

- [2] L. M. Jackman, *Adv. Org. Chem.* 2, 329 (1960).
[3] D. Walker, J. D. Hiebert, *Chem. Rev.* 67, 153 (1967).
[4] R. G. Harvey, L. Nazareno, H. Cho, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 2376 (1973).
[5] Aus sterischen Gründen geht Fenchon keine Carbanion-Addition ein, sondern nur Reduktion durch Hydrid-Übertragung: M. T. Reetz, C. Weis, *Synthesis* 1977, 135.
[6] Diese Umwandlungen konnten bisher nur durch doppelte Anionisierung mit überschüssigem *n*-Butyllithium in Tetramethylmethylenediamin gefolgt von oxidativer Aromatisierung in präparativ brauchbaren Ausbeuten verwirklicht werden [4].
[7] F. Eibach, geplante Dissertation, Universität Marburg 1978.
[8] R. M. G. Roberts, *J. Organomet. Chem.* 110, 281 (1976).

Aluminum-tris(dihydrogenphosphat)^{**}

Von Rüdiger Kniep und Michael Steffen^{*}

Das System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ enthält mehrere ternäre (eigentlich quasiteräre) Orthophosphate, die nach ihrem $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:P}_2\text{O}_5$ -Verhältnis als saure (<1), neutrale (=1) oder basische (>1) Aluminiumphosphathydrate (APH) bezeichnet werden. Basische und neutrale APH kommen als Minerale vor; die wässrigen Lösungen saurer Phasen finden vielfache Verwendung als anorganische Bindemittel^[1]. Während die Mannigfaltigkeit kristalliner basischer und neutraler APH bereits weitgehend durch Kristallstrukturanalysen^[2] gesichert ist, blieb die Identifizierung der kristallinen sauren Phasen vor allem auf Systemuntersuchungen bei variabler Temperatur^[3] beschränkt. $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ist das wohl am längsten bekannte^[4] saure APH und nun auch die erste Phase aus dieser Gruppe von Verbindungen, deren Kristallstruktur bestimmt wurde.

$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ kristallisiert in trigonalen Prismen (bis zu cm-Länge) durch Einengen viskoser Lösungen (Bildung von Aggregationspolymeren^[5]) von Aluminium in konzentrierter Phosphorsäure ($\text{Al:P}=1:5$) bei 50°C. Die Kristalle sind stark hygroskopisch und schmelzen bei 243°C (DTA-Messung). Für

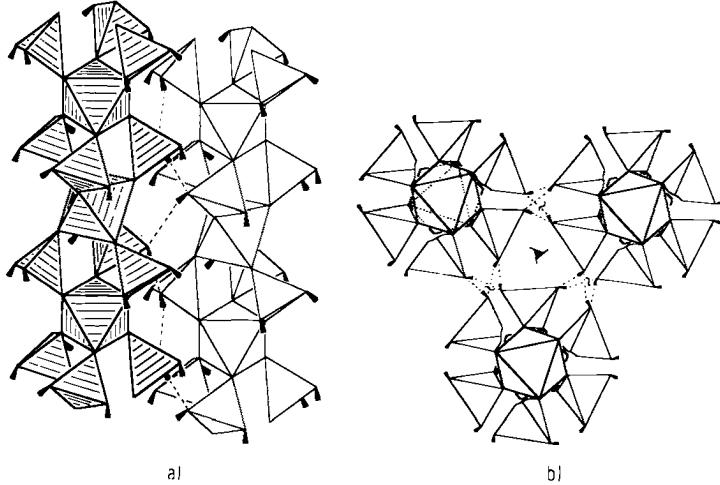


Abb. 1. a) Zwei Bauelemente $[\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]_n$ in Polyederdarstellung mit intermolekularen Wasserstoffbrücken (gestrichelt); ein Bauelement ist durch Schraffierung hervorgehoben. - b) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, Blickrichtung entlang einer dreizähligen Schraubenachse (Wasserstoffbrücken gestrichelt).

Wichtigste (gemittelte) Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]:

Al—O	1.884 (2)	O—Al—O	89.8 (1)
P—O	1.535 (2)	O—P—O	109.3 (1)
P—OH	1.579 (3)	HO—P—O	107.5 (1)
O—H	0.83 (5)	HO—P—OH	105.9 (1)
H...OH	1.92 (5)	O—H...OH	163 (4)

[*] Dr. R. Kniep, Dipl.-Chem. M. Steffen
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

[**] Diese Arbeit wurde vom Land Nordrhein-Westfalen unterstützt.

die röntgenographische Untersuchung wurden sie in Glaskapillaren eingeschlossen.

Die Struktur^[6] besteht aus isolierten AlO_6 -Oktaedern, die über gemeinsame Ecken mit $\text{O}_2\text{P}(\text{OH})_2$ -Tetraedern zu „Säulen“ $[\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]_n$ parallel der kristallographischen *c*-Achse gestapelt sind (Abb. 1a). Diese „Säulen“ sind über Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft (vgl. auch Abb. 1b); jede OH-Gruppe fungiert dabei gleichzeitig als Protonendonator und -acceptor.

Es erscheint besonders interessant, daß die Schweratome für sich eine fast zentrosymmetrische Struktur aufbauen; allein durch die Ausrichtung der Protonen (vgl. Abb. 1a: alle Protonen weisen nach „unten“) wird die Struktur signifikant azentrisch.

Unter Benutzung der Guinier-Simon-Technik läßt sich an $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ bei 60°C eine Phasenumwandlung nachweisen; aufgrund der nur geringen Änderung des Röntgenpulverdiagramms ist zu vermuten, daß diese Umwandlung durch Protonenumordnung bestimmt wird. Da die Struktur azentrisch ist und überdies eine polare Achse enthält, sollte Ferroelektrizität möglich sein.

Eingegangen am 3. Februar 1978 [Z 920]

CAS-Registry-Nummern:
 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$: 13530-50-2.

- [1] J. H. Morris, P. G. Perkins, A. E. A. Rose, W. E. Smith, *Chem. Soc. Rev.* 6, 173 (1977).
[2] P. B. Moore, T. Araki, *Am. Mineral.* 59, 974 (1974); R. Kniep, D. Mootz, A. Vegas, *Acta Crystallogr. B* 33, 263 (1977); zit. Lit.
[3] J. C. Brosheer, F. A. Lenfesty, J. F. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 5951 (1954); R. F. Jameson, J. E. Salmon, *J. Chem. Soc.* 1954, 4013; H. Guerin, R. Martin, *C. R. Acad. Sci. Paris* 234, 1799 (1952).
[4] E. Erlenmeyer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 194, 196 (1878).
[5] C. F. Callis, J. R. Van Wazer, *Proc. Roy. Soc. London A* 54, 777 (1954).
[6] 969 symmetriunehängige Reflexe (MoK_α), Vierkreisdiffraktometer Syntex P2₁), davon 937 signifikant ($\text{FO} > 3\sigma_{\text{F}}$); Strukturanalyse mit dem Programmsystem Syntex E-XTL: $R = 2.9\%$; rhomboedrisch (R3c). $a = 13.727 (5)$, $c = 9.152 (1)$ Å, $Z = 6$, $d_{\text{ber}} = 2.12$, $d_{\text{exp}} = 2.10 \text{ g cm}^{-3}$. Protonenlagen konnten aus einer Differenz-Fourier-Synthese bestimmt werden.

$[(\text{S}_2)_2\text{Mo}(\text{S}_2)_2\text{Mo}(\text{S}_2)_2]^{2-}$, ein neuartiger Komplex mit nur S_2^{2-} -Liganden und einer Mo—Mo-Bindung

Von Achim Müller, Wulf-Otto Nolte und Bernt Krebs^{*}

Molybdän-Schwefel-Verbindungen kommen in Redox-Enzymen vor, an deren Wirkung Elektronenübergänge $\text{Mo}^{\text{VI}} \leftrightarrow \text{Mo}^{\text{V}}$ beteiligt sind^[1]; nur unter speziellen Bedingungen werden niedrigere Oxidationsstufen des Molybdäns erreicht. Unter diesem Aspekt sind Reaktionen von Interesse, bei denen Mo^{VI} nur von S^{2-} (oder S_n^{2-}) zu Mo^{V} reduziert wird^[2] (weitergehende Reduktion ist auch hier nicht zu erwarten).

Rotschwarzes $(\text{NH}_4)_2[(\text{S}_2)_2\text{Mo}(\text{S}_2)_2\text{Mo}(\text{S}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) läßt sich durch Reduktion von Molybdat(vi) (oder Thiomolybdaten) mit Polysulfid-Ionen in wässriger Lösung darstellen und konnte durch Elementaranalyse, DTA-, TG- und magnetische Messungen, sein ESCA- und IR-Spektrum sowie durch Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. (1) ist diamagnetisch und weist Absorptionsbanden des Anions bei 530 [m; $\nu(\text{S—S})$], 340 und 360 cm^{-1} [s; $\nu(\text{MoS})$] auf. Die Lage der $\nu(\text{MoS})$ -Banden zeigt die Abwesenheit terminaler Mo—S-Bindungen mit π -Bindungsanteilen^[3a], wie sie bisher im Falle von Mo^{VI} gefunden worden sind^[3b]. Die Verbindung

[*] Prof. Dr. A. Müller [+], Dipl.-Chem. W.-O. Nolte
Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld

Prof. Dr. B. Krebs
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

[+] Korrespondenzautor.