

immer noch bis zu einem gewissen Grade in bindender Wechselwirkung zum Heteroatom X stehen muß. Die Grenzstruktur 2D eines Carben-Halogen-Komplexes dürfte noch weniger Bedeutung haben. Eine Verbindung dieses Typs (mit anderen Bindungslängen) kann aber bei der Umwandlung von 2a in Diazomethan 3 eine Rolle spielen.

Eingegangen am 28. Mai 1986 [Z 1794]

- [1] a) G. Herzberg, J. Shoosmith, *Nature (London)* 183 (1959) 1801; b) G. Herzberg, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 262 (1961) 291; c) G. Herzberg, J. W. C. Johns, *ibid.* A 295 (1966) 107; d) G. Herzberg, J. W. C. Johns, *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 2276.
- [2] a) R. A. Bernheim, T. Adl, H. W. Bernard, A. Songco, P. S. Wang, R. Wang, L. S. Wood, P. S. Skell, *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 2747, zit. Lit.; b) E. Wasserman, R. S. Hutton, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 27, zit. Lit.; c) B. R. Bicknell, W. R. M. Graham, W. Weltner, *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 3319.
- [3] a) Y.-P. Lee, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 4241; b) C. B. Moore, G. C. Pimentel, *ibid.* 41 (1964) 3504. – ${}^3\text{CH}_2$ soll sich unter diesen Bedingungen durch eine Bande bei 1115 cm^{-1} ausweisen. Nach [4a] liegt die Absorption für die Beugeschwingung von ${}^3\text{CH}_2$ in der Gasphase bei 957 cm^{-1} .
- [4] a) T. J. Sears, P. R. Bunker, A. R. W. McKellar, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 4731; b) A. R. W. McKellar, P. R. Bunker, T. J. Sears, K. M. Evenson, R. J. Saykally, S. R. Langhoff, *ibid.* 79 (1983) 5251.
- [5] Geminale Dijodide als Carbenquellen: N. J. Pienta, P. J. Kropp, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 655; P. J. Kropp, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 131.
- [6] Strahlungsquellen: Hg-Höchstdruckbrenner Osram HBO 200 W mit Monochromator (Halbwertsbreite 10 nm) der Firma Bausch & Lomb; Hg-Niederdrucklampe (Spirallampe, 150 W) der Firma Gräntzel. Kühlaggregat: Displex Closed Cycle Refrigeration System 202 der Firma Air Products.
- [7] Die Reaktion von ${}^3\text{CH}_2$ mit Stickstoff wurde von Pimentel et al. [3b] anhand von Markierungsversuchen bei der Bestrahlung von Diazomethan 3 in einer N_2 -Matrix postuliert. Die Bildung von 3 aus 1a via 2a beweist den geforderten Reaktionstyp. Damit ist auch klar, warum 3 und Diazirin (dieses geht bei der Matrix-Bestrahlung vor der N_2 -Abspaltung in 3 über) sehr schlechte Vorläufer für die Matrix-Isolierung von Methylen sind. 3 ist unter diesen Bedingungen längere Zeit scheinbar „photostabil“, weil das gebildete N₂ von CH_2 sofort wieder gebunden wird.
- [8] D. W. Smith, L. Andrews, *J. Chem. Phys.* 58 (1973) 5222.
- [9] Die von uns gefundene Lage unterscheidet sich deutlich von dem für das Kation ${}^3\text{CH}_2\text{Cl}$ aus PE-Spektren abgeleiteten Wert von 1040 cm^{-1} : L. Andrews, J. M. Dyke, N. Jonathan, N. Keddar, A. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 299.
- [10] Wir danken Frau Dr. B. P. Winnewisser, Universität Gießen, für diese Berechnung.
- [11] H. Siebert: *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, Springer, Berlin 1966.
- [12] Banden der erwähnten Art sind schon früher bei der Photolyse [G. P. Brown, J. P. Simons, *Trans. Faraday Soc.* 65 (1969) 3245; H. Mohan, K. N. Rao, R. M. Fyer, *Radiat. Phys. Chem.* 23 (1984) 505] und Radiolyse [L. Andrews, F. T. Prochaska, B. S. Ault, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1978) 9] von Dihalogenmethanen beobachtet, aber anderen Spezies zugeschrieben worden.
- [13] a) R. Weiss, H. Wolf, U. Schubert, T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6142; b) A. E. Reed, F. Weinhold, R. Weiss, J. Macheleid, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 2688. c) Salzartiges Triiodocyclopropenylum-iodid: R. Weiss, G.-E. Miess, A. Haller, W. Reinhardt, *Angew. Chem.* 98 (1986) 102; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 103.
- [14] Vgl. das Radikalkation von CCl_4 : T. Drewello, T. Weiske, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 97 (1985) 855; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 869.

Strukturen mit oligomeren kondensierten Clustern bei Indiumoxomolybdaten

Von Arndt Simon*, Wilhelm Mertin,
Hansjürgen Mattausch und Reginald Gruehn

Strukturen metallreicher Verbindungen der Übergangsmetalle sind vielfach mit dem Konzept kondensierter Clu-

[*] Prof. Dr. A. Simon, Dr. H. Mattausch
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80
Dr. W. Mertin, Prof. Dr. R. Gruehn
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

ster beschreibbar^[1]. So liegen in der Struktur von NaMo_6O_6 unendliche Ketten aus *trans*-kantenverknüpften Mo_6 -Oktaedern vor, die nach Art der bekannten M_6X_{12} -Cluster vor allen freien Oktaederkanten von O-Atomen umgeben sind^[2]. Derartige Mo_6O_6 -Ketten finden sich in mehreren reduzierten Oxomolybdaten^[3].

Durch Baufehler im Kristall kann die Mo_6O_6 -Kette unterbrochen werden. $\text{In}_{11}\text{Mo}_{40}\text{O}_{62}$ ist die erste Verbindung^[4], in deren Struktur in regelmäßigen Abständen derartige „Baufehler“ unter Bildung definierter Teilstücke der Mo_6O_6 -Kette auftreten. Diskrete Cluster-Anionen mit vier oder fünf kondensierten Mo_6 -Oktaedern sind zu Schichten angeordnet, die in alternierender Folge gestapelt sind (Abb. 1a). Ein einzelner oligomerer Cluster aus fünf kondensierten Oktaedern ist in Abbildung 1b gezeigt. Alle (freien) Kanten der Oktaeder sind durch O-Atome überbrückt. Die Kanäle zwischen den Cluster-Anionen sind von linearen $\text{M}-\text{M}$ -gebundenen Polykationen (In_5^{7+} beim $(\text{Mo}_6)_4$ - und In_6^{8+} beim $(\text{Mo}_6)_5$ -Cluster) besetzt. Die in Abbildung 1a erkennbaren Schichten haben die allgemeine Zusammensetzung $\text{In}_{n+1}\text{Mo}_{4n+2}\text{O}_{6n+4}$, wobei n die im jeweiligen Cluster enthaltene Zahl von Mo_6 -Oktaedern bezeichnet. Der Aufbau von $\text{In}_{11}\text{Mo}_{40}\text{O}_{62}$ ergibt sich durch „intergrowth“ von $\text{In}_5\text{Mo}_{18}\text{O}_{28}$ - und $\text{In}_6\text{Mo}_{22}\text{O}_{34}$ -Schichten im Verhältnis 1:1.

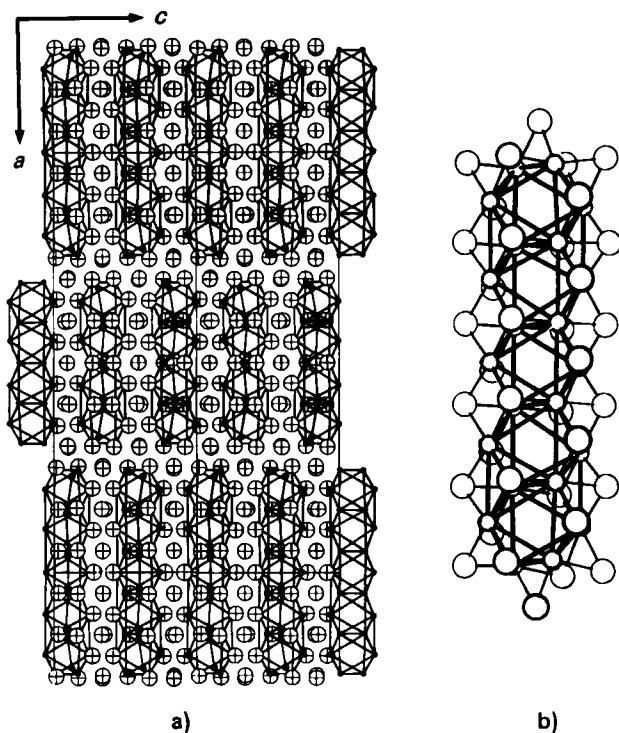


Abb. 1. a) Projektion der Kristallstruktur von $\text{In}_{11}\text{Mo}_{40}\text{O}_{62}$ auf (010). Die vier bzw. fünf Mo_6 -Oktaeder enthaltenden oligomeren Cluster sind in Schichten angeordnet (kleine Kreise Mo-, große Kreise mit Kreuz O-Atome). Zwischen den Clustern befinden sich lineare In_5^{7+} - bzw. In_6^{8+} -Ionen (schwarze Kreise). b) Oligomeren Cluster mit fünf kantenverknüpften Mo_6 -Oktaedern in $\text{In}_{11}\text{Mo}_{40}\text{O}_{62}$.

Durch geeignete Fragmentierung der oligomeren Cluster in $\text{Mo}_6\text{O}_{12} + (n-1) \text{Mo}_4\text{O}_6$ kann die Anzahl der Mo-Mo-bindenden Zustände abgeschätzt werden^[5, 6]. Danach erwartet man neben Strukturen mit „homogenem Aufbau“, d.h. mit einer einzigen Art von Schichten, auch solche mit anderen Clusterlängen. Ein erster Beleg für deren Existenz konnte durch hochauflösende Durchstrahlungs-Elektron-

nenmikroskopie^[7] gewonnen werden. Abbildung 2a zeigt die alternierende Folge von Clusterschichten in einem $\text{In}_{11}\text{Mo}_{40}\text{O}_{62}$ -Kristallbruchstück. Die Dicke der Schichten beträgt 1300 ((Mo_6)₄) bzw. 1580 pm ((Mo_6)₅); die Differenz entspricht gerade der mittleren Kantenlänge eines Mo_6 -Oktaeders (280 pm), und die Summe entspricht der rönt-

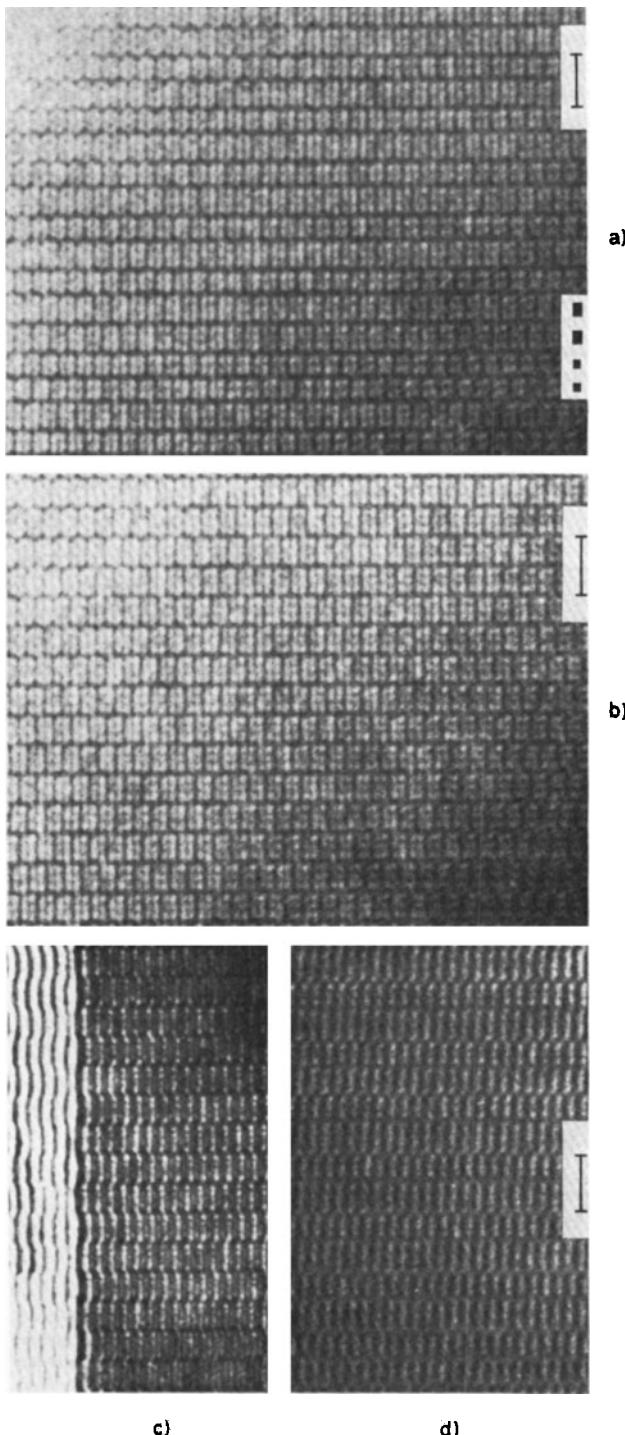


Abb. 2. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Indiumoxomolybdaten mit Clusterschichten der allgemeinen Zusammensetzung $\text{In}_{n+1}\text{Mo}_{4n+2}\text{O}_{6n+4}$. Richtung und Betrag der a-Achse sind jeweils eingezzeichnet; vgl. Text (Primärvergrößerung 440000fach, 120 kV; Philips EM 400 mit Goniometerstufe HMG; LaB_6 -Elektronenquelle; Computersimulationen der Bildkontraste sind in Bearbeitung). a) $\text{In}_{11}\text{Mo}_{40}\text{O}_{62}$ (h0l); Stapelfehler, die jedoch nicht zur Änderung der Zusammensetzung führen, sind durch schwarze Vierecke (groß für zwei aufeinanderfolgende Schichten mit (Mo_6)₅, klein mit (Mo_6)₄-Clustern) gekennzeichnet. b, c) $\text{In}_3\text{Mo}_{11}\text{O}_{17}$: Homogene Abfolge von Schichten mit (Mo_6)₅-Clustern in zwei Blickrichtungen (a-Achse in der Bildebene). d) $\text{In}_3\text{Mo}_{11}\text{O}_{17}$: Modifikation mit alternierender Abfolge von Schichten aus (Mo_6)₄- und (Mo_6)₅-Clustern (gleiche Blickrichtung wie c).

genographisch genau bestimmten Gitterkonstante ($a = 2887.8$ pm) von $\text{In}_{11}\text{Mo}_{40}\text{O}_{62}$. Derartige alternierende Schichtfolgen treten in Bereichen von 10^5 pm geordnet auf. In Abbildung 2a wird bewußt ein Ausschnitt wieder-gegeben, in dem Stapelfehler zu erkennen sind. Die Variation der Zusammensetzung des Kristalls durch zwei auf-einanderfolgende $\text{In}_5\text{Mo}_{18}\text{O}_{28}$ -Schichten wird durch zwei unmittelbar folgende $\text{In}_6\text{Mo}_{22}\text{O}_{34}$ -Schichten korrigiert. In der gleichen Probe werden Kristallpartien gefunden (Abb. 2b), die über Distanzen von 10^5 pm ausschließlich aus gleichartigen Schichten $\text{In}_6\text{Mo}_{22}\text{O}_{34}$ aufgebaut sind. Die entsprechende neue Verbindung $\text{In}_3\text{Mo}_{11}\text{O}_{17}$ konnte inzwischen als homogene Phase isoliert und röntgenographisch ($a = 3160.8$, $b = 948.9$, $c = 983.9$ pm) charakterisiert werden.

Eine andere Zone des $\text{In}_3\text{Mo}_{11}\text{O}_{17}$ -Bruchstückes ist in Abbildung 2c gezeigt. In Abbildung 2d ist partienweise eine alternierende Stapelung von Schichten mit (Mo_6)₄- und den neuen (Mo_6)₅-Clustern zu erkennen, die bei regelmäßiger Abfolge gleichfalls zur Zusammensetzung $\text{In}_3\text{Mo}_{11}\text{O}_{17}$ mit der gleichen Translationsperiode $a = 3160$ pm führt.

Damit deutet sich eine ähnliche Vielfalt oligomerer Cluster mit kantenverknüpften Mo_6 -Oktaedern bei Oxomolybdaten an, wie sie mit flächenverknüpften Mo_6 -Oktaedern bereits bei metallreichen Chalkogeniden bekannt ist^[8]. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, die Länge der Polykationen von Hauptgruppenmetallen zwischen den Clustern über die Länge der Cluster zu bestimmen.

Ein eingegangen am 12. Juni 1986 [Z 1814]

- [1] A. Simon, *Angew. Chem.* 93 (1981) 23; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1.
- [2] C. C. Torrardi, R. E. McCarley, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3963.
- [3] R. E. McCarley, K.-H. Lii, P. A. Edwards, L. F. Brough, *J. Solid State Chem.* 57 (1985) 17.
- [4] H. Mattausch, A. Simon, E.-M. Peters, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [5] A. Simon, H. Mattausch, E.-M. Peters, *Z. Kristallogr.* 174 (1986) 188.
- [6] A. Simon in A. K. Cheetham, P. Day (Hrsg.): *Inorganic Solids*, Oxford University Press, im Druck.
- [7] R. Gruehn, W. Martin, *Angew. Chem.* 92 (1980) 531; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 505.
- [8] R. Chevel, P. Gougeon, M. Potel, M. Sergent, *J. Solid State Chem.* 57 (1985) 25.

[La{(Ph_2P)₂CH}]₃ – ein homoleptischer Lanthankomplex mit π -allylartig angeordneten Diphosphinomethanid-Liganden**

Von Hans H. Karsch*, Armin Appelt und Gerhard Müller*

Analogien zwischen Phosphor- und Kohlenstoffchemie sind bei gesättigten Systemen wohl dokumentiert^[1] und treten auch bei ungesättigten mehr und mehr zutage^[2]. Die Reaktivität beider Elemente in Molekülen mit P-C-Bindungen sollte dann ähnlich sein, wenn beide Elemente isovalenzelektronisch vorliegen, z. B. in Phosphinomethaniden **I**. Tatsächlich konnten in den vergangenen Jahren viele Beispiele für solche ambidenten Phosphinomethanide gefunden werden, in denen Kohlenstoff und Phos-

[*] Priv.-Doz. Dr. H. H. Karsch, Dr. A. Appelt, Dr. G. Müller
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] 10. Mitteilung über Komplexe mit Phosphinomethan- und -methanidliganden. – 9. Mitteilung: H. H. Karsch, B. Milewski-Mahlra, J. O. Besenhard, P. K. Stauffert, P. Hofmann, T. A. Albright, *Inorg. Chem.*, im Druck.