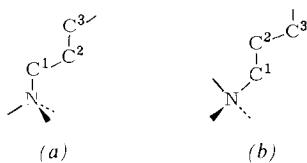


Abb. 1. Schichtabstände d_L von Intercalationsverbindungen der Phyllodikieselsäure mit prim. n-Alkylaminen in Abhängigkeit von der Zahl n der C-Atome in der Alkykkette: ●— Meßwerte; —— berechnet für bimolekulare Schichten mit senkrecht angeordneten Alkylketten nach $d_L = 9.8 + 2 \cdot 1.26 \cdot n + 3$ [Å] (9.8 = Schichtabstand der NH_3 -Verbindung, 1.26 = Projektion der C—C-Bindung auf die Kettenlängssachse, 3 = van-der-Waals-Radius der Methylengruppe).

die Silicatschicht geneigt sind und der Neigungswinkel mit der Kettenlänge zunimmt und gegen 90° strebt. Dies zeigt sich auch in den Absolutwerten: Ausgehend von der NH_3 -Verbindung ($d_L = 9.8$ Å) errechnet man für senkrecht stehende Ketten mit z. B. 8 bzw. 18 C-Atomen in der n-Alkylgruppe 33.0 bzw. 58.2 Å; gefunden wurden 30.0 bzw. 58.4 Å. Wahrscheinlich erzwingt die Anpassung der NH_2 -Gruppen an die gewellte Silicatschicht eine Schrägstellung der kürzeren Alkylketten, die mit zunehmender Kettenlänge und van-der-Waals-Energie aufgehoben wird. Eine ähnliche Änderung in der Anordnung wurde auch bei Übergangsmetalldisulfid-Alkylamin-Komplexen gefunden^[8]. Für die Schrägstellung der kürzeren Alkylketten spricht auch die Alternanz des Schichtabstandes. Die Abstandsunterschiede $\Delta d_L = d_L(n+1) - d_L(n)$ ist für ungerade n größer als für gerade n . Dies weist auf eine bestimmte Orientierung (b) der $-\text{NH}_2$ -Gruppen zur Silicatschicht hin^[9].



Eine Stauchung der kürzeren Alkylketten durch Einbau von gauche-Bindungen scheidet wohl aus, weil dieser Effekt normalerweise bevorzugt bei langen Alkylketten^[10] auftritt.

Aus der Äthyl- oder Butylaminverbindung können auch andere Aminkomplexe hergestellt werden (Tabelle 1).

In einigen Fällen werden bei der Bildung von Einlagerungsverbindungen der Phyllodikieselsäure, z. B. mit Dimethylsulfoxid, die (0k0)-Interferenzen sehr stark verbreitert oder die Präparate sogar amorph. Vermutlich wird durch starke Wechselwirkung der eingelagerten Moleküle mit den Kieselsäureschichten deren Faltung verändert und die parallele Lagerung in weiten Bereichen zerstört. Beim Entfernen der eingelagerten Moleküle kann sich die ursprüngliche Ordnung nicht wieder einstellen – es entstehen bisher unbekannte parakristalline Kieselsäuren.

Zumeist jedoch sind solche Einlagerungsverbindungen gut geordnet, und durch vorsichtiges Abdampfen der eingelagerten Komponente oder Extraktion mit einem inertem Lösungsmittel

lässt sich die ursprüngliche Kieselsäure in einem mehr oder weniger gut geordneten Zustand zurückgewinnen.

Auch aus den n-Alkylaminoverbindungen ist das Amin mit wasserfreiem Äthanol auswaschbar. Dies spricht für das Vorliegen echter Intercalationsverbindungen und gegen die Bildung von n-Alkylammoniumsilicaten durch direkte Säure-Basis-Reaktion. Wahrscheinlich fungieren die freien d-Orbitale der Si-Atome als Aczeptoren gegenüber den eingelagerten Lewis-Basen. Möglicherweise kommen die Intercalationsverbindungen der kristallinen Kieselsäuren als Modelle für Adsorptionssysteme mit amorphen SiO_2 -Präparaten in Frage. Die innerkristalline Reaktivität der Phyllodikieselsäure und die Strukturstabilität bei Einlagerungsreaktionen werden stark durch das Herstellungsverfahren beeinflusst. Die Dikieselsäure entsteht aus $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ nicht nur durch Umsetzung mit 80proz. H_2SO_4 bei 0°C ^[2], sondern z. B. auch mit 40proz. H_2SO_4 , 1N HCl oder H^+ -Ionenaustauschern bei Raumtemperatur. Im Röntgendiagramm unterscheiden sich die Interferenzen der Präparate lediglich in der Schärfe. Trotzdem ergeben sie – mit Ausnahme des erstgenannten – mit Hydratinitrat weitgehend röntgenamorphe Produkte; wahrscheinlich ist die Faltung der Schichten weniger regelmäßig und sind die Bereiche mit gleicher Faltungsrichtung wesentlich kleiner. Alterungerscheinungen^[3, 4] hängen vermutlich ebenfalls mit der Gleichmäßigkeit und Größe der Faltungsbereiche zusammen.

eingegangen am 17. Mai 1974 [Z 96]

CAS-Registry-Nummern:

$\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$: 53352-59-3 / $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_3\text{CH}_3$: 53352-60-6 /
 $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{NH}_3$: 53352-61-7 / $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2$: 53352-62-8 /
 $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$: 53352-63-9 /
 $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{Piperazin}$: 53352-64-0 / $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{Piperidin}$: 53352-65-1 /
 $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{Pyridin}$: 53352-66-2 / $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{Cyclohexylamin}$: 53352-67-3 /
 $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{Anilin}$: 53352-68-4.

- [1] G. Lagaly, K. Beneke u. A. Weiss, Z. Naturforsch. 28b, 234 (1973).
- [2] R. Schwarz u. E. Menner, Ber. Deut. Chem. Ges. 57, 1477 (1924).
- [3] F. Liebau, Z. Kristallogr. 120, 427 (1964).
- [4] F. Wodtke u. F. Liebau, Z. Anorg. Allg. Chem. 335, 178 (1965).
- [5] M.-Th. Le Bihan, A. Kalt u. R. Wey, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. 94, 15 (1971).
- [6] A. Weiss, W. Thielepape, W. Ritter, H. Schäfer u. G. Göring, Z. Anorg. Allg. Chem. 320, 183 (1963).
- [7] G. W. Brindley u. S. Ray, Amer. Mineral. 49, 106 (1964).
- [8] A. Weiss u. R. Ruthardt, Z. Naturforsch. 28b, 249 (1973).
- [9] G. Lagaly u. A. Weiss, Kolloid Z. Z. Polym. 238, 485 (1970).
- [10] G. Lagaly u. A. Weiss, Angew. Chem. 83, 580 (1971); 85, 915 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 558 (1971); 12, 850 (1973).

Anionenstruktur des sogenannten Ammoniumdimolybats $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$

Von Imme Knöpnadel, Hans Hartl, Wolf-Dietrich Hunnius und Joachim Fuchs^[*]

$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ kristallisiert aus einer 60°C warmen konzentrierten Lösung von Ammoniumheptamolybdat, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, der Ammoniak und Ammoniumchlorid zugefügt wurde, in farblosen Täfelchen^[1].

Die trikline Elementarzelle der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ enthält zwei Formeleinheiten. Ihre Gitterkonstanten sind: $a = 7.261 \pm 0.001$, $b = 7.961 \pm 0.001$, $c = 7.326 \pm 0.001$ Å; $\alpha = 82.63 \pm 0.05$, $\beta = 94.47 \pm 0.05$, $\gamma = 114.64 \pm 0.05$.

[*] Prof. Dr. J. Fuchs, Prof. Dr. H. Hartl, Dr. W.-D. Hunnius und Dipl.-Chem. I. Knöpnadel
Institut für Anorganische Chemie FB 21 – WE 1 der Freien Universität
1 Berlin 33, Faberstraße 34–36

Die Struktur wurde anhand dreidimensionaler Diffraktometerdaten unter Auswertung von 3607 unabhängigen Reflexen aufgeklärt und bis zum R-Wert 5.4 % verfeinert.

Das Salz enthält kein dimeres, sondern ein *polymeres* Anion, in dem MoO_6 -Oktaeder und MoO_4 -Tetraeder zu Ketten verbunden sind (Abb. 1). Die Verknüpfung ist völlig andersartig als in dem aus Schmelzen darstellbaren $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, das ebenfalls tetraedrische und oktaedrische Bauelemente enthält^[2].

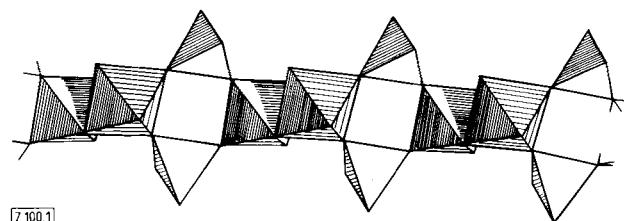


Abb. 1. Anionenstruktur von $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$.

Zwei MoO_6 -Oktaeder sind durch eine gemeinsame Kante [Sauerstoffatome O^6 und O'^6 ; vgl. Abb. 2] über ein Symmetriezentrum zu einer Mo_2O_{10} -Einheit verbunden. Die Mo_2O_{10} -Einheiten sind stufenförmig durch jeweils zwei MoO_4 -Tetraeder über gemeinsame Sauerstoffatome [O^3 bzw. O'^7] zu unendlichen Ketten verbriickt. Die Abstände zwischen den Molybdänatomen betragen 3.518 [Mo^1 — Mo^2] und 3.169 Å [Mo^2 — Mo^2]. Die Molybdän-Sauerstoff-Abstände zeigt Abbildung 2. Die Anionenketten sind über ein System von Wasserstoffbrückenbindungen durch Ammonium-Ionen miteinander vernetzt. Die Abstände der Stickstoffatome zu nächstbenachbarten Sauerstoffatomen betragen 2.79 bis 2.99 Å.

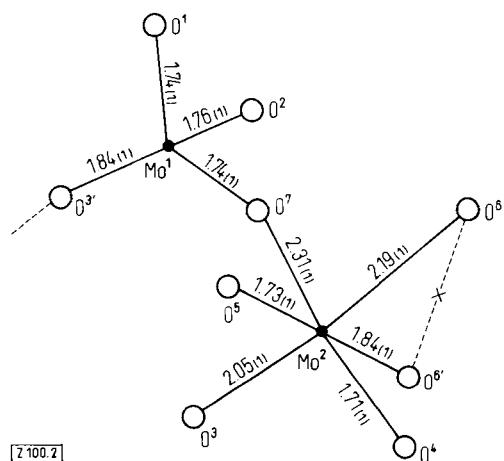


Abb. 2. Molybdän-Sauerstoff-Abstände [Å] in $(\text{Mo}_2\text{O}_3^-)_n$; in Klammern: Standardabweichung in Einheiten der letzten Stelle.

Die Verbindung wird zweckmäßig unter Angabe des „Base-Säure-Verhältnisses“ $(\text{NH}_4)_2\text{O} : \text{MoO}_3 = 1 : 2$ als Ammonium-(1:2)-molybdat bezeichnet. Die Kenntnis ihrer Struktur ist von Interesse für das Verständnis der Bildung von Polyanionen in wässriger Lösung.

Eingegangen am 21. Juni 1974 [Z 100]

CAS-Registry-Nummern:
 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$: 27546-07-2.

[1] W.-D. Hunnius, Z. Naturforsch., im Druck.

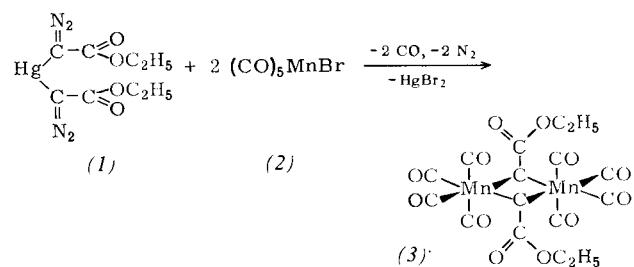
[2] I. Lindqvist, Acta Chem. Scand. 4, 1066 (1950); M. Seelborg, ibid. 21, 499 (1967).

Pentacarbonylmanganbromid – ein Organometall-Abfangreagens für Äthoxycarbonylcarbin^[1]

Von Wolfgang Anton Herrmann^[1,*]

Bis(äthoxycarbonyl-diazomethyl)quecksilber (1) ergibt bei der UV-Photolyse in Cyclohexen Folgeprodukte, die auf die intermediäre Bildung von Äthoxycarbonylcarbin (Äthoxycarbonylmethylidin) zurückgeführt werden^[2]. Es ist nun gelungen, diese extrem reaktive Zwischenstufe erstmals direkt abzufangen.

Setzt man die Diazoverbindung (1) mit Pentacarbonylmanganbromid (2) im Molverhältnis 1:2 in Diäthyläther um, so isoliert man nach säulenchromatographischer Aufarbeitung des Rohprodukts eine blaßgelbe, gut kristallisierende, im festen Zustand bis etwa 130°C luftbeständige Neutralverbindung, der nach Totalanalyse und osmometrischer Moleku-



largewichtsbestimmung die Summenformel $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_{12}\text{Mn}_2$ zukommt. Aufgrund der analytischen Daten sowie der im folgenden aufgeführten Argumente ist dem neuen Komplex die Struktur (3) zuzuschreiben, in der zwei Tetracarbonylmangan-Fragmente über zwei Äthoxycarbonylcarbin-Liganden symmetrisch verbrückt sind.

1. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz; 33°C) treten die Methylenprotonen als Quartett bei $\tau = 5.64$ ppm, die Methylprotonen als Triplet bei $\tau = 8.65$ ppm im Intensitätsverhältnis 2:3 auf (CD_2Cl_2 ; int. TMS). Eine Behinderung der freien Rotation der Estergruppen um die C—C-Achsen kann $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bis -70°C nicht beobachtet werden.
2. Im Massenspektrum (70 eV; Direkteinlaß bei 120°C ; $T_0 = 40$ – 60°C) tritt neben dem Molekül-Ion M ($m/e = 504$) u.a. die vollständige Fragmentierungssequenz M— $n\text{CO}$ ($n = 1$ –8) auf. Demzufolge enthält (3) acht metallgebundene Carbonylgruppen.
3. Das IR-Spektrum (n-Hexan) weist übereinstimmend mit der gruppentheoretischen Voraussage für ein Molekül der Punktgruppe D_{2h} vier Banden im Bereich der ν_{CO} -Fundamentalschwingungen auf ($\text{B}_{3u}(a)$: 2076 m, B_{1u} : 2004 sst, $\text{B}_{3u}(b)$: 1993 s-st, B_{2u} : 1956 cm^{-1} sst), die nach Lage und Intensität den IR-Absorptionen der isostrukturellen Komplexe $[(\text{CO})_4\text{MX}]_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) gleichen^[3].
4. Die Anzahl errechneter und gefundener Raman-aktiver ν_{CO} -Fundamentalschwingungen stimmt überein: Die vier Emissionsbanden (B_{2g} : 2090 sst, B_{1g} : 1999 sst, $\text{A}_g(a)$: 1954 m, $\text{A}_g(b)$: 1935 cm^{-1} m) fallen infolge des für (3) wegen Zentrosymmetrie geltenden Alternativverbots nicht mit IR-aktiven Absorbtionen zusammen.
5. Die aus der vorgeschlagenen Struktur resultierende hochsymmetrische Ladungsverteilung wird durch annähernde Dipolosität von (3) bestätigt ($\mu = 0.18 \pm 0.15$ Debye; Cyclohexan, 25°C).

[*] Dr. W. A. Herrmann

Fachbereich Chemie der Universität
84 Regensburg 1, Universitätsstraße 31