

Abb. 1. Transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Aufnahme des aus 2 entstandenen Katalysators vor der Katalysereaktion (Fe-Pd-Cluster).

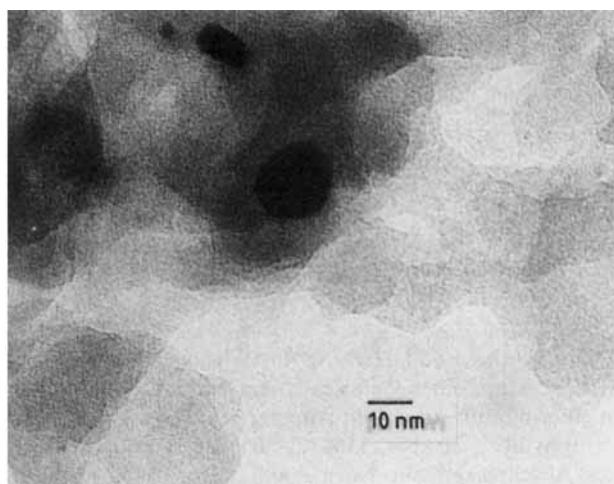


Abb. 2. Transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Aufnahme des aus 2 entstandenen Katalysators nach der Katalysereaktion (Pd-Partikel, entstanden durch Abscheidung und Sintern aus Fe-Pd-Clustern).

sondern nur große Partikel (im μm -Bereich) wechselnder Zusammensetzung mit meist eisenreichen Kernen neben kleinen ($30\text{--}40 \text{ \AA}$) Teilchen aus reinem Palladium.

Bei Verwendung des Katalysators aus 2 findet man selbst nach 4 h immer noch kleine Bimetallpartikel ähnlich denen zu Beginn der Reaktion, doch es bilden sich bereits große ($100\text{--}300 \text{ \AA}$) Pd-Partikel (Abb. 2). Der Katalysator aus 4 enthält nach der Reaktion $200\text{--}500 \text{ \AA}$ große Teilchen aus reinem Eisen oder reinem Palladium auf der SiO_2 -Oberfläche. Das Schicksal der beiden aus Clustern hergestellten Katalysatoren ist also sehr ähnlich.

Trotz unterschiedlicher Kristallstrukturen der Reinelemente Fe und Pd (bcc bzw. fcc) enthalten die FePd-Phasen unterhalb 600°C bis zu 75% Pd^[6]; dies scheint das erste Beispiel einer Metallabscheidung während der Katalyse mit einem Heterogenkatalysator^[7] zu sein, der aus einem Heterometall-Carbonyl-Cluster entstanden ist. Die Metallabscheidung könnte durch den Redoxcharakter der untersuchten reduktiven Carbonylierung von 3 und/oder durch das anwesende CO induziert worden sein, denn aus Oberflächenuntersuchungen ist bekannt, daß die CO-Adsorption an Filmen aus Bimetallelligierungen zu einer Anreicherung eines Metalls an der Oberfläche führt, die bei Desorp-

tion von CO manchmal reversibel ist^[10]. Interessanterweise konnte kürzlich nach Beladung eines teilweise hydroxylierten MgO-Trägers mit den Heterometallclustern 5, 6 oder 7 und anschließender Behandlung mit H_2 bei 400°C das Entstehen sehr kleiner Bimetallpartikel – mit der gleichen Metallverteilung wie in den Clustern – nachgewiesen werden^[11], jedoch ist über ihr Schicksal bei katalytischen Reaktionen noch nichts bekannt.



5, M = Ru; 6, M = Os

7

Eingegangen am 15. Januar,
ergänzt am 29. März 1988 [Z 2576]

- [1] J. H. Sinfelt: *Bimetallic Catalysis*, Wiley, New York 1983.
- [2] P. Braunstein, J. Rosé in I. Bernal (Hrsg.): *Stereochemistry of Organometallic and Inorganic Compounds*, Vol. III, Elsevier, Amsterdam 1988, im Druck.
- [3] a) P. Braunstein, R. Bender, J. Kervennal, *Organometallics* 1 (1982) 1236; b) J. Kervennal, J.-M. Cognion, P. Braunstein, Fr. Pat. 2515640 (1981), Produits Chimiques Ugine Kuhlman; *Chem. Abstr.* 99 (1983) 139487.
- [4] a) P. Braunstein, J. Kervennal, J.-L. Richert, *Angew. Chem.* 97 (1985) 762; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 768; b) P. Braunstein, J. Kervennal, J.-L. Richert, M. Ries, Fr. Pat. 2558074 (1984), Atochem; *Chem. Abstr.* 104 (1986) 19681.
- [5] P. Braunstein, C. de Méric de Bellefon, M. Ries, J. Fischer, *Organometallics* 7 (1988) 332.
- [6] C. J. Smithells, E. A. Brandes: *Materials Reference Book*, Butterworths, London, 5. Aufl. 1976, S. 610.
- [7] Die Abscheidung physisorbiert oder oberflächengebundener Fe-Os- oder Os-Rh-Cluster in CO/H_2 -Atmosphäre oder bei thermischer Belastung ist bekannt [8, 9].
- [8] J. R. Budge, B. F. Lücke, B. C. Gates, J. Toran, *J. Catal.* 91 (1985) 272.
- [9] A. Choplin, M. Leconte, J.-M. Basset, S. G. Shore, W.-L. Hsu, *J. Mol. Catal.* 21 (1983) 389.
- [10] W. M. H. Sachtler, *Appl. Surf. Sci.* 19 (1984) 167.
- [11] A. Choplin, L. Huang, A. Theolier, P. Gallezot, J. M. Basset, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4224.

Extrem kurze nichtbindende Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände: Die Kristallstrukturen von NbBO_4 , NaNb_3O_8 und $\text{NaTa}_3\text{O}_8^{**}$

Von Klaus-Jürgen Range*, Manfred Wildenauer und
Anton M. Heyns
Professor Heinrich Nöth zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Abstände zwischen Sauerstoffatomen, die nicht direkt aneinander gebunden sind, können in oxidischen Verbindungen über einen weiten Bereich variieren^[1]. Abgesehen von kleinen Anionen, in denen sehr kurze O-O-Abstände unmittelbar aus sehr kurzen Zentralatom-Sauerstoff-Abständen folgen^[2], sind bisher nur zwei Beispiele für O-O-Abstände $< 2.30 \text{ \AA}$ bekannt (Stishovit (Hochdruck- SiO_2): O-O 2.29 \AA ^[3]; Andalusit (Al_2SiO_5): O-O 2.25 \AA ^[4]). Ungewöhnlich kurze Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände um 2.20 \AA fanden wir jetzt in den von uns unter

[*] Prof. Dr. K.-J. Range, Dipl.-Chem. M. Wildenauer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg
Prof. Dr. A. M. Heyns
Department of Chemistry, University of Pretoria
Pretoria 0002 (Südafrika)

[**] Diese Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie gefördert. K.-J. R. dankt der University of Pretoria für finanzielle Unterstützung. Herrn Dr. U. Klement danken wir für die Sammlung der Diffraktometerdaten.

Tabelle 1. Die NbO₈-Polyeder in NbBO₄ und NaNb₃O₈.

Abstand [a]	NbO ₈ in NbBO ₄ [b] [c]		NbO ₈ in NaNb ₃ O ₈ [b] [c]		„günstigstes“ Dodekaeder [11] [c]
Nb-O(A,B)	2.066(2)	1	2.076(2)	1	1
Nb-O(A)	(4 ×) 2.095(2)	1.014	(4 ×) 2.081(2)	1.003	
Nb-O(B)	(4 ×) 2.037(2)	0.986	(4 ×) 2.070(2)	0.997	
Nb-O(A)/Nb-O(B)	1.028	1.028	1.005	1.005	1.03
O(A)-O(A')	a (2 ×) 2.222(3) [d]	1.075	a (2 ×) 2.218(3) [e]	1.067	1.17
O(A)-O(B)	g (8 ×) 2.663(3)	1.289	g (4 ×) [f] 2.714(2)	1.308	1.24
O(A)-O(B')	m (4 ×) 2.356(3) [e]	1.140	g' (4 ×) 2.721(3)	1.311	
O(B)-O(B')	b (4 ×) 2.938(2)	1.422	m (4 ×) 2.307(2) [g]	1.112	1.17
			b (2 ×) [f] 2.948(2)	1.420	1.49
			b' (2 ×) 2.991(2)	1.441	

[a] Bezeichnung der Ecken und Kanten (Abb. 2) nach Hoard und Silverton [11]. [b] In Å. [c] Bezogen auf Nb-O(A,B)=1. [d] Kantenverknüpfung zwischen Dodekaedern und Tetraedern. [e] Kantenverknüpfung zwischen zwei Dodekaedern. [f] Aufgrund der unterschiedlichen Punktsymmetrie der NbO₈-Dodekaeder (42m in NbBO₄ bzw. 222 in NaNb₃O₈) erfolgt eine Aufspaltung dieser Abstände. [g] Kantenverknüpfung zwischen Dodekaedern und pentagonalen Bipyramiden.

hohen Drücken synthetisierten Verbindungen NbBO₄, NaNb₃O₈ und NaTa₃O₈.

NbBO₄ trat zuerst bei der Hochdruckreaktion von K₂CO₃ und Nb₂O₅ in einem BN-Tiegel^[5] als Nebenprodukt auf. Rein lässt sich diese farblose Substanz durch Umsetzung eines stöchiometrischen Gemenges von H₃BO₃ und Nb₂O₅ bei $p > 25$ kbar, $T > 800^\circ\text{C}$ und anschließendes Abschrecken auf Normalbedingungen darstellen^[6]. NbBO₄ ist bei Normaldruck metastabil und wandelt sich beim Tempern (1 bar, 700°C , 12 h) in ein Gemenge von γ -Nb₂O₅ und amorphem B₂O₃ um.

NbBO₄ ist das erste strukturell gut charakterisierte Orthoborat des Formeltyps MBO₄^[7] und zugleich die bisher einzige Verbindung mit definierter Zusammensetzung im System Nb₂O₅–B₂O₃^[8]. Kationen und Anionen besetzen die entsprechenden Punktlagen der Zirkon(ZrSiO₄)-Struktur^[9], jedoch sind alle Koordinationspolyeder stärker als in ZrSiO₄ verzerrt^[10]. Bor ist tetraedrisch durch Sauerstoff koordiniert (Abstände: B-O 1.469(2) Å (4 ×); O-O 2.222(3) Å (2 ×), 2.484(3) Å (4 ×)), Niob von acht Sauerstoffatomen in Form eines Dodekaeders umgeben (Abstände: Nb-O 2.095(2) Å (4 ×), 2.037(2) Å (4 ×); O-O-Abstände siehe Tabelle 1). Strukturbestimmend sind Ketten von abwechselnd kantenverknüpften BO₄-Tetraedern und NbO₈-Dodekaedern parallel [001] (Abb. 1), die ihrerseits über kantenverknüpfte Dodekaeder verbunden sind. Die gemeinsamen Kanten von Tetraedern und Dodekaedern sind besonders stark verkürzt (2.222 Å; Abb. 1 und Tabelle 1). Diese drastische Verkürzung ist elektrostatisch nicht mehr zu erklären.

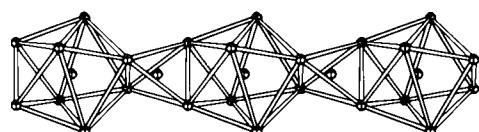


Abb. 1. Kantenverknüpfte NbO₈-Dodekaeder und BO₄-Tetraeder in der Kristallstruktur von NbBO₄. Der O-O-Abstand in den verknüpfenden Kanten beträgt 2.222 Å.

Das NbO₈-Dodekaeder in NbBO₄ (Abb. 2) weist gegenüber dem „günstigsten Dodekaeder“ nach Hoard und Silverton^[11] charakteristische Verzerrungen auf (Tabelle 1). Daß diese nicht auf die Kantenverknüpfung mit BO₄-Tetraedern zurückzuführen sind, zeigt die Tatsache, daß in einer Hochdruckphase von NaNb₃O₈ ebenfalls NbO₈-Dodekaeder mit nahezu den gleichen Dimensionen auftreten.

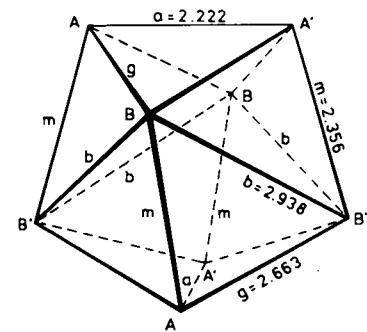


Abb. 2. Das NbO₈-Dodekaeder in NbBO₄ (Nb nicht abgebildet, Benennung der Ecken und Kanten nach Hoard und Silverton [11]).

Die Synthese von HD–NaNb₃O₈ gelang durch Hochdruckreaktion eines Gemisches von NaNbO₃ und Nb₂O₅ in einer modifizierten Belt-Apparatur^[6b] (Druckkapsel aus Pyrophyllit^[12], 30 kbar, 1100°C , 30 min) und anschließendes Abschrecken auf Normalbedingungen. Die farblose Verbindung ist bei Atmosphärendruck metastabil, nach dem Tempern (1 bar, 800°C , 12 h) zeigt eine Guinieraufnahme die Reflexe der Normaldruckmodifikation von NaNb₃O₈^[13, 14]. Nicht eindeutig zu klären war bisher, ob die durch Rückumwandlung entstandene Normaldruckphase die Idealzusammensetzung (Na : Nb = 1 : 3) oder die von Craig et al.^[15] postulierte abweichende Zusammensetzung (Na : Nb = 1 : 2.7) besitzt.

HD–NaNb₃O₈^[16] kristallisiert in einer neuartigen Tunnelstruktur. Die Struktur^[17] enthält zwei kristallographisch unabhängige Niobatome Nb(1) und Nb(2), die unterschiedliche Koordinationspolyeder bilden, nämlich Dodekaeder Nb(1)O₈ (Nb-O-Abstände: 4 × 2.070(1) Å, 4 × 2.081(1) Å) und verzerrte pentagonale Bipyramiden Nb(2)O₇ (Nb-O-Abstände: 1.834(2) Å, 1.947(2) Å, 1.948(2) Å, 1.959(2) Å, 2.212(2) Å, 2 × 2.367(2) Å). Strukturbestimmend sind Ketten von kantenverknüpften Nb(1)O₈-Dodekaedern (Abb. 3) bzw. kantenverknüpften pentagonalen Nb(2)O₇-Bipyramiden parallel [001]; die Verknüpfung

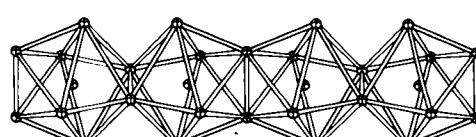


Abb. 3. Kantenverknüpfte Nb(1)O₈-Dodekaeder in der Struktur von NaNb₃O₈. Der O-O-Abstand in den verknüpfenden Kanten beträgt 2.218 Å.

der Ketten untereinander erfolgt über gemeinsame Kanten und Ecken. Durch die spezielle Anordnung der Ketten entstehen längs der *c*-Achse Kanäle mit langgestrecktem sechseckigen Querschnitt (Abb. 4), in denen die Na^{+} -Ionen lokalisiert sind. Obwohl die Temperaturfaktoren auf eine relativ hohe Beweglichkeit der Na^{+} -Ionen in den Kanälen hindeuten, gelang es bisher nicht, die Na^{+} -Ionen gegen andere Kationen auszutauschen. Strukturchemisch bemerkenswert ist wiederum die drastische Verkürzung zweier jeweils gegenüberliegender Dodekaederkanten, aus der Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände von 2.218 Å resultieren. Unseres Wissens sind das die kürzesten nichtbindenden Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände, die bisher in Übergangsmetall-Sauerstoff-Polyedern gefunden wurden.

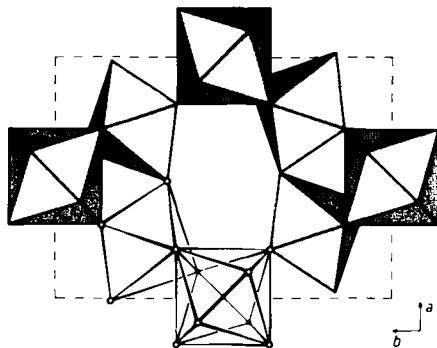


Abb. 4. NaNb_3O_8 : Projektion der Kristallstruktur auf die *a,b*-Ebene.

Wie Tabelle 1 zeigt, sind die Dimensionen der NbO_8 -Dodekaeder in NbBO_4 und HD-Na Nb_3O_8 , also zwei Verbindungen mit völlig verschiedenen Kristallstrukturen, nahezu gleich. Wir sind daher überzeugt, daß MO_8 -Polyeder, speziell MO_8 -Dodekaeder ($M = \text{Nb}$, aber wohl auch Ta, Mo, W), in stärkerem Maße strukturbestimmend sein können, als bisher angenommen wurde^[18].

NaTa_3O_8 , das bei 35 kbar und 1100°C aus NaTaO_3 und Ta_2O_5 synthetisiert werden kann, ist zu Na Nb_3O_8 isotyp^[19]. Wegen der sehr ähnlichen Ionenradien von Nb^{5+} und Ta^{5+} unterscheiden sich Gitterdimensionen und Bindungslängen für Na Nb_3O_8 und Na Ta_3O_8 kaum (kürzester O-O-Abstand im Ta(1) O_8 -Dodekaeder: 2.225 Å).

Eingegangen am 4. Februar,
vereinigte Fassung am 14. März 1988 [Z 2605/2606]

- [1] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr. Sect. B* 25 (1969) 925.
- [2] a) Beispiele hierfür sind, neben vielen anderen, CaCO_3 (Aragonit, $C\cdot O$ 1.282 Å, O-O 2.220 Å) [2b] und Na_3NO_4 (N-O 1.384 Å, O-O 2.260 Å) [2c]; b) J. P. R. de Villiers, *Am. Mineral.* 56 (1971) 758; c) M. Jansen, *Angew. Chem.* 91 (1979) 762; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 698.
- [3] R. J. Hill, M. D. Newton, G. V. Gibbs, *J. Solid State Chem.* 47 (1985) 185.
- [4] a) C. W. Burnham, M. J. Buerger, *Z. Kristallogr.* 115 (1961) 269; J. K. Winter, S. Ghose, *Am. Mineral.* 64 (1979) 573. Der O-O-Abstand von 2.25 Å ist nicht unumstritten und könnte auch durch eine Fehlordnung vorgetäuscht werden [4b]; b) E. Eberhard, S. Hamid Rahman, *Z. Kristallogr.* 178 (1987) 56.
- [5] Kommerziell erhältliches gesinteretes BN enthält ca. 2% B_2O_3 als Sinterhilfe.
- [6] a) Modifizierte Belt-Apparatur [6b], BN-Tiegel, 30 min; b) K.-J. Range, R. Leeb, *Z. Naturforsch. B* 30 (1975) 889.
- [7] a) Nach älteren Arbeiten [7b, c] scheint TaBO_4 isotyp zu NbBO_4 zu sein. Genaue Strukturdaten sind bisher jedoch nicht bekannt. Wir sind mit Versuchen zur Einkristallzüchtung von TaBO_4 beschäftigt; b) A. I. Zaslavskij, R. A. Zvinskuk, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 90 (1953) 781; c) M. E. Mrose, W. J. Rose, *Am. Min. Soc. Prog.* 1961, 111A.
- [8] E. M. Levin, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A* 70 (1966) 11.
- [9] K. Robinson, G. V. Gibbs, P. H. Ribbe, *Am. Miner.* 56 (1971) 782.

[10] Kristallstrukturdaten NbBO_4 : Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator, $T = 24^\circ\text{C}$; tetragonal, Raumgruppe $I4_1/amd$, $a = 6.2141(6)$ Å, $c = 5.476(1)$ Å, $V = 211.46$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 5.27$ g cm⁻³, $Z = 4$, $\mu(\text{Mo}_{K\alpha}) = 52$ cm⁻¹, 2308 gemessene Intensitäten, 1980 beobachtet mit $l > 2\sigma(l)$, davon 308 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.028$), ω -2θ-Scan, $\Delta\omega = 0.7 + 0.34 \tan\theta$, $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 1.08$, $-13 \leq h \leq +13$, $0 \leq k \leq 13$, $-11 \leq l \leq +11$. Schweratommethode, anisotrope Verfeinerung aller Atome (Programmsystem SHELLX76): 4 Nb in 4a, 4 B in 4b, 16 O in 16 h mit $x = 0.0712(3)$, $z = 0.1994(4)$, $R = 0.025$, $R_w = 0.021$ (einschließlich unbeobachteter Reflexe), 12 Parameter, $\Delta\rho_{\text{max.}} = 2.0$ e Å⁻³.

[11] J. L. Hoard, J. V. Silverton, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 235.

[12] Einkristalle erhält man bei Verwendung eines Pt-Tiegels und mit etwas H_2O als Mineralsalz.

[13] S. Andersson, *Acta Chem. Scand.* 21 (1967) 1777.

[14] Y. Boulland, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1968, 112.

[15] D. C. Craig, N. C. Stephenson, *J. Solid State Chem.* 3 (1971) 89.

[16] Bezogen auf die Normaldruckphase [13] ist $\Delta V/V_0 = -0.119$.

[17] Kristallstrukturdaten NaNb_3O_8 : Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator, $T = 24^\circ\text{C}$; orthorhombisch, Raumgruppe *Ibam*, $a = 7.3244(4)$, $b = 10.3100(5)$, $c = 7.0426(4)$ Å, $V = 531.82$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 5.37$ g cm⁻³, $Z = 4$, $\mu(\text{Mo}_{K\alpha}) = 62$ cm⁻¹, 2782 gemessene Intensitäten, davon 1010 mit $F > 3\sigma(F)$ unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.019$), ω -2θ-Scan, $\Delta\omega = 0.8 + 0.38 \tan\theta$, $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 1.08$, $0 \leq h \leq +15$, $0 \leq k \leq +22$, $-15 \leq l \leq +15$. Empirische Absorptionskorrektur über Ψ -Scans ausgewählter Reflexe. Schweratommethode, anisotrope Verfeinerung aller Atome (Programmsystem SDP 3.0): 4 Na in 4a, 4 Nb(1) in 4b, 8 Nb(2) in 8j mit $x = 0.25239(4)$, $y = 0.26430(2)$, 8 O(1) in 8j mit $x = 0.9833(3)$, $y = 0.1670(2)$, 8 O(2) in 8j mit $x = 0.1067(3)$, $y = 0.4237(2)$, 16 O(3) in 16k mit $x = 0.1985(2)$, $y = 0.3611(1)$, $z = 0.2996(3)$, 34 Parameter, $R = 0.040$, $R_w = 0.035$, $S = 0.769$.

[18] a) Hinweise dafür finden sich auch in Komplexverbindungen, z.B. $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NOBr})_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, [18b] und $[\text{Nb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_4]_2(\text{O}(\text{HCl}))_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ [18c]; b) W. D. Bonds, R. D. Archer, W. C. Hamilton, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 1764; c) A. R. Davis, F. W. Einstein, *ibid.* 14 (1975) 3030.

[19] Kristallstrukturdaten NaTa_3O_8 : Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator, $T = 24^\circ\text{C}$; orthorhombisch, Raumgruppe *Ibam*, $a = 7.242(2)$, $b = 10.462(3)$, $c = 7.001(3)$ Å, $V = 530.44$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 8.69$ g cm⁻³, $Z = 4$, $\mu(\text{Mo}_{K\alpha}) = 652$ cm⁻¹, 3299 gemessene Intensitäten, davon 894 mit $F > 3\sigma(F)$ unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.037$), ω -2θ-Scan, $\Delta\omega = 0.75 + 0.34 \tan\theta$, $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 1.15$, $0 \leq h \leq +16$, $-24 \leq k \leq +24$, $0 \leq l \leq +16$. Empirische Absorptionskorrektur über Ψ -Scans ausgewählter Reflexe. Schweratommethode, anisotrope Verfeinerung aller Atome (Programmsystem SHELLX76): 4 Na in 4a, 4 Ta(1) in 4b, 8 Ta(2) in 8j mit $x = 0.23846(6)$, $y = 0.26424(4)$, 8 O(1) in 8j mit $x = 0.9902(13)$, $y = 0.1742(7)$, 8 O(2) in 8j mit $x = 0.1183(10)$, $y = 0.4322(7)$, 16 O(3) in 16 k mit $x = 0.1926(8)$, $y = 0.3570(5)$, $z = 0.2971(8)$, 34 Parameter, $R = 0.042$, $R_w = 0.031$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse von NbBO_4 , NaNb_3O_8 und NaTa_3O_8 können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52988, der Autoren und des Zeitschriftenzitals angefordert werden.

Alkin-Koordination an Organorheniumoxide mit Rhenium in hohen Oxidationsstufen**

Von Josef K. Felixberger, Josef G. Kuchler, Eberhardt Herdtweck, Rocco A. Paciello und Wolfgang A. Herrmann*

Professor Heinrich Nöth zum 60. Geburtstag gewidmet

Es war bisher unsicher, ob sehr elektronenarme Übergangsmetalle in Organometalloxiden Alkine komplexieren, zumal neuere MO-theoretische Resultate eher dagegen

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, J. K. Felixberger, J. G. Kuchler, Dr. E. Herdtweck, Dr. R. A. Paciello
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, 55. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Degussa AG, der Merck'schen Gesellschaft für Kunst und Wissenschaft e. V. (Stipendium für J. K. F.) und der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Stipendium für R. A. P.) gefördert. - 54. Mitteilung: J. Kulpe, E. Herdtweck, G. Weichselbaumer, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.