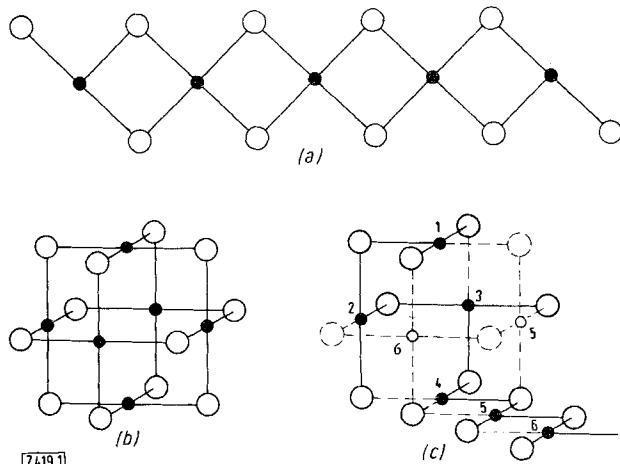


nung von  $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$ -Molekülen vor (Abb. 1b). Diese  $\beta$ -Form geht beim Tempern ( $500^\circ\text{C}$ ) in die  $\alpha$ -Form über. Beide Modifikationen geben im Vakuum ein Sublimat von  $[\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}]$  ( $\beta$ -Modifikation).

Im Massenspektrometer liefern beide Modifikationen  $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$ -Moleküle (mittl. Molgew. 1064) mit hoher Intensität;  $(\text{PdCl}_2)_n$ -Moleküle mit  $n \neq 6$  treten nicht auf. Daher ist unwahrscheinlich, daß das beobachtete  $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$ -Molekül Ketten- oder Ringgestalt hat. Offenbar liegen in der Gasphase wie in der  $\beta$ -Modifikation  $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$ -Moleküle gemäß Abb. 1b vor<sup>[3]</sup>.



Besonderes Interesse verdient der leichte Übergang Kette  $\rightleftharpoons$  Polyeder. Wir führen dies darauf zurück, daß sich eine  $[\text{PdCl}_4/2]$ -Kette zu einem  $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$ -Polyeder aufwickeln läßt (Abb. 1c). Man hat nur vom Kettenanfang her je eine der vier von jedem Pd-Atom ausgehenden Bindungen zu lösen, so daß der Zusammenhang der Kette erhalten bleibt, aber alle Bindungen frei drehbar werden. Molekular kinetisch geht dies zweifellos so vor sich, daß alternierend Bindungen geöffnet und (in neuer Lage) geschlossen werden. Alle Bindungswinkel (Pd–Cl–Pd und Cl–Pd–Cl) bleiben hierbei unverändert. Es ist hervorzuheben, daß hiermit die erste begründete Vorstellung über die Entstehung solcher  $\text{M}_6\text{X}_{12}$ -Gruppen gegeben wird.

Durch Auswertung von Literaturangaben<sup>[3,4]</sup> erhält man mittlere Bindungsenergien für die Pd–Cl-Bindung:  $\infty[\text{PdCl}_4/2]$ -Kette ( $\alpha$ - $\text{PdCl}_2$ ): 48 kcal; gasförmiges  $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$ : 46 kcal; gasförmiges  $\text{PdCl}_2$ : 62 kcal. Die Pd–Cl-Bindungsenergie für die Kette stimmt praktisch mit der für das Polyeder überein. Bedeutsam ist, daß die ersten der vier Pd–Cl-Bindungen einer  $[\text{PdCl}_4/2]$ -Einheit leichter getrennt werden, als die letzten; daher reißt die Kette beim Aufwickeln zum Polyeder nicht ab.

Beim Verdampfen des Platin(II)-chlorids aus einem Präparat, das hohe Anteile der  $[\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}]$ -Modifikation enthält, beobachtet man im Massenspektrometer als schwerste Teilchen  $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$ -Moleküle (mittl. Molgew. 1596)<sup>[5]</sup>. Jedoch treten hier – anders als bei  $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$  – auch Ionen wie  $\text{Pt}_4\text{Cl}_8^+$  und  $\text{Pt}_5\text{Cl}_{10}^+$  (mit etwas geringerer Intensität als  $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}^+$ ) auf.

Dienen die  $\text{dsp}^2$ -Orbitale des Metallatoms zur Bindung der  $\text{Cl}^-$ -Ionen in planarer Anordnung, so sind die verbleibenden d-Orbitale des Palladiums (Platins) voll besetzt; sie stehen für Metall-Metall-Bindungen nicht zur Verfügung. Die Existenz von  $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$  und  $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$  selbst in der Gasphase bestätigt eindringlich, daß  $[\text{M}_6\text{Cl}_{12}]$ -Polyeder bereits durch Cl-Brücken zusammengehalten werden können. Die Bedeutung und die Auswahl der bei solchen Polyedern (auch  $\text{M} = \text{Nb}$ , Ta, Mo, W) an den  $\text{M}_6$ -Oktaeder mehrfach gebundenen „inneren“ Atome  $\text{X}^a$ <sup>[6]</sup> erscheint dadurch in einem neuen Licht.

Bei Verbindungen vom Typ  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_{4/2}$  oder  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_2\text{Cl}_{4/2}$  besitzen die Metallatome ebenfalls die der  $\text{dsp}^2$ -Hybridisierung entsprechende Cl-Umgebung<sup>[7]</sup>. Aber bereits aus den beobachteten Atomabständen geht hervor, daß hier zusätzlich Metall-Metall-Bindungen vorliegen:

In der  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ -Gruppe kombinieren die verfügbaren  $6 \times 4$  d-Orbitale der Nb-Atome zu 8 vollbesetzten Dreizentrenbindungen<sup>[8]</sup>, die über den Flächen des  $\text{M}_6$ -Oktaeders liegen. In der  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ -Gruppe kombinieren die  $6 \times 4$  d-Orbitale der Mo-Atome zu 12 vollbesetzten Einfachbindungen längs der Kanten des  $\text{M}_6$ -Oktaeders.

Schließlich können noch die  $p_z$ -Orbitale der Metallatome besetzt werden. Dies ermöglicht die Bindung weiterer „äußerer“<sup>[6]</sup> Atome  $\text{X}^a$ . Dadurch ergibt sich eine Verknüpfung der Gruppen über  $\text{X}^a$ , z.B. im  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_{4/2}^{2+}$ <sup>[9]</sup> oder  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_2\text{Cl}_{4/2}^{4+}$ <sup>[6]</sup>, oder aber eine vollständige Ab-sättigung ohne weitere Verknüpfung, z. B. im  $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_6^{10-}$  oder  $\{[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_6\}^{2+}$ <sup>[11]</sup>.

Auch beim  $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$  und  $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$  sollte die Fähigkeit zur Bindung von Elektronendonatoren geprüft werden.

Eingegangen am 16. Januar 1967 [Z 419]

[\*] Prof. Dr. H. Schäfer, Dipl.-Chem. U. Wiese, Dipl.-Chem. K. Rinke und K. Brendel  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität  
44 Münster, Hindenburgplatz 55

- [1] A. F. Wells, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt A 100, 189 (1938).
- [2] K. Brodersen, G. Thiele u. H. G. v. Schnering, Z. anorg. allg. Chem. 337, 120 (1965).
- [3] W. E. Bell, U. Merten u. M. Tagami, J. physic. Chem. 65, 510 (1961), schlossen indirekt aus Gleichgewichtsmessungen im System Pd/Cl<sub>2</sub>, daß die Gasphase neben PdCl<sub>2</sub> auch Pd<sub>5</sub>Cl<sub>10</sub> enthält.
- [4] M. A. Oranskaya u. N. A. Mikhailova, Russ. J. inorg. Chem. (engl. Übersetzung) 5, 5 (1960).
- [5] Wir danken Herrn Dr. W. Nickels, Fried. Krupp MAT, Bremen, für Messungen in den hohen Massenbereichen.
- [6] H. Schäfer u. H. G. v. Schnering, Angew. Chem. 76, 833 (1964).
- [7] F. A. Cotton u. T. E. Haas, Inorg. Chem. 3, 10 (1964).
- [8] R. J. Gillespie, Canad. J. Chem. 39, 2336 (1961); S. F. A. Kettle, Nature (London) 1966, 1021.
- [9] A. Simon, H. G. v. Schnering, H. Wöhrle u. H. Schäfer, Z. anorg. allg. Chem. 339, 155 (1965).
- [10] A. Simon, Dissertation, Universität Münster, 1966.
- [11] P. A. Vaughan, Proc. nat. Acad. Sci. (USA) 36, 461 (1950).

## Darstellung des Diammonium-tetraselenomolybds

Von A. Müller, B. Krebs und E. Diemann<sup>[\*]</sup>

Leitet man Selenwasserstoff in eine eisgekühlte gesättigte Lösung von Molybdäntrioxid in konzentriertem Ammoniak, so fällt nach anfänglicher Gelb- und Rotfärbung der Lösung tiefviolett bis schwarzes  $(\text{NH}_4)_2\text{MoSe}_4$  (1) kristallin aus.

Die Substanz (1) konnte durch Elementaranalyse, Weissenberg- und Precession-Aufnahmen (Raumgr.  $\text{D}_{2h}^{16}$ ;  $a = 9,97$ ,  $b = 12,63$ ,  $c = 7,22$  Å;  $\beta$ - $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Typ), IR- und Elektronenabsorptions-Spektrum charakterisiert werden. Bei Anwesenheit von Sauerstoff zersetzen sich Lösungen von (1) und auch festes (1) sehr schnell. Definierte Selenomolybdate waren bisher nicht beschrieben worden<sup>[1]</sup>.

Das IR-Spektrum (NaCl- u. KBr-Bereich) zeigt lediglich die Schwingungen des  $\text{NH}_4^+$ -Ions zur Symmetrierasse  $\text{F}_2$  ( $\nu_3 \approx 3200 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_4 = 1395 \text{ cm}^{-1}$ ). Aus dem Fehlen einer Absorption im Bereich der Übergangsmetall-Sauerstoff-Schwingungen (für M–O- $\pi$ -Bindungen  $\approx 1100$  bis  $800 \text{ cm}^{-1}$ ) ist das Vorliegen gemischter Oxoselenomolybdat-Anionen auszuschließen. Die Grundschnwingungen von  $\text{MoSe}_4^{2-}$  (IR-aktive Schwingungen  $\nu_3(\text{F}_2)$  und  $\nu_4(\text{F}_2)$  bei  $\text{T}_d$ -Symmetrie) liegen unterhalb des KBr-Bereiches.

Das Elektronenabsorptionsspektrum der violetten wäßrigen Lösung von (1) ergibt im Bereich zwischen 10000 und 33000  $\text{cm}^{-1}$  starke Maxima bei 17990 und 26040  $\text{cm}^{-1}$ . In Tabelle 1 sind zum Vergleich die Absorptionsmaxima des  $\text{MoO}_4^{2-}$  und des  $\text{MoS}_4^{2-}$  mit aufgeführt. Die Bande bei 17990  $\text{cm}^{-1}$  ist eindeutig dem Übergang vom obersten besetzten Molekül-

Tabelle 1. Elektronenabsorptionsmaxima ( $\nu_{\max}$  (cm<sup>-1</sup>)) von MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, MoS<sub>4</sub><sup>2-</sup> und MoSe<sub>4</sub><sup>2-</sup> (vgl. [2, 3]).

	$t_1 \rightarrow 2e$ ( $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$ )	$2t_2 \rightarrow 2e$ oder $t_1 \rightarrow 3t_2$ ( $^1A_1 \rightarrow T_2$ )
MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	43 200	48 000
MoS <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	21 400	31 500
MoSe <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	17 990	26 040

orbital der Symmetrie  $t_2$  zum ersten unbesetzten MO der Symmetrie  $2e$  zuzuordnen. [Grundzustand  $(1a_1)^2(1t_2)^6(1e)^4(2t_2)^6(t_1)^6$ ; angeregter Zustand ...  $(2t_2)^6(t_1)^5(2e)^1$ ; zum MO-Schema vgl. [2, 3]]. Da das MO  $t_1$  an den Liganden zentriert ist und  $2e$  im wesentlichen ein MO darstellt, das am Zentralatom lokalisiert ist, wird der Gang der Charge-transfer-Bande  $t_1 \rightarrow 2e$  der Chalkogenomolybdate nach Tabelle 1 verständlich. (Die Ionisierungsenergie nimmt vom Sauerstoff zum Selen ab).

Eingegangen am 19. Januar 1967 [Z 425]

[\*] Dr. A. Müller, Dr. B. Krebs und stud. chem. E. Diemann  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Hospitalstr. 8–9

[1] Bei der von Wendenhorst [Z. anorg. allg. Chem. 173, 268 (1928)] als rotes (!) K<sub>2</sub>MoSe<sub>4</sub> beschriebenen Substanz muß es sich nach den Versuchsbedingungen um KOH, das von gemischten Oxoselenomolybdaten angefärbt ist, handeln. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoSe<sub>4</sub> konnte weder in reiner Form dargestellt noch charakterisiert werden.

[2] A. Müller, W. Rittner u. G. Nagarajan, Z. physik. Chem. N.F., im Druck.

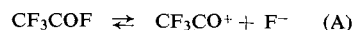
[3] A. Müller, B. Krebs, W. Rittner u. M. Stockburger, Ber. Bunsenges. physik. Chem., im Druck.

## Cäsium- und Rubidium-pentafluoräthylat

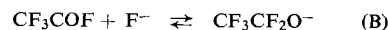
Von F. Seel, R. Budenz u. W. Gombler[\*]

Trifluoracetylfluorid (1) bildet mit Cäsium- und Rubidiumfluorid – vornehmlich in Acetonitril – die Verbindungen CsF·C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O (2a) bzw. RbF·C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O (2b). Ihre Zusammensetzung wurde aus dem <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum der Lösung und durch Naßanalyse der auskristallisierten Stoffe ermittelt. Bei Temperaturerhöhung dissoziieren (2a) und (2b) reversibel in ihre Komponenten [Gasdruck von (2a) bei 100 °C = 60 Torr, von (2b) bei 25 °C = 48 Torr].

Bereits bei Zusatz geringer Mengen von CsF oder RbF sowie von Kaliumfluorid zur Lösung von (1) in Acetonitril verschwindet die Multiplett-Struktur der <sup>19</sup>F-NMR-Signale von (1) [ $\delta(\text{CF}_3) = 78,6$  ppm und  $\delta(\text{CF}) = -11,3$  ppm (CFCl<sub>3</sub> als äußerer Standard),  $J = 6,1$  Hz]. Dies deutet auf einen Fluoridionen-Austausch der Art:



oder



Für Gleichung (B) spricht der Umstand, daß Alkalimetallfluoride Anionen-Donatoren, aber nicht -Akzeptoren sind. Im Einklang mit der Annahme, daß (2a) und (2b) Pentafluoräthylate sind, steht die chemische Verschiebung des CF<sub>3</sub>-Signals von (1) [ $\delta = 85,3$  ppm bei 0 °C im Falle von (2a)] in das Gebiet der an CF<sub>2</sub> gebundenen CF<sub>3</sub>-Gruppen (80 bis 93 ppm) und des CF-Signals [ $\delta = 36,4$  ppm in Falle von (2a)] in Richtung auf die Signale der CF<sub>2</sub>-Gruppe in Äthern mit der Gruppierung –CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>– (70 bis 90 ppm)<sup>[1]</sup>. Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum einer Suspension von KF in einer Lösung von (1) in Acetonitril zeigt, daß (1) mit KF nur unvollständig zum Pentafluoräthylat reagiert. CsF·C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O (2a) fügt sich in die Verbindungsreihen CsF·SO<sub>2</sub><sup>[2]</sup>, CsF·OSF<sub>4</sub><sup>[3]</sup>, insbesondere CsF·OCF<sub>2</sub><sup>[4]</sup> und CsF·OC(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[5]</sup> ein.

Pentafluoräthylate sind sehr feuchtigkeitsempfindlich. IR-spektroskopisch konnte nachgewiesen werden, daß sich (2a) mit Wasserdampf zu Cäsium-trifluoracetat umsetzt:



Eingegangen am 2. Januar 1967 [Z 423]

[\*] Prof. Dr. F. Seel, R. Budenz und W. Gombler  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
66 Saarbrücken 15

[1] Vgl. H. Suhr: Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie. Springer, Heidelberg 1965, S. 287.

[2] F. Seel u. L. Riehl, Z. anorg. allg. Chem. 282, 293 (1955); F. Seel u. J. Boudier, ibid. 342, 173 (1966).

[3] W. C. Smith u. V. A. Engelhardt, J. Amer. chem. Soc. 82, 3838 (1960).

[4] M. E. Redwood u. C. J. Willis, Canad. J. Chem. 43, 1893 (1965).

[5] Ch. T. Ratcliffe u. J. M. Shreeve, Chem. Commun. 1966, 674.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Reaktor-Chemie

Vom 3. bis 4. Oktober 1966 veranstalteten die GDCh-Fachgruppe „Kern-, Radio- und Strahlenchemie“ und die Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen in Jülich ein Symposium über Reaktorchemie.

Aus den Vorträgen:

#### Analytische Untersuchungen an plutoniumhaltigen Brennstoffen[\*]

A. v. Baeckmann, E. Mainka und L. Lindner, Karlsruhe

1965 und 1966 hat die Gesellschaft für Kernforschung in Karlsruhe zur Herstellung UO<sub>2</sub>/PuO<sub>2</sub>-haltiger Elemente für die schnelle Nullenergieanordnung Karlsruhe (SNEAK) aus den Vereinigten Staaten eine größere Menge Plutoniumdi-

[\*] Diese Arbeit wurde im Rahmen der Assoziation zwischen der Europäischen Atomgemeinschaft und der Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe, auf dem Gebiet der Schnellen Reaktoren durchgeführt.

oxid bezogen. Um die für die Übernahme und weitere Verarbeitung notwendigen chemischen Analysen durchführen zu können, wurde im Institut für Radiochemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe ein analytisches Laboratorium eingerichtet, in welchem seit Mitte 1965 sowohl die Abnahmeanalysen für das PuO<sub>2</sub> als auch Kontrollanalysen für den fertigen UO<sub>2</sub>/PuO<sub>2</sub>-Brennstoff ausgeführt werden. Alle Arbeiten mit Plutonium werden in gasdichten Handschuhkästen ausgeführt, in denen ein Unterdruck von ca. 20 mm Wassersäule aufrechterhalten wird.

Zur Bestimmung des Plutoniumgehalts im PuO<sub>2</sub> wenden wir folgende Verfahren an:

1. *Cerimetrische Bestimmung*<sup>[1]</sup>: Lösen in 11 N HNO<sub>3</sub>, 0,05 N NH<sub>4</sub>F, Oxidation mit AgO zu PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Zusatz von NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H und Al<sup>3+</sup>, Reduktion mit Fe<sup>2+</sup> zu Pu<sup>4+</sup>, Oxidation des überschüssigen Fe<sup>2+</sup> mit Ce<sup>4+</sup>. (Die Endpunktsindi-

[1] J. Corpel u. F. Regnaud, Analytica chim. Acta 35, 508 (1966).