_2^{2+} , ist VO_2^{2+} das bei weitem am besten untersuchte Oxokation, für das die meisten und vielfältigsten Komplexe bekannt sind.

Gegenwärtig ist das VO_2^{2+} -Ion Diskussionsgegenstand darüber, welches theoretische Modell seine Eigenschaften und Elektronenstrukturen am besten beschreibt. Die offensichtliche Einfachheit, mit der d¹-System sonst behandelt werden, wird hier illusorisch, da sehr starke σ - und π -Bindungen zwischen Vanadin und Sauerstoff vorliegen und die Symmetrie des Komplexes nie höher als C_{4v} – vielmehr meist geringer – ist. Schon 1957 wurde in einigen Ansätzen versucht, das VO_2^{2+} -Ion nach einem Kristallfeld-Modell^[50–52] zu behandeln, was sich nach *Ballhausen* und *Gray* 1962 aber als nicht möglich herausstellte^[18].

Diese Autoren benutzten eine Wolfsberg-Helmholtz-SC-MO-Methode speziell für das $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ -Ion. Modell und Termschema dienen zur Interpretation der optischen und magnetischen Eigenschaften und der ESR-Spektren von VO_2^{2+} -Komplexen; sogar CrO_3^{3+} - und MoO_3^{3+} -Ionen (gleichfalls d¹-Systeme) wurden nach dieser Methode behandelt^[25]. Eine ganz analoge, aber unabhängige Ligandenfeld-Näherungsmethode wurde für den Oxokomplex-Typ VOL_2^{2+} angewendet^[53]; das resultierende Termschema stimmt mit dem von *Ballhausen* und *Gray* näherungsweise überein. Unsere Arbei-

ten an Vanadyl(IV)-Komplexen^[54,55], aber insbesondere Tieftemperatur-Untersuchungen^[19,56], haben die Allgemeingültigkeit, vielleicht sogar den Wert des Ballhausen-Gray-Schemas überhaupt, in Frage gestellt. Für Vanadyl(IV)-Komplexe wurde ein neues Energieschema vorgeschlagen^[19]. Neueste Tieftemperatur-Untersuchungen an Vanadyl-Komplexen^[57,58] lassen vermuten, daß keines der bisherigen Schemata zutrifft.

So ist die Ursache der sichtbaren und UV-Absorptionsbanden noch weitgehend unbekannt; die Lösung dieses Problems wird zugleich Urteil über Wert und Nutzen theoretischer Näherungsmethoden abgeben. Nach *Piper* und *Wentworth*^[58] soll ein einfaches elektrostatisches Modell genügen, nach unserer Meinung und der anderer Autoren müssen jedoch Covalenz-Modelle herangezogen werden. In Angriff genommene Untersuchungen^[59] bei 4 und 77 °K (Polarisations- und ESR-Spektroskopie) werden – so ist zu hoffen – die Widersprüche beseitigen.

Die einkernige, pentavalente Oxovanadin-Spezies kann VO_3^{3+} oder VO_2^+ sein. VO_3^{3+} wird häufiger in festen oder flüssigen Verbindungen wie VOX_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{OR}$) und in den meisten Komplexen, beispielsweise $\text{VO}(\text{OR})_x$, gefunden, während das VO_2^+ -Ion nur in verhältnismäßig wenigen Verbindungen und in konzentrierten Säurelösungen auftreten soll.

Beim Ansäuern von Vanadat(VO_4^{3-})-Lösungen entstehen sehr wahrscheinlich Decavanadate wie $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$, $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$ und $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$ ^[60–63] und bei weiterem Ansäuern ein einkerniges Kation; es ist aber nicht völlig gesichert, ob es sich dabei um das VO_2^+ -Ion handelt^[1, 63–65].

In einigen Komplexen dürfte dieses schwer zu fassende VO_2^+ -Ion enthalten sein: VO_2ClO_4 soll in wäßriger Lösung unterhalb pH = 4 den Komplex VO_2L_2 und oberhalb pH = 4 den Komplex $\text{VO}(\text{OH})\text{L}$ liefern ($\text{L} = \text{Picolinsäure}$)^[66], wobei die VO_2^+ -Spezies bei $730 \mu\text{m}$ [13700 cm^{-1}] ein Absorptionsmaximum haben soll. In konzentrierter HNO_3 scheint V(V) entweder als $\text{VO}(\text{NO}_3)_3$ oder als $\text{VO}_2(\text{NO}_3)$ vorzuliegen^[67]. Ein ziegelrotes Pulver, das sich an feuchter Luft zersetzt und aus Vanadin und flüssigem N_2O_4 hergestellt wurde^[68], soll die Formel VO_2NO_3 haben. IR-Spektren weisen auf Nitrat-Ionen (1380 cm^{-1} sst; 820 cm^{-1} ssw) und Va-

[46] Yu. Ya. Kharitonov, L. M. Zaitsev, G. S. Bochkarev u. O. N. Evstaf'eva, *Ž. neorg. Chim.* 9, 1617 (1964).

[47] I. A. Sheka, S. A. Kacherova u. L. O. Malinko, *Dopovidi Akad. Nauk Ukr. SSR* 1963, 1201.

[48] G. P. Nikitina u. M. F. Pushlenkov, *Radiochimija* 5, 436 (1963); siehe aber auch L. M. Zaitser, *Ž. neorg. Chim.* 9, 2362 (1964).

[49] G. Lundgren, *Svensk kem. Tidskr.* 71, 200 (1959).

[*] Die chemischen Aspekte dieses sehr stabilen Moleküls wurden von uns in einem ausführlichen Übersichtsartikel^[16] behandelt, hinsichtlich Präparativem, ESR-, IR- und UV-Spektroskopie, Röntgenbeugung, Gleichgewichten, magnetischen Untersuchungen und Theoretischem.

[50] C. K. Jørgensen, *Acta chem. scand.* 11, 73 (1957).

[51] C. Furlani, *Ricerca sci.* 27, 1141 (1957).

[52] R. D. Feltham, Thesis, University of California, UCRL-3867 (1957).

[53] J. Selbin, L. H. Holmes jr. u. S. P. McGlynn, *J. inorg. nuclear Chem.* 25, 1359 (1963).

[54] J. Selbin u. T. R. Ortolano, *J. inorg. nuclear Chem.* 26, 37 (1964).

[55] J. Selbin u. L. Morpurgo, *J. inorg. nuclear Chem.* 27, 673 (1965).

[56] J. Selbin, T. R. Ortolano u. F. J. Smith, *Inorg. Chem.* 2, 1315 (1963).

[57] G. Basu, W. Yeranov u. R. L. Belford, *Inorg. Chem.* 3, 929 (1964).

[58] T. S. Piper u. R. A. D. Wentworth, *J. chem. Physics* 41, 3884 (1964).

[59] D. Kivelson u. S.-K. Lee, *J. chem. Physics* 41, 1869 (1964).

[60] F. J. C. Rossotti u. H. Rossotti, *Acta chem. scand.* 10, 957 (1956).

[61] L. G. Sillen, *Quart. Rev. (chem. Soc., London)* 13, 146 (1959).

[62] L. Newman u. K. P. Quinlan, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 547 (1959).

[63] A. W. Naumann u. C. J. Hallada, *Inorg. Chem.* 3, 70 (1964).

[64] F. J. C. Rossotti u. H. S. Rossotti, *J. inorg. nuclear Chem.* 2, 201 (1956).

[65] L. G. Sillen, *Acta chem. scand.* 15, 1421 (1961).

[66] M. Paris u. J. C. Merlin, *Bull. Soc. chim. France* 1962, 800.

[67] P. Gray u. P. Rathbone, *J. chem. Soc. (London)* 1958, 3550.

[68] J. A. Pantoin, A. K. Fischer u. E. A. Heintz, *J. inorg. nuclear Chem.* 14, 145 (1960).

nadin-Sauerstoff-Mehrfachbindungen ($1020\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$) hin; jedoch ist die Verbindung – wie die analogen Nb- und Ta-Nitrate – wahrscheinlich polymer^[69]. Weitere Mitteilungen über die Existenz von $\text{VO}_2^+\text{-EDTA}$ ^[70] oder -Oxalat-Komplexen^[71] überzeugen nicht. Die VO_2^+ -Spezies konnte also weder in Lösung noch im Festzustand völlig zweifelsfrei nachgewiesen werden. Die Existenz zahlreicher Komplexe mit der $\text{VO}(\text{OH})^{2+}$ -Einheit könnte dafür sprechen, daß das VO_2^+ -Ion außerordentlich rasch protoniert wird. Dabei ist denkbar, daß die Protonierung nur eintritt, wenn das Vanadin starke Komplexe mit solchen Liganden gebildet hat, welche die Elektronegativität des Vanadins soweit verringern, daß es keine Mehrfachbindungen zu gleichzeitig zwei Sauerstoffatomen aufrecht erhalten kann.

Die VO^{3+} -Einheit ist in anionischen und neutralen Komplexen sowie in covalenten Molekülen sehr häufig. Das Auftreten starker Metall-Sauerstoff- π -Bindungen in VOCl_3 äußert sich in Lösung im sehr kleinen elektrischen Dipolmoment von $0,31\text{ D}$ ^[72] (was ein sehr kleines V–O-Bindungsmoment voraussetzt) sowie in der sehr hohen V–O-Valenzschwingungsfrequenz von 1035 cm^{-1} ^[73], die nur von der des VOF_3 (1060 cm^{-1}) übertroffen wird^[74]. Interessanterweise ist die V–O-Valenzschwingungsfrequenz beim VOBr_3 mit 1020 cm^{-1} niedriger^[75], wahrscheinlich nicht infolge einer Schwächung der V–O-Bindung, sondern infolge der größeren Gesamtmasse, gegen die der Sauerstoff schwingt. VOCl_3 liefert mit zahlreichen Molekülen A (z.B. Aromaten) Addukte der Art $\text{VOCl}_3 \cdot 2\text{A}$ und $\text{VOCl}_3 \cdot \text{A}$ ^[76, 77], sowie Komplexionen der Art $\text{VOCl}_3 \cdot x\text{L}$ ($x = 1, 2$)^[78] und VOL_3 ^[78–80], wobei L ein- oder zweizählige Liganden sind (z.B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$). $\text{VO}(\text{OR})\text{L}_x$ ist ein anderer ziemlich häufiger Komplexotyp ($x =$ meistens 2; L = zweizähliger Ligand; R = meistens H oder Alkyl).

Vor kurzem haben Dutta und Lahiry^[81] über Synthese und Charakterisierung von V(IV)- und V(V)-Komplexen mit ungewöhnlichen zweizähligen Liganden berichtet, Liganden wie Chinaldinsäure und ihren Derivaten, Hydroxamsäuren, Hydroxyphenyltriazenen, Benzimidazolen, Benzotriazolen und Oxinen. Die meisten Kom-

plexe haben die Formel $\text{VO}(\text{OH})\text{L}_x$. V–O-Valenzschwingungen für V(V)-Komplexe finden sich für $[\text{VO}(\text{OH})\text{Q}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei 939 cm^{-1} ; für $[\text{VO}(\text{OH})\text{B}_2]$ bei 968 cm^{-1} (QH = Chinaldinsäure; BH = Benzhydroxamsäure) sowie für $[\text{VO}(\text{OH})(\text{oxin})_2]$ bei 952 cm^{-1} ^[82] (oxinH = 8-Hydroxychinolin).

2. Niob und Tantal

Oxometall-Spezies des vierwertigen Niobs und Tantals (und Protactiniums) fehlen fast völlig. Bisher wurden nur die Verbindungen NbOCl_2 ^[83], NbOJ_2 ^[84] und TaOCl_2 ^[83] formuliert. Einige Nicht-Oxoverbindungen des Nb(IV) sind mittlerweile hergestellt worden^[85, 86], ein NbOCl_5^{3-} -Ion konnte jedoch nicht erhalten werden^[85b], obgleich sich Verbindungen des Typs $(\text{RH})_2\text{Nb}(\text{OR}')\text{Cl}_5$ leicht gewinnen ließen (R = organ. Amin; R' = Alkyl). Neuerdings sind Dioxoverbindungen MNbO_2F (Perovskite; M = Li, Na, K) bekannt geworden^[87], die mit ziemlicher Sicherheit Nb–O–Nb–O-Bindungen mit erheblichem Ionencharakter besitzen.

Im pentavalenten Zustand gibt es mehrere Verbindungen mit der MO^{3+} -Gruppe und vielleicht einige wenige mit der MO_2^+ -Einheit^[12]. Beispielsweise wurden die Formeln NbO_2Cl , $\text{K}[\text{NbO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$, $(\text{NbO}_2)_2(\text{S}_4\text{O}_{13})$ ^[12], $\text{Nb}(\text{Ta})\text{O}_2\text{NO}_3$ ^[69], NbO_2F und NbO_2J ^[88] angegeben. Über die Strukturen weiß man nicht viel; sehr wahrscheinlich handelt es sich um Polymere.

Die MO^{3+} -Spezies (M = Nb, Ta) findet sich in $\text{R}_3[\text{MO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (R = Na, K, NH_4)^[89–91], NbOF_5 ^[92] und MOF_6 ^[92–94] (Nb=O-Valenzschwingung bei 927 und 922 cm^{-1}), NbOCl_5^{3-} ^[96–98],

[69] K. W. Bagnall, D. Brown u. P. J. Jones, J. chem. Soc. (London) 1964, 2396.

[70] A. Ringbom, S. Sutonen u. B. Skrifvars, Acta chem. scand. 11, 551 (1959).

[71] K. B. Yatsimirskii u. V. E. Kalinina, Ž. neorg. Chim. 9, 1328 (1964).

[72] F. Cartan, US-Dept. Comm., Office Tech. Serv. PB Rept. 155074 (1959).

[73] F. A. Miller u. L. R. Cousins, J. chem. Physics 26, 329 (1957).

[74] S. Blanchard, J. chem. Physics 61, 747 (1964).

[75] F. A. Miller u. W. K. Baer, Spectrochim. Acta 17, 112 (1961).

[76] H. L. Krauss u. G. Gnatz, Chem. Ber. 95, 1023 (1962); H. L. Krauss u. U. Deffner, Z. Naturforsch. 19b, 1 (1964).

[77] B. A. Voitovich, Titan Ego Splyavy, Akad. Nauk SSSR, Inst. Met. No. 5, 1961, 188.

[78] S. Prasad u. K. N. Upadhyaya, J. Indian chem. Soc. 37, 543 (1960).

[79] S. Prasad u. K. N. Upadhyaya, J. Indian chem. Soc. 38, 163 (1961).

[80] H. Buerger, O. Smrekar u. U. Wannagat, Mh. Chem. 95, 292 (1964).

[81] R. L. Dutta u. S. Lahiry, Sci. and Cult. 26, 139 (1960); Chem. and Ind. 1961, 78; J. Indian chem. Soc. 38, 1001 (1961); 39, 860, 871 (1962); 40, 53, 67, 857, 863 (1963); 41, 546 (1964).

[82] H. J. Bielig u. E. Bayer, Liebigs Ann. Chem. 584, 96 (1953).

[83] H. Schäfer, E. Sibbing u. R. Gerken, Z. anorg. allgem. Chem. 307, 163 (1961); H. Schäfer u. F. Liedmeier, Z. anorg. allgem. Chem. 329, 225 (1964).

[84] H. Schäfer u. R. Gerken, Z. anorg. allgem. Chem. 317, 105 (1962).

[85a] R. A. D. Wentworth u. C. H. Brubaker, Inorg. Chem. 1, 971 (1962).

[85b] R. A. D. Wentworth u. C. H. Brubaker, Inorg. Chem. 2, 551 (1963).

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

[87] W. Rüdorff u. D. Krug, Z. anorg. allgem. Chem. 329, 211 (1964).

[88] H. Schäfer, D. Brauer, W. Beckmann, R. Gerken, H. G. Nieder-Vahrenholz, K. J. Niehues u. H. Scholz, Naturwissenschaften 51, 241 (1964).

[89] A. N. Nevzorov u. O. A. Songina, Izvest. vssich učebnyh Zavedenij, Chim. i chim. Technol. 6, 163 (1963).

[90] T. F. Limar, I. G. Slatinskaya u. O. P. Sikora, Ž. neorg. Chim. 9, 2381 (1964).

[91] I. M. Gibalo u. K. J. Ch'in, Vestnik Moskovskogo Univ., Ser. II, Chim. 18, 73 (1963).

[92] B. O. Field u. C. J. Hardy, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 11.

[93] A. E. Baker u. H. M. Haendler, Inorg. Chem. 1, 127 (1962).

[94] C. Linares, F. G. Mahn u. J. Janin, C. R. heb. Séances Acad. 258, 4956 (1964); J. S. Fordyce u. R. L. Baum, J. phys. Chem. 69, 4335 (1965); J. chem. Physics 44, 1166 (1966); O. L. Keller jr. u. A. Chetam-Strode jr., Inorg. Chem. 5, 367 (1966).

[95] C. F. de Miranda u. R. Muxart, Bull. Soc. chim. France 1964, 387.

[96] S. A. Shchukarev, E. K. Smirnova u. I. V. Vasil'kova, Vestn. Leningr. Univ. 18 (16), Ser. Fiz. Chim. No. 3, 132 (1963).

[97] E. K. Smirnova u. I. V. Vasil'kova, Vestnik Leningradskogo Univ. 19, Ser. Fiz. Chim. No. 1, 164 (1964).

[98] I. S. Morozov u. V. A. Krokhin, Ž. neorg. Chim. 8, 2376 (1963); A. Sabatini u. I. Bertini, Inorg. Chem. 5, 204 (1966).

$\text{Mo}(\text{SO}_3\text{F})_3$ [99], $\text{NbOCl}_3 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ [100], $\text{NbOCl}_3 \cdot \text{NaCl}$, $\text{NbOCl}_3 \cdot \text{KCl}$ [101], $\text{NbO}(\text{NO}_3)_3$ (hergestellt aus NbCl_5 und N_2O_4 ; $\text{Nb}=\text{O}$ -Valenzschwingung bei 906 cm^{-1} [92]) sowie $[\text{NbOCl}_2(\text{acac})]_x$ (die Breite und die niedrige Frequenz der IR-Banden – 850 bis 800 cm^{-1} – lassen eher auf eine $\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb}$ -Brücke als auf eine $\text{Nb}=\text{O}$ -Bindung schließen [102]). In Flußsäure existiert eventuell das PaOF_5^{2-} -Ion [95].

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß Niob-Sauerstoff-Mehrfachbindungen in verschiedenen Monooxo-Verbindungen vorzuliegen scheinen, mit Valenzschwingungsfrequenzen etwa um 900 bis 925 cm^{-1} . Meist breite Banden bei 750 bis 850 cm^{-1} weisen auf eine Bindungsordnung < 2 hin, so wie man sie auch für $\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb}$ -Ketten findet.

III. Oxokomplexe von Elementen der 6. Nebengruppe

Für Elemente der 6. Nebengruppe gibt es mehr Möglichkeiten als für Elemente der niedrigeren Nebengruppen, Oxometall-Spezies zu bilden; tatsächlich werden hier auch mehr Typen von Oxometall-Kationen beobachtet [12].

1. Chrom

Das CrO^{3+} -Ion mit fünfwertigem Chrom wurde nur in sehr wenigen, allerdings sorgfältig untersuchten Verbindungen gefunden. Für CrOCl_3 [103] sowie die Komplexe $\text{K}_2[\text{CrOCl}_5]$ und $[\text{IsochinolinH}]^+[\text{CrOCl}_4]^-$ wurden die magnetischen Momente $1,80$, $1,92$ bzw. $1,82$ B.M. gefunden [104]. Der $\text{K}_2[\text{CrOCl}_5]$ -Komplex wurde auch ESR- [105], UV- [25] und IR-spektroskopisch [11, 106] untersucht; die $\text{Cr}=\text{O}$ -Valenzschwingung liegt bei 950 cm^{-1} . ESR-spektroskopisch [105] wurde auch auf ein CrOF_5^{2-} -Ion geschlossen. Für Cr(V) -Spezies in Schwefelsäurelösung liegen magnetische, spektroskopische und Leitfähigkeitsmessungen vor [107].

Unter den Verbindungen mit sechswertigem Chrom scheinen mindestens zwei, CrOF_4 [108] und $\text{CrO}(\text{O}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ [109], das CrO^{4+} -Ion zu enthalten. Im Peroxo-Komplex $\text{CrO}(\text{O}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ findet man röntgenographisch eine sehr kleine $\text{Cr}-\text{O}$ -Bindungs-

länge von $1,57\text{ Å}$, verglichen mit der $(\text{Cr}-\text{O}_{\text{peroxo}})$ -Bindungslänge von $1,794\text{ Å}$ [109]. Für folgende Verbindungen wurden röntgenographisch $\text{Cr}-\text{O}$ -Abstände bestimmt: K_3CrO_8 ($1,87$ und $1,97\text{ Å}$), CrO_3 ($1,80\text{ Å}$), $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ ($1,60$ und $1,98\text{ Å}$), $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($1,63$ und $1,91\text{ Å}$) [109]; $\text{CrO}(\text{O}_2)$ (o-Phenanthrolin) ($1,56$ und $1,83$) [109a]. Die viel häufigere Spezies CrO_2^{2+} findet sich im Verbindungstyp CrO_2X_2 [12, 109b] ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{ClO}_4, \text{NO}_3, \text{N}_3, \text{CH}_3\text{CO}_2, \text{NCO}, \text{NCS}, \text{BO}_2, \text{SO}_3\text{F}, (\text{S}_2\text{O}_7)_{1/2}$) und im CrO_2ClN_3 [110].

Die $\text{Cr}=\text{O}$ -Valenzschwingungsfrequenzen sind im Bereich von 950 bis 1020 cm^{-1} zu erwarten; experimentelle Daten gibt es allerdings bisher nur wenige [12].

2. Molybdän

Abgesehen von Uran und Vanadin liefert Molybdän die wohl meisten Oxokomplexe. Viele dieser Komplexe wurden vom Autor [12] in Tabellen zusammengestellt. Eine kürzlich erschienene Übersicht ist ausschließlich den Oxo-Spezies von Mo(V) und Mo(VI) gewidmet [110a].

Folgende in neuester Zeit hergestellten Verbindungen mit tetravalentem Molybdän wurden mit Oxometallgruppen formuliert: $\text{MoO}_2(\text{acacH})_2$, welches vermutlich neutrale Acetylaceton-Liganden enthält, sowie ähnliche Komplexe mit anderen neutralen Diketonen [111]; MoOCl_2 [112], welches das gleiche Röntgen-Pulverdiagramm wie die analoge Nb- und Ta-Verbindung zeigt; $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{2-}$ [113]. Jedoch nur im $\text{MoO}_2(\text{acacH})_2$ scheint eine freie $\text{Mo}=\text{O}$ -Bindung vorhanden zu sein, und auch dort steht ein schlüssiger Beweis noch aus. Zwei Probleme der Oxomolybdän-Chemie interessieren besonders: die Mo(V) -Spezies in saurer wäßriger Lösung und die Struktureinheiten im Festzustand.

Aus spektroskopischen [114–117], magnetischen [118–120] und potentiometrischen [114] Messungen an Mo(V) -Spezies in salzsaurer Lösung kann man folgende Aussagen herleiten: In konzentrierter HCl ($> 10\text{ M}$) ist das monomere, paramagnetische MoOCl_2^{2-} die wichtigste Komponente; bei HCl -Konzentrationen von 10 bis 2 Mol/l gibt es mindestens zwei dimere Formen, eine para- und

[99] G. C. Kleinkopf u. J. M. Shreeve, Inorg. Chem. 3, 607 (1964).

[100] D. B. Copley, F. Fairbrother, K. H. Grundy u. A. Thompson, J. less-common Metals 6, 407 (1964).

[101] S. A. Shchukarev, T. S. Shemyakina u. E. K. Smirnova, Ž. neorg. Chim. 9, 547 (1964).

[102] C. Djordjevic u. V. Katovic, J. inorg. nuclear Chem. 25, 1099 (1963).

[103] R. B. Johannesen u. H. L. Krauss, Chem. Ber. 97, 2094 (1964).

[104] H. L. Krauss, M. Leder u. G. Münster, Chem. Ber. 96, 3008 (1963).

[105] N. S. Garif'yanov, Doklady Akad. Nauk SSSR 155, 385 (1964); H. Kon u. N. E. Sharpless, J. chem. Physics 42, 906 (1965); 43, 1081 (1965).

[106] H. Kon, J. inorg. nuclear Chem. 25, 933 (1963).

[107] H. C. Mishra u. M. C. R. Symons, J. chem. Soc. (London) 1963, 4490.

[108] A. J. Edwards, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 205.

[109] R. Stromberg, Ark. Kemi 22, 29 (1964).

[109a] R. Stromberg, Ark. Kemi 24, 111 (1965).

[109b] A. Bartecki, Roczniki Chem. 38, 1455 (1964).

[110] J. Strahle, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart, 1965.

[110a] P. C. H. Mitchell, Quart. Rev. 20, 103 (1966).

[111] D. Grdenic u. B. Korpar-Colig, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 308.

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

[113] E. Wendling u. R. Rohmer, Bull. Soc. chim. France 1964, 360.

[114] H. K. El-Shamy u. A. M. El-Aggan, J. Amer. chem. Soc. 75, 1187 (1953).

[115] J. P. Simon u. P. Souhay, Bull. Soc. chim. France 1956, 1402.

[116] A. K. Babko u. T. E. Getman, Russ. J. inorg. Chem. (engl. Übersetz. von Ž. neorg. Chim.) 4, 266 (1959).

[117] G. P. Haight, J. inorg. nuclear Chem. 24, 663 (1962).

[118] L. Sacconi u. R. Cini, J. Amer. chem. Soc. 76, 4239 (1954).

[119] W. Jakob, M. Ogorzalek u. H. Sikorski, Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] 35, 3 (1961).

[120] C. R. Hare, I. Bernal u. H. B. Gray, Inorg. Chem. 1, 831 (1962).

eine diamagnetische, die miteinander im Gleichgewicht stehen; bei HCl-Konzentrationen unter 2 Mol/l weiß man lediglich, daß diamagnetische Spezies vorherrschen. Mo(V)- und Mo(VI)-Komplexe wurden in wäßriger HBr-Lösung spektroskopisch untersucht [121]. Insgesamt sollen im HBr-Konzentrationsbereich (1 bis 8,6 Mol/l) vier dimere Mo(V)-Spezies auftreten; in höchster HBr-Konzentration soll das $(\text{MoOBr}_4)_2^{2-}$ die vorherrschende Form sein. Für die Existenz von MoOBr_5^{2-}

ergab sich spektroskopisch kein Anhaltspunkt, was erstaunlich ist, da MoOBr_5^{2-} -Salze aus wäßriger HBr-Lösung isoliert werden können [121, 122]. Aus flüssigem SO_2 wurden Salze mit dem wahrscheinlich dimeren MOX_4^- – also mit dem Anion $\text{M}_2\text{O}_2\text{X}_8^{2-}$ – ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) isoliert [122].

Damit erhebt sich eine andere Frage: Welcher Art sind die Oxomolybdän(V)-Spezies im Festzustand? Wie es scheint, können mindestens vier Spezies auftreten:

Tabelle 3. Neuere synthetisierte und charakterisierte Mo(V)-Oxokomplexe.

Komplex	Lit.	Komplex	Lit.
MoO³⁺-Derivate			
$[\text{MoOCl}_5]^{2-}$ 965 ± 20 [a]	[35, 122]	$[\text{MoOCl}(\text{oxin})_2]$ 935 [b]	[126, 127]
$[\text{MoOBr}_5]^{2-}$	[121, 122]	$[\text{MoOF}(\text{oxin})_2]$ 938	[35]
$[\text{MoO}(\text{NCS})_5]^{2-}$	[123, 124]	$[\text{MoOBr}(\text{oxin})_2]$ 933	[35]
$[\text{MoO}(\text{OH})_3]$ 977, 895; 757, 714	[35, 125]	$[\text{MoO}(\text{OH})(\text{acac})_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	[126, 127]
$[\text{MoOCl}_3(\text{bipy})]$ 979	[125]	$\text{MoO}(\text{OH})_2\text{Br}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	[121]
$[\text{MoO}(\text{OH})_2\text{Cl}_3]^{2-}$	[128]	$[\text{MoOCl}_3\text{L}_2]$ [c] 965 ± 3	[129]
Mo₂O₃⁴⁺-Derivate			
$[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{NCS})_8]^{4-}$	[130]	$[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{o-phen})_2]$	[126, 127]
$[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{bipy})_2]$ 966	[125]	$[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{oxin})_4]\text{H}_2\text{O}$	[126, 127]
$[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{acac})_4]$	[131]	$[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2)_4]$ 946, 760, 765 [d]	[133]
$[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{N-CS-NH}_2)_8]\text{X}_4$ X = Cl, Br	[132]		
Mo₂O₂⁶⁺-Derivate			
$[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ 975 ± 5	[35, 122]	$[\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{CN})_8]^{2-}$ 929 ± 1	[35]
$[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Br}_8]^{2-}$ 985 ± 10	[35, 121, 122]	$[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_6(\text{L})]$ L = o-phen: 975; bipy: 969 8-NH ₂ Q: 966	[35]
Mo₂O₄²⁺-Derivate			
$\text{Na}_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{EDTA})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 959	[138]	$(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{OH})_2]$	[137]
$[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_4]^{2-}$	[127, 130, 133]	$[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{bipy})_2]$ 952	[125]
$[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_4]^{2-}$ 950 ± 4	[35, 123]	$[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ 983 ± 2	[35, 139]
$[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ 980, 725 [e]	[126, 135, 136]	$(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_4[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6]$	[134]

[a] Hier und im folgenden: IR-Frequenzen in (cm⁻¹); Werte um 900 cm⁻¹ entsprechen Mehrfachbindungen endständiger MO-Gruppen, niedrigere Werte (unter 800 cm⁻¹) weisen auf M—O—M-Brücken hin.

[b] Abkürzungen für Liganden: bipy = 2,2'-Bipyridyl; oxin = 8-Hydroxychinolin-Anion; acac = Acetylaceton-Anion; o-phen = o-Phenanthrolin; EDTA = Äthylendiamin-tetraacetat-Tetraanion 8-NH₂Q = 8-Aminochinolin.

[c] L = (C₆H₅)₃PO, (C₆H₅)₃AsO, (CH₃)₂SO.

[d] Näheres zu diesem Komplex siehe Text.

[e] Hier handelt es sich in Wirklichkeit um einen Mo(VI)-Komplex [136], der als $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ formuliert werden müßte; vgl. Text.

[121] J. F. Allen u. H. M. Neumann, Inorg. Chem. 3, 1612 (1964).

[122] E. A. Allen, B. J. Brisdon, D. A. Edwards, G. W. A. Fowles u. R. G. Williams, J. chem. Soc. (London) 1963, 4649.

[123] M. M. Tananaiko, Ž. neorg. Chim. 9, 608 (1964).

[124] N. S. Garif'yanov, B. M. Kozyrev u. V. N. Fedotov, Doklady Akad. Nauk SSSR 156, 641 (1964).

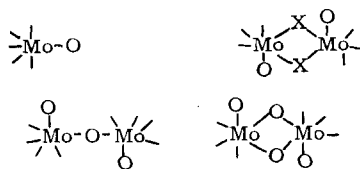
[125] P. C. H. Mitchell, J. inorg. nuclear Chem. 25, 963 (1963).

[126] P. C. H. Mitchell, J. inorg. nuclear Chem. 26, 1967 (1964).

[127] P. C. H. Mitchell u. R. J. Williams, J. chem. Soc. (London) 1962, 4570.

[128] R. Heimbürger u. R. Rohmer, Bull. Soc. chim. France 1963, 2556.

MoO^{3+} , $\text{Mo}_2\text{O}_6^{4+}$, $\text{Mo}_2\text{O}_3^{4+}$ und $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ (siehe Abb. 1; die Striche symbolisieren hier nur die Koordinationszahl 6); $\text{Mo}_2\text{O}_3^{4+}$ und $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ sind ein- bzw. zweifach über Sauerstoffatome verbrückt. In Tabelle 3 sind neuerdings hergestellte und charakterisierte Oxokomplexe des Mo(V) gemäß ihrem wahrscheinlichen Aufbau [*] angeführt.



A 520.1

Abb. 1. Mögliche Strukturen der Mo(V)-oxokomplexe.

Aus der röntgenographischen Untersuchung des Xanthogenat-Komplexes $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2)_4]$ ergibt sich eine kurze Mo–O-Bindung von 1,64 Å und eine Mo–O-Bindung in der als linear erkannten Mo–O–Mo-Brücke von 1,86 Å [133]. Die IR-Bandenzuordnung durch die gleichen Autoren [133], 1236 cm^{-1} für die Mo=O-Schwingung und 1046 oder 946 cm^{-1} für die Mo–O–Mo-Schwingung, scheint auf einem Irrtum zu beruhen. Nach Tabelle 2 sollte, so meinen wir, die Mo=O-Bande die bei 946 cm^{-1} gefundene Bande sein; Mo–O–Mo-Banden sollten etwa bei 760 bis 765 cm^{-1} (Schulter) liegen. Eine ursprünglich als Mo(V)-Oxalat-Komplex formulierte Verbindung $\text{K}_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ist sehr wahrscheinlich ein Mo(VI)-Komplex $\text{K}_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [136], mit den Mo–O-Abständen 1,69 Å (Mo=O), 1,88 Å (Mo–O-Brücke), 2,09 und 2,19 Å (Mo-Oxalat-Sauerstoff) sowie 2,33 Å (Mo-Wasser-Sauerstoff). Die hohe Mo=O-Valenzschwingungsfrequenz (980 cm^{-1}) der von Mitchell [126] hergestellten Verbindung $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ scheint uns aber dafür zu sprechen, daß in Wirklichkeit zwei fast identische Oxalat-Komplexe vorliegen, die sich nur in der Mo-Oxidationsstufe und im Mo:O-Verhältnis unterscheiden.

In einem Mo(VI)-Komplex ist die Mo=O-Frequenz in der Regel um 50 bis 80 cm^{-1} kleiner als in einem

[*] Teilweise gemäß Angaben der Autoren der Originalarbeiten, teilweise als unsere Ergebnisse nach Auswertung von Literaturangaben.

[129] S. M. Horner u. S. Y. Tyree jr., Inorg. Chem. 2, 568 (1963).

[130] R. G. James u. W. Wardlaw, J. chem. Soc. (London) 1928, 2726.

[131] M. L. Larson u. F. W. Moore, Inorg. Chem. 2, 881 (1963).

[132] V. I. Spitsyn, I. D. Kolli u. W.-H. Tang, Ž. neorg. Chim. 9, 99 (1964).

[133] A. B. Blake, F. A. Cotton u. J. S. Wood, J. Amer. chem. Soc. 86, 3024 (1964).

[134] P. C. H. Mitchell, J. inorg. nuclear Chem. 21, 382 (1961).

[135] E. Wendling u. R. Rohmer, Bull. Soc. chim. France 1963, 2550.

[136] F. A. Cotton, S. M. Morehouse u. J. S. Wood, Inorg. Chem. 3, 1603 (1964).

[137] H. Funk, M. Hesselbarth u. F. Schmid, Z. anorg. allgem. Chem. 318, 318 (1962).

[138] D. T. Sawyer u. J. McKinnie, J. Amer. chem. Soc. 82, 4191 (1960).

[139] C. M. French u. J. H. Garside, J. chem. Soc. (London) 1962, 2006.

Mo(V)-Komplex. Die IR-Daten für die $\text{Mo}_2\text{O}_6^{4+}$ -Dimeren (Tab. 3) weisen weit mehr auf Mo–X–Mo-Brücken (vgl. Abb. 1) als auf Mo–O–Mo-Brücken hin, da die Mo–O-Frequenzen alle zu hoch liegen. Die Koordinationszahl 6 scheint bei allen Komplextypen eingehalten zu werden. Über die Herstellung und Eigenschaften von MoOCl_3 wurde von verschiedener Seite [140–142] berichtet; die Mo=O-Frequenz wurde bei 1020 [141] und 1010 cm^{-1} [142] gefunden.

Mo(VI) bildet weniger und im allgemeinen weniger stabile Komplexe als Mo(V): vom MoO_4^{4-} -Ion [12] und vom MoO_3 gibt es sehr wenige Derivate, etwas mehr vom MoO_2^{2+} -Ion [12]. Für das nach einer neuen Methode synthetisierte MoOCl_4 [143] ergab sich die Mo=O-Frequenz zu 990 cm^{-1} [142]. Das $\text{MoO}_3 \cdot [\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{I}_2\text{NH}]$ [144] hat nach Röntgenstruktur-Untersuchungen die drei O-Atome cis-ständig mit dem Mo–O-Abstand 1,74 Å [145], und nur eine starke IR-Bande liegt bei 835 cm^{-1} [144]. $\text{NaNH}_4[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [146] enthält nach röntgenographischen Untersuchungen endlose, gekrümmt liegende und ungleichmäßige –Mo–O–Mo–O-Ketten; die Bindungspartner sind auf einem verzerrten Oktaeder um jedes Mo-Atom angeordnet: zwei nicht-brückengebundene O-Atome im Abstand 1,82 und 1,85 Å, zwei O-Atome des zweizähligen Oxalats, zwei Brücken-Sauerstoffatome.

Die Mo=O-Valenzschwingungsfrequenzen in Mo(VI)-Verbindungen – für Dioxo-Verbindungen gibt es noch wenig Angaben – liegen um $900 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$. Infolge zweier Mo–O-Mehrfachbindungen pro Mo(VI)-Atom kommt es zur Verringerung der Mo–O-Bindungsstärke und Bindungsordnung und damit zur Verringerung der Mo–O-Frequenz gegenüber Mo(V)-Verbindungen ($960 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$). Mo(V)-Verbindungen mit zwei Mo–O-Mehrfachbindungen sind nicht sicher bekannt, spektroskopische Hinweise gibt es jedenfalls nicht.

3. Wolfram

Die bisher hergestellten Oxoverbindungen des Wolframs(V) sind denen des Mo(V) recht ähnlich [12]. So wurden $\text{K}_2[\text{WO}(\text{NCS})_5]$ ESR-spektroskopisch [124] und $\text{M}_2[\text{WOX}_5]$ sowie $\text{M}[\text{WOX}_4]$ (M = K, Rb, Cs, $(\text{CH}_3)_4\text{N}$; X = Cl, Br) magnetisch und spektroskopisch [122] untersucht, $\text{Rb}_2[\text{WOCl}_5]$ zeigt eine W=O-IR-Bande bei 970 cm^{-1} .

Eine große Zahl von Oxoverbindungen des W(VI) wurde beispielsweise aus WOCl_4 durch Reaktion mit primären Mono- und Diaminen, substituierten Phenolen, aromatischen sekundären und tertiären Aminen, organischen Säuren usw. gewonnen [147]. Das IR-

[140] I. A. Glukhov u. S. S. Eliseev, Ž. neorg. Chim. 7, 81 (1962).

[141] D. A. Edwards, J. inorg. nuclear Chem. 25, 1198 (1963).

[142] L. Dorn, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart, 1964.

[143] R. Colton, I. B. Tomkins u. P. W. Wilson, Austral. J. Chem. 17, 496 (1964).

[144] W. F. Marzluff, Inorg. Chem. 3, 395 (1964).

[145] F. A. Cotton u. R. C. Elder, Inorg. Chem. 3, 397 (1964).

[146] L. O. Atomovnyan u. G. B. Bokii, Ž. strukturnoj Chim. 4, 576 (1963).

[147] S. Prasad u. K. S. R. Krishnaiah, J. Indian chem. Soc. 38, 352, 400, 757, 760, 763 (1961).

Spektrum zeigt für WOCl_4 im Gaszustand eine starke $\text{W}=\text{O}$ -Bande bei 1020 cm^{-1} (in flüssigem SOCl_2 bei 1018 cm^{-1} , in flüssigem CS_2 bei 1025 cm^{-1}); im kristallinen Zustand absorbieren WOCl_4 und WOBr_4 bei 882 bzw. 833 cm^{-1} , ohne Zweifel infolge einer $\text{W}-\text{O}-\text{W}-\text{O}$ -Kettenstruktur^[142].

IV. Oxokomplexe von Elementen der 7. Nebengruppe

Mit Ausnahme des MnO_3F , des MnO_3^+ -Ions in Lösung, des $\text{MnO}(\text{Phthalocyanin})$ ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)^[12] und einiger Technetium-Verbindungen wie TcO_3X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$), TcOX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) und TcOX_4 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$)^[148] kennt man in dieser Reihe nur Oxoverbindungen des Rheniums^[12].

1. Rhenium

Rhenium hat eine ganz ungewöhnliche Neigung, mit Sauerstoff (und ebenso mit Stickstoff) Mehrfachbindungen einzugehen; es liefert in rasch abnehmender Zahl Oxokomplexe in den Oxidationsstufen +5, +6, +7 und +4. Im Oxidationszustand +5 gibt es anionische, neutrale und sogar kationische Komplexe des Rheniums^[12]. Die Fülle der Re -Oxokomplexe, die hauptsächlich in englischen Laboratorien hergestellt und untersucht wurden^[149–156], leiten sich von der Oxidationsstufe +5 her.

Oktaedrische Re(V) -Komplexe, die nur ein „endständiges“ Sauerstoffatom haben, zeigen $\text{Re}=\text{O}$ -Absorptionsbanden um $930\text{--}1015\text{ cm}^{-1}$ ^[149,151,154,156]; zu einer $\text{Re}=\text{O}$ -Valenzschwingung von 978 cm^{-1} ^[149] wurde zugleich röntgenographisch eine $\text{Re}=\text{O}$ -Bindungslänge von $1,60\text{ Å}$ ^[157] bestimmt. Re(V) -Verbindungen mit zwei – höchstwahrscheinlich in trans-Stellung angeordneten – „endständigen“ Sauerstoffatomen zeigen $\text{O}=\text{Re}=\text{O}$ -Banden im Bereich von 780 bis 830 cm^{-1} ; die

Ligand	2 OH^\ominus $\text{C}_2\text{O}_4^{2\ominus}$	$< 4\text{ OH}^\ominus$	$< 4\text{ NH}_3$	$< 2\text{ C}_2\text{O}_4^{2\ominus}$	$< 4\text{ CN}^\ominus$	$< 4\text{ Cl}^\ominus$	$< 4\text{ OCH}_3^\ominus$	$\approx 2\text{ OH}^\ominus$ 2 NO_2^\ominus	$< 2\text{ NO}_3^\ominus$ 2 NO_2^\ominus
$\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{O}=\text{M}=\text{O})$	796	800	808	824	830	837	840	840	871 cm^{-1}

niedrigeren Frequenzen kommen anionischen (z. B. $[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]^{3-}$, 780 cm^{-1}), die höheren kationischen Komplexen zu (z. B. $[\text{ReO}_2(\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2)_2]^+$ und $[\text{ReO}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]^+$). Der starke trans-Effekt, der sich etwa in der IR-Frequenzerniedrigung der $\text{Re}=\text{O}$ -Banden von Dioxokomplexen äußert, erklärt auch die Erniedrigung der $\text{Re}=\text{O}$ -Frequenz in Komplexen des Typs $\text{ReOXY}_2(\text{R}_3\text{P})_2$ bei Variation des Substituenten X in der $\text{O}=\text{Re}-\text{X}$ -Gruppe ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$; $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5$)^[151].

In den Dimeren $[\text{ReO}_2(\text{RCOO})_2]_2$ könnten die IR-Banden um 934 cm^{-1} „endständigen“ $\text{Re}=\text{O}$ -Gruppen

[148] Neue Übersichtsartikel zur Technetium-Chemie: R. Colton u. R. D. Peacock, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 16, 299 (1962); K. Schwachau, Angew. Chem. 76, 9 (1964).

[149] J. Chatt u. G. A. Rowe, Chem. and Ind. 1962, 92.

[150] C. J. L. Lock u. G. Wilkinson, Chem. and Ind. 1962, 40.

zukommen, und zugleich könnten – wie im $\text{Mo}_2\text{O}_4^{4+}$ -Komplex – zwei O-Brücken vorliegen, obgleich diese Alternative penta- oder tetrakoordiniertes Rhenium erfordert. Die Komplexe $[\text{ReOCl}(\text{RCOO})_2]$ mit tetravalentem Rhenium haben ähnliche $\text{Re}=\text{O}$ -Frequenzen um 940 cm^{-1} , was auf zwei Cl-Brücken und zwei verbleibende $\text{Re}=\text{O}$ -Bindungen hinweist. Während man für Oxokomplexe von Re(IV) keine IR-Frequenzen kennt, liegen die der Re(VII) -Verbindungen bei 960 cm^{-1} (ReO_3Cl ; Bindungslänge $1,76\text{ Å}$), 910 cm^{-1} (Re_2O_7) und 913 cm^{-1} (KReO_4).

V. Oxokomplexe von Elementen der 8. Nebengruppe

Von Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Ir und Pt scheinen – mit Ausnahme des PtOF_4 ^[158], über das auch nur wenig bekannt ist – keine Oxokomplexe zu existieren.

1. Ruthenium

Es gibt nur wenige Ruthenium-Oxokomplexe^[12], und keiner wurde auf eine $\text{Ru}=\text{O}$ -Bindung hin untersucht. Eine Verbindung der Summenformel $\text{Cs}_2[\text{RuO}_2\text{Cl}_4]$ wurde rein hergestellt; man kennt einige ihrer Eigenschaften^[159], aber nichts Genaues hinsichtlich der RuO_2^{2+} -Einheit. Aus den Daten der analogen OsO_2^{2+} -Spezies zu schließen, sollte die RuO_2^{2+} -Einheit relativ stabil sein, die Sauerstoffatome sollten transständig (oktaedrische Ligandenanordnung) sein und die $\text{Ru}-\text{O}$ -Schwingungen sollten um $780\text{--}830\text{ cm}^{-1}$ liegen.

2. Osmium

Vom Osmium gibt es Oxokomplexe der Oxidationsstufen +8 (einige), +7 (einer) und +6 (viele)^[12]. Osmium und Rhenium haben unter allen Metallen die stärkste Neigung, mit Sauerstoff – und ebenfalls mit Stickstoff – Mehrfachbindungen einzugehen. IR-Daten zu zehn Dioxokomplexen sind kürzlich tabelliert worden^[160]. Bei den Dioxokomplexen $[\text{OsO}_2\text{X}_4]^{n\pm}$ und $[\text{OsO}_2\text{X}_2\text{Y}_2]^{n\pm}$ läßt sich der Einfluß der Liganden X und Y auf die antisymmetrische Valenzschwingungsfrequenz der trans-Dioxo-Spezies wie folgt darstellen:

[151] N. P. Johnson, C. J. L. Lock u. G. Wilkinson, Chem. and Ind. 1963, 333.

[152] F. Taha u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1963, 5406.

[153] J. Chatt, J. D. Garforth, N. P. Johnson u. G. A. Rowe, J. chem. Soc. (London) 1964, 601, 1012.

[154] N. P. Johnson, C. J. L. Lock u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1964, 1054.

[155] N. P. Johnson, F. Taha u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1964, 2614.

[156] M. C. Chakravorti, J. Indian chem. Soc. 40, 1045 (1963); 41, 477 (1964); D. E. Grove, N. P. Johnson, C. J. L. Lock u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1965, 490; F. A. Cotton u. S. J. Lippard, Inorg. Chem. 4, 1621 (1965); 5, 9, 416 (1966); Chem. Commun. 1966, 245.

[157] H. W. W. Ehrlich u. P. G. Owston, J. chem. Soc. (London) 1963, 4368.

[158] N. Bartlett u. D. H. Lohmann, Proc. chem. Soc. (London) 1960, 14.

[159] J. L. Woodhead u. J. M. Fletcher, Atomic Energy Res. Estab. (Great Brit.) Rept. R 4123 (1962).

[160] W. P. Griffith, J. chem. Soc. (London) 1964, 245.

Aus der Kristallstruktur von $K_2[OsO_2(OH)_4]$ und $K_2[OsO_2(CN)_4]$ ergaben sich die $Os=O$ -Bindungslängen zu 1,77 bzw. 1,75 Å^[12] und eine Bestätigung für die trans-Stellung der Sauerstoffatome.

Eine Diskussion der Molekül-Orbitale und Bindungen in OsO_2^{2+} -Komplexen^[161] betont den Unterschied zwischen UO_2^{2+} - und OsO_2^{2+} -Gruppen: im UO_2^{2+} sind infolge der freien f-Orbitale des Urans Dreifachbindungen möglich, während die $Os-O$ -Bindung nur eine Doppelbindung sein kann. Aus diesem Unterschied mag die um 50 bis 100 cm^{-1} höhere antisymmetrische Valenzschwingungsfrequenz der UO_2^{2+} -Komplexe hauptsächlich herrühren. Kürzlich ist eine Zusammenfassung über Osmium und seine Verbindungen erschienen^[161a].

VI. Oxokomplexe von Elementen mit 5f-Elektronen

In dieser Gruppe gibt es die sehr stabilen Oxokationen UO_2^{2+} , NpO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , AmO_2^{2+} und AmO_2^+ , die gegen Redoxreaktionen instabilen UO_2^+ und PuO_2^+ , sowie eventuell UO_2^+ und PuO_2^+ . Dabei kennt man mehr Komplexe des UO_2^{2+} als aller anderen Oxokationen insgesamt. Seit mehr als 150 Jahren sind Uranyl-Komplexe bekannt, und es gibt viele hundert Veröffentlichungen über sie. Eine 1964 erschienene Monographie informiert sehr gründlich, insbesondere über das spektroskopische und photochemische Verhalten von UO_2^{2+} -Verbindungen^[17], soweit es bis 1960 untersucht war.

Nach übereinstimmenden Angaben ist die $O=U=O^{2+}$ -Einheit linear und hat sehr kleine Bindungsabstände (1,60 bis 1,92 Å); die Bindungsordnungen liegen zwischen 2 und 3; andere Liganden, vier, fünf oder sechs, koordinieren sich in der Äquatorebene. Überraschenderweise finden sich Komplexe mit fünf Liganden in der Äquatorebene ebenso häufig wie solche mit vier oder sechs Liganden in der Äquatorebene; d. h. das Uranatom hat dann die Koordinationszahl 7^[162]. Das lineare UO_2^{2+} -Ion zeigt – wie erwartet – drei Hauptschwingungen: eine symmetrische (ν_1) und eine antisymmetrische Valenzschwingung (ν_3) sowie eine Deformationsschwingung (ν_2). Durch Deformation des UO_2^{2+} sowohl im Kristall als auch in Lösung sind manchmal alle drei Banden IR-aktiv^[17,21,163–168]; ν_3 tritt immer und als sehr starke Bande um 900–1000 cm^{-1} auf; ν_1 kann mit geringerer Intensität um 780–900 cm^{-1} erscheinen; ν_2 wurde verschiedentlich im Gebiet von 210 bis 280 cm^{-1} beobachtet.

[161] E. M. Shustorovich, *Ž. strukturnoj Chim.* 4, 218 (1963).

[161a] W. P. Griffith, *Quart. Rev.* 19, 254 (1965).

[162] H. T. Evans jr., *Science (Washington)* 141, 154 (1963).

[163] J. H. Lady u. R. E. Adams, *US-Atomic Energy Comm. NP-9624*, (1957), S. 36.

[164] A. V. Babaeva, V. P. Markov, O. N. Evstaf'eva u. I. V. Tsapkina, *Fiz. Probl. Spektroskopii*, Akad. Nauk SSSR, Materialy 13-go (Trinadtsatogo) Soveshch., Leningrad 1960, 1, 417 (Pub. 1962).

[165] V. M. Vdovenko, D. N. Suglov u. V. A. Krasil'nikov, *Radio* 5, 311 (1963).

[166] K. V. Narasimham, *J. sci. ind. Res. (New Delhi)*, Sect. B, 468 (1962).

[167] V. V. Zelentsov, *Doklady Akad. Nauk SSSR* 146, 97 (1962).

[168] L. H. Jones, *Spectrochim. Acta* 1959, 409.

Die IR-Daten der Oxokationen des Urans und der Transurane sind in Tabelle 4 zusammengestellt^[169,170]. Die Frequenzabnahme um mehr als 100 cm^{-1} beim Übergang von MO_2^{2+} zu MO_2^+ ($M = Np, Am$) dürfte hauptsächlich einer Schwächung der $M-O-\pi$ -Bindung infolge des hinzutretenden Elektrons zuzuschreiben sein.

Tabelle 4. IR-Daten einiger Uran- und Transuran-Oxokationen.

f_n	in wäßr. $HClO_4$ [169]	$\tilde{\nu}_3$ [cm^{-1}]	fest [170]	$\tilde{\nu}_3$ [cm^{-1}]	$\tilde{\nu}_1$ [cm^{-1}] [a]
f_0	$UO_2(ClO_4)_2$	965	$NaUO_2(CH_3CO_2)_3$	931	856
f_1	$NpO_2(ClO_4)_2$	969	$NaNpO_2(CH_3CO_2)_3$	934	844
f_2	$PuO_2(ClO_4)_2$	962	$NaPuO_2(CH_3CO_2)_3$	930	818
f_3	$AmO_2(ClO_4)_2$ [b]	939	$NaAmO_2(CH_3CO_2)_3$	914	749
f_2	NpO_2ClO_4	824			
f_4	AmO_2ClO_4	832			

[a] Nur bei großer Schichtdicke zu beobachten.

[b] Gemessen in $NaClO_4$ -Lösung.

Dieser Befund stützt die Annahme, daß Metall-Sauerstoff-Bindungen allgemein durch Liganden mit Elektronendonatoreigenschaften geschwächt werden. Die Frequenzabnahme von ν_3 (vgl. Tab. 4) beim Übergang von der Lösung zum Festzustand ist daher sowohl Ausdruck für die gegenüber H_2O stärkere Komplexbildung des Acetats als auch für die im Kristall festere Bindung.

Vor kurzem wurden einige nicht-hygroscopische, thermisch instabile Formiat-Komplexe des vierwertigen Urans hergestellt^[171], z.B. $UO(HCOO)_2 \cdot NH_4(HCOO)$ und $2UO(HCOO)_2 \cdot H_2O$, desgleichen noch der Acetat-Komplex $2UO(CH_3COO)_2 \cdot NH_4(CH_3COO)$. Weder bei diesen Verbindungen noch bei den bereits früher beschriebenen $U(IV)$ -Nitrat-, -Sulfat-, -Formiat- und Halogenid-Komplexen^[171] gibt es einen stichhaltigen Beweis für eine einkernige UO_2^{2+} -Einheit. Auch bei der thermischen Zersetzung des $UCl_3(OH) \cdot 6H_2O$ gelang uns^[172] kein schlüssiger IR-spektroskopischer Beweis für endständige $U=O$ -Bindungen in den Zersetzungsprodukten. Um 720–735 cm^{-1} gefundene Banden dürften den Streckschwingungen einer $O-U-O$ -Brücke zuzuordnen sein, was Bindungsordnungen > 1 , aber < 2 voraussetzt. Für eine der Verbindungen wurde eine Bande bei 960 cm^{-1} – im Bereich, in dem $U=O^{2+}$ -Spezies absorbieren dürften – gefunden; allerdings könnte diese Bande auch auf eine $U-O-H$ -Gruppierung zurückzuführen sein. Unseres Wissens gibt es somit noch keinen zuverlässigen Hinweis auf eine UO_2^{2+} - (oder PuO_2^{2+} -)Spezies.

VII. Anhang

Kürzlich wurde über Struktur- und ESR-Untersuchungen an Molybdänkomplexen sowie über die Darstellung neuer Komplexe berichtet. Die Röntgenstrukturanalyse von $\{[MoO(C_2O_4)H_2O]_2O_2\}^{2-}$ zeigte das Vorliegen

[169] L. H. Jones u. R. A. Penneman, *J. chem. Physics* 21, 542 (1953).

[170] L. H. Jones, *J. chem. Physics* 23, 2105 (1955).

[171] B. Sahoo u. D. Patnaik, *Current Sci. (India)* 27, 243 (1958).

[172] J. Selbin u. M. Schober, Vortrag, 149th National Amer. chem. Soc. Meeting, Detroit, Michigan, April 1965; *J. inorg. nuclear Chem.* 28, 817 (1966).

zweier oktaedrisch koordinierter Molybdänatome. Beide Oktaeder haben eine Ecke gemeinsam. Die „endständige“ Mo=O-Bindung ist 1,70 Å, die Brückenbindung 1,88 und 1,93 Å lang [173]. Cotton und Wing [174] diskutierten Metall-Sauerstoff-Mehrfachbindungen, besonders mit M = Mo, wobei sie sich speziell mit den Beziehungen zwischen Bindungslängen und Kraftkonstanten sowie Frequenzen der Valenzschwingung befaßten.

Beispiele für neue Molybdänkomplexe sind:

MoOCl₃·2RCN (R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇; Mo=O-Valenzschwingung 980 cm⁻¹); MoOCl₃·R(R = o-Phenanthrolin, Bipyridyl; ν_{Mo=O} = 975 cm⁻¹); MoOCl₃·2P(C₆H₅)₃ (ν_{Mo=O} = 950 cm⁻¹) [175]; MoOCl₃·2R (R = Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran; Banden bei 1000 und 985 bzw. 995, 985 cm⁻¹); MoOCl₃·R (R = 1,4-Dioxan, 1,4-Oxathian, Äthylenglykol-dimethyläther, Dimethylsulfid, Diäthylsulfid, Di-n-propylsulfid) [176].

[173] F. A. Cotton u. S. M. Morehouse, *Inorg. Chem.* 4, 1377 (1965).

[174] F. A. Cotton u. R. M. Wing, *Inorg. Chem.* 4, 867 (1965).

[175] D. A. Edwards, *J. inorg. nuclear Chem.* 27, 303 (1965).

[176] K. Feenan u. G. W. A. Fowles, *Inorg. Chem.* 4, 310 (1965).

Die ESR-Spektren von d¹-Molybdän(V)-Komplexen wurden in letzter Zeit häufig untersucht [177–180]; kürzlich wurde berichtet, daß im Gegensatz zum üblichen Verhalten bei MOX_n³⁻ⁿ (M = Mo, W) g_{||} > g_⊥ [180].

Chemische Eigenschaften und Struktur der Oxokomplexe von Re(V) fanden in jüngster Zeit soviel Interesse, daß diese Verbindungen zu den am besten untersuchten Oxometallkationen zu zählen sind [156, 181–184].

Eingegangen am 26. Februar 1965, ergänzt am 9. Mai 1966 [A 520]

[177] Te-Tse Chang, *Physic. Rev.* 136, 1413 (1964).

[178] N. S. Garif'yanov, B. M. Kozyrev u. V. N. Fedotov, *Teoret. eksper. Chim., Akad. Nauk Ukrain. SSR* 1, 118 (1965).

[179] D. I. Ryabchikov, I. N. Marov, Yu. N. Dubrov, V. K. Bel'yayeva u. A. N. Ernakov, *Doklady Akad. Nauk SSSR* 165, 842 (1965).

[180] H. Kon u. N. E. Sharpless, *J. physic. Chem.* 70, 105 (1966).

[181] M. M. Ray, *J. inorg. nuclear Chem.* 27, 2193 (1965).

[182] J. H. Beard, J. Casey u. R. K. Murman, *Inorg. Chem.* 4, 797 (1965).

[183] M. C. Chakravorti, *J. Indian chem. Soc.* 42, 503 (1965).

[184] H. Przywarska-Boniecka u. B. Jezowska-Trzebiatowska, *Bull. Acad. polon. Sci., Sér. Sci. chim.* 13, 67 (1965).

ZUSCHRIFTEN

Die Struktur der Knallsäure HCNO

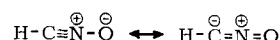
Von Priv.-Doz. Dr. W. Beck und Dipl.-Chem. K. Feldl

Anorganisch-Chemisches Laboratorium,
Technische Hochschule München

Die Struktur der Knallsäure war bisher nicht gesichert [1]. H. Wieland [2] konnte zeigen, daß freie Knallsäure existenzfähig und mit Äther destillierbar ist. Wir fanden, daß die Verbindung, die aus wäßriger Natriumfulminat-Lösung mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wird [3] und sich bei < -20 °C/ ≈ 10⁻⁴ Torr unzerstört sublimieren läßt, im Gaszustand solange stabil ist, daß man ihr IR-Spektrum bei Raumtemperatur aufnehmen kann. Nach dem IR-Spektrum [4] besitzt die gasförmige Knallsäure die Struktur eines Formonitriloxids. Das erklärt die Polymerisations- und Additionsreaktionen der Knallsäure [1]. Es tritt eine C–H-Valenzschwingung bei 3335 cm⁻¹ (Parallelbande) auf; für die Form CNOH wäre dagegen die O–H-Streckschwingung bei 3600 cm⁻¹ zu erwarten [5]. Die pseudosymmetrische und asymmetrische CNO-Valenzschwingung werden bei 1251 und 2190 cm⁻¹ (Parallelbanden) gefunden. Das IR-Spektrum der Form CNOH sollte hingegen im Bereich von 1000–1400 cm⁻¹ neben der ν_s(CNO)-Bande eine zweite intensive Absorption (die O–H-Deformationsschwingung) enthalten [5]. Auch verschiebt sich die Bande bei 1250 cm⁻¹ bei Deuterierung der Verbindung nicht. Die CNO-Deformationsschwingung bei 538 cm⁻¹ ist eine typische Senkrechtbande mit ausgeprägtem Q-Zweig.

Die Formonitriloxid-Molekel HCNO kann man als Pseudodickstoffoxid auffassen. Tatsächlich zeigen die entsprechenden Frequenzen von HCNO und N₂O weitgehende Über-

einstimmung, so daß der Grundzustand der Knallsäure näherungsweise durch die Formeln



beschrieben werden kann.

Eingegangen am 24. Mai 1966 [Z 246]

[1] Vgl. R. Huisgen, *Angew. Chem.* 75, 612 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 574 (1963).

[2] H. Wieland u. H. Hess, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 42, 1346 (1909).

[3] Als Nebenprodukt tritt Blausäure auf. — Vgl. dagegen H. Wieland: Die Knallsäure. *Samml. chem., chem.-techn. Vortr.* 14, 385 (1909).

[4] Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrographen Mod. 21 mit LiF- und NaCl-Prismen sowie einem Beckman-Spektrographen IR 12 unter Verwendung einer 1-m-Gasküvette aufgenommen.

[5] Vgl. z.B. die entsprechenden Frequenzen des Formaloxims: S. Califano u. W. Lüttke, *Z. physik. Chem. N.F.* 6, 83 (1956).

[6] R. P. Grosso u. T. K. McCubbin, *J. molecular Spectroscopy* 13, 240 (1964); J. Pliva, *ibid.* 12, 360 (1964).

Synthese von Isocyanaten durch Fragmentierung von Sulfonylharnstoffen

Von Dr. H. Ulrich und Dr. A. A. R. Sayigh

The Upjohn Company, Carwin Research Laboratories,
North Haven, Connecticut (USA)

Wir haben in der Pyrolyse von 1,3-disubstituierten Sulfonylharnstoffen (1) eine neue Methode zur Herstellung von Isocyanaten gefunden. Die gleichzeitig entstehenden Sulfonamide reagieren mit den Isocyanaten nur sehr träge oder überhaupt nicht.

Die benötigten Sulfonylharnstoffe sind leicht und quantitativ aus Sulfonylisocyanaten (2) und Aminen zugänglich. Die

	ν ₁ [cm ⁻¹]	ν ₂ [cm ⁻¹]	ν ₃ [cm ⁻¹]
N ₂ O [6]	1285	589	2224
HCNO	1251	538	2190