

## Die Feinstruktur des Ruthenium(III)-bromids

Von K. Brodersen<sup>[\*]</sup>

RuBr<sub>3</sub> kristallisiert nicht wie bisher angenommen hexagonal mit TiI<sub>3</sub>-Struktur (Raumgruppe D<sub>6h</sub><sup>3</sup>)<sup>[1]</sup>, sondern rhombisch (Raumgruppe D<sub>2h</sub><sup>13</sup>)<sup>[2]</sup>. Die Elementarzelle (a = 6,47 Å, b = 11,205 Å, c = 5,855 Å) enthält 4 Formeleinheiten (D<sub>rh</sub> = 5,34 g·cm<sup>-3</sup>; D<sub>pykn</sub> = 5,42 g·cm<sup>-3</sup>).

Die röntgenographische Bestimmung der Struktur durch Patterson- und Fourier-Synthesen (Verfeinerung der Strukturparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate) ergibt als Bauelemente charakteristische (Ru<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>)Br<sub>6/2</sub>-Gruppen mit annähernd oktaedrischer Umgebung der Ru-Atome. Die Punktlagen der Raumgruppe D<sub>2h</sub><sup>13</sup> sind wie folgt besetzt:

4 Ru in 4 (e) mit x = 0,254<sub>5</sub> und z = 0,016<sub>5</sub>

4 BrI in 4 (f) mit x = 0,587 und y = 0,599

4 BrII in 4 (f) mit x = 0,089 und y = 0,405<sub>5</sub>

2 BrIII in 2 (a) mit x = 0,571

2 BrIV in 2 (b) mit x = 0,945

Durch die Bildung von Ru<sub>2</sub>-Gruppen wird das magnetische Moment stark erniedrigt (χ<sub>Mol</sub> = 108·10<sup>-6</sup> bei 20 °C, temperaturunabhängig). Die Atomabstände betragen: Ru–Ru = 2,73 Å (kürzester Abstand zwischen zwei Ru<sub>2</sub>-Paaren in der Kette = 3,12 Å); Ru–Br (innerhalb der Ru<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>-Gruppe) = 2,46 Å; Ru–Br (zu den verknüpfenden 6 Br-Atomen) = 2,52 und 2,54 Å; Br–Br (kürzeste Abstände) = 3,38, 3,47 und 3,53 Å.

RuBr<sub>3</sub> mit der Gruppierung (M<sub>2</sub>X<sub>3</sub>)X<sub>6/2</sub> trägt zur Vervollständigung der von Schäfer und Schnering aufgestellten Systematik der Strukturen von Übergangsmetallhalogeniden bei<sup>[3]</sup>.

[GDCh-Ortsverband Aachen,  
am 24. Oktober 1967]

[VB 109a]

[\*] Prof. Dr. K. Brodersen  
Institut für Anorganische Chemie  
der Universität Erlangen-Nürnberg  
852 Erlangen, Fahrstraße 17

[1] H. G. Schnering, K. Brodersen, F. Moers, H. K. Breitbach u. G. Thiele, *J. Less-common Metals* 11, 288 (1966).

[2] H. K. Breitbach, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1967.

[3] H. Schäfer u. H. G. Schnering, *Angew. Chem.* 76, 833 (1964).

## Zur Struktur von β-RuCl<sub>3</sub>, RuJ<sub>3</sub>, IrBr<sub>3</sub> und IrJ<sub>3</sub>

Von K. Brodersen<sup>[\*]</sup>

Ein Vergleich der Pulveraufnahmen zeigt, daß RuJ<sub>3</sub> und β-RuCl<sub>3</sub> die gleiche Struktur haben wie RuBr<sub>3</sub><sup>[1]</sup>. Die Intensitätsberechnung der Debyeogramme von RuJ<sub>3</sub> und β-RuCl<sub>3</sub> ergibt gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Intensitäten, wenn die Atom-Parameter der RuBr<sub>3</sub>-Struktur ((Ru<sub>2</sub>X<sub>3</sub>)X<sub>6/2</sub>-Einheiten) verwendet werden. Die von Fletcher<sup>[2]</sup> angegebene Struktur des β-RuCl<sub>3</sub> muß daher analog zur RuBr<sub>3</sub>-Struktur verfeinert werden; dafür spricht auch die Aufspaltung der Ru–Cl-Banden im IR-Spektrum<sup>[2]</sup>, die mit der von uns gefundenen D<sub>2h</sub>-Symmetrie<sup>[1]</sup> zu vereinbaren ist. Die Molsuszeptibilitäten<sup>[1,2]</sup> entsprechen lediglich einem temperaturunabhängigen Paramagnetismus, nicht aber dem für die d<sub>5</sub><sup>2</sup>-Konfiguration des Ru<sup>3+</sup> zu erwartenden temperaturabhängigen Paramagnetismus.

IrBr<sub>3</sub> und IrJ<sub>3</sub> (Einkristalle durch „chemischen Transport“: 900 → 450 °C oder 1000 → 400 °C<sup>[3]</sup>) kristallisieren monoklin mit den Gitterkonstanten: IrBr<sub>3</sub> (a = 6,30 Å, b = 10,98 Å,

c = 6,34 Å und β = 108,7°); IrJ<sub>3</sub> (a = 6,74 Å, b = 11,75 Å, c = 6,80 Å und β = 108°).

IrBr<sub>3</sub> hat AlCl<sub>3</sub>-Struktur, die jedoch stark fehlgeordnet ist<sup>[3]</sup>. Nach Modellrechnungen ist diese Fehlordnung auf Verschiebungen ganzer Br–Ir–Br-Schichtpakete zurückzuführen; bei der Verschiebung wird die kubisch dichteste Packung der Br-Atome beibehalten. Der AlCl<sub>3</sub>- und der CrCl<sub>3</sub>-Typ erscheinen nur noch als Spezialfälle eines Strukturprinzips mit kubisch dichtester Packung der Anionen und geordneter Verteilung der Kationen innerhalb einer Schicht<sup>[3]</sup>.

[GDCh-Ortsverband Gießen,  
am 14. November 1967]

[VB 109b]

[\*] Prof. Dr. K. Brodersen  
Institut für Anorganische Chemie  
der Universität Erlangen-Nürnberg  
852 Erlangen, Fahrstraße 17

[1] H. K. Breitbach, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1967.

[2] J. M. Fletcher, W. E. Gardner, A. C. Fox u. G. Topping, *J. chem. Soc. (London) A* 1967, 1038.

[3] H. Ohnsorge, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1967.

## Einzelschritte bei der Chemisorption von Gasen an Metallen

Von W. M. H. Sachtler<sup>[\*]</sup>

Die Chemisorption von Gasen an Metallen wird primär nicht von den kollektiven Größen des metallischen Zustandes – Fermi-niveau, Löcher im d-Band usw. – sondern von den chemischen Eigenschaften der individuellen Oberflächenatome, sowie der Atome des Gasmoleküls bestimmt. Ganz ähnlich wie in der Komplexchemie werden die chemischen Eigenschaften eines adsorbierenden Atomes durch die schon vorhandenen Nachbarn dieses Atoms modifiziert. Es wird untersucht, welche Rolle die Geometrie – Größe der adsorbierten Atome, Zahl der „Plätze“ an der Oberfläche – bei der Chemisorption spielt im Vergleich zur Stöchiometrie, d.h. der Zahl der Valenzelektronen der Oberflächenatome.

Die Chemisorption von Gasen des Typs H<sub>a</sub>X an reinen Ge- oder Si-Oberflächen erfolgt stöchiometrisch<sup>[1]</sup>: jedes Molekül dissoziiert in a H-Atome und ein X-Atom, jedes H-Atom sättigt ein Oberflächenatom, jedes X-Atom a Oberflächenatome ab; insgesamt werden also 2a Oberflächenatome je H<sub>a</sub>X-Molekül abgesättigt. Die Oberflächenatome verhalten sich als einwertige Spezies, da von den vier Valenzelektronen jedes Ge-Atoms drei Elektronen für kovalente Bindungen zu den drei nächsten Nachbarn benutzt werden; das vierte Elektron steht – als „dangling bond“ – für die Chemisorption zur Verfügung.

Auch bei typischen Metallen dominiert die Stöchiometrie. Im Gegensatz zu den kovalenten Kristallen (wie Ge) beschränken sich jedoch die Metalle nicht auf die Stöchiometrie der „dangling bonds“, sondern alle Valenzelektronen der Oberflächenatome stehen für die Bindungen mit dem Adsorbat zur Verfügung. Dementsprechend bewirkt die Chemisorption eine starke Entmetallisierung der Oberflächenatome und ist oft zweiseitig dissoziativ: sowohl die Bindungen innerhalb des Gasmoleküls, als auch die innerhalb der Oberfläche können sich öffnen. Daß dabei die Oberflächenatome auch ihre ursprünglichen Gitterplätze verlassen können und sich in günstigere Positionen zwischen oder sogar über den Adsorbatatomen begeben, konnte mit Hilfe des Feldionenmikroskops gezeigt werden<sup>[2]</sup>. Solche Umgruppierungen können schon bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes auftreten. Da jedes Atom, das seinen Gitterplatz verläßt, dort eine Fehlstelle hinterläßt, die sich dann ins Kristallinnere bewegen