

teln wie  $H_2O_2$  und  $KMnO_4$  in wäßrigem Medium unter ge- ringfügigem Zusatz von Tetrahydrofuran und Schwefelsäure möglich. **5a**, hergestellt in Gegenwart von  $NaClO_4$ , zeigt bei den genannten Oxidationsmitteln dieselben Pulverleitfähigkeitswerte wie elektrochemisch hergestelltes **5a**. Die Einkristallleitfähigkeitswerte in Tabelle 1 zeigen, daß die Radikal-kationensalze der Donorkomponente **4** die höchsten Meßwerte haben.

### Arbeitsvorschriften

**4:** In einem 2 L-Dreihalskolben werden 29 g Natriummethylsulfid in 800 mL Dimethylformamid vorgelegt und 46.6 g 1,3,6,8-Tetrabrompyren [11] portionsweise eingetragen. Nach 15 h bei 100 °C versetzt man mit 800 mL Wasser und filtriert den gelben Niederschlag ab, der mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Man erhält 31.5 g **4** (91%). In  $N,N'$ -Dimethyl-2-imidazolidinon bei Raumtemperatur erhält man **4** mit 98% Ausbeute,  $F_p = 270$  °C. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 1595, 1484, 1440, 1280, 1225, 1096, 1008, 968, 848, 819; befriedige Elementaranalyse (C, H, S); <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz,  $D_2SO_4$ , 20 °C, TMS):  $\delta$  = 2.60 (s, 12H,  $S-CH_3$ ), 6.90 (s, 2H,  $-CH=$ ), 8.36 (s, 4H,  $-HC=CH-$ ).

**5a:** In einer 100 mL-Elektrolysezelle mit zwei Platinblech-Elektroden im Abstand von 1 cm wird eine Lösung von 386 mg (1 mmol) **4** und 1.71 g (5 mmol) Tetrabutylammoniumperchlorat in 100 mL Nitrobenzol bei 80 °C 24 h bei einer Stromstärke von 1.5 mA elektrolysiert, wobei sich eine Zellspannung von 1.6 V einstellt. An der Anode scheiden sich 186 mg bis zu 1 mm lange schwarz glänzende Nadeln von **5a** ab (42.5%, Stromauste 16%).  $F_p = 230$  °C (Zers.). Befriedige Elementaranalyse (C, H, S, Cl); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 1095 ( $ClO_4^-$ ); ESR:  $g = 2.0049$  ( $v_{1/2} = 14.5$  G), 0.004 Spins pro Komplex (Vergleichssubstanz „strong pitch“ der Fa. Bruker). Die Struktur von **5a** ist durch Röntgenstrukturanalyse gesichert [23].

**5d:** Zu einer 120 °C heißen Lösung von 772 mg (2 mmol) **4** in 10 mL 1,2,4-Trichlorbenzol wird eine Lösung von 508 mg (2 mmol) Iod in 10 mL 1,2,4-Trichlorbenzol zugesetzt. Es fallen sofort schwarze Kristalle mit goldenem Glanz aus. Nach Abkühlen der Lösung saugt man ab und wäscht mit Dichlormethan. Man erhält 1.15 g (quant.) **5d**. Befriedige Elementaranalyse (C, H, S, I); IR (KBr): Keine Banden; ESR:  $g = 2.0054$  ( $v_{1/2} = 14$  G), 0.007 Spins pro Komplex (Vergleichssubstanz „strong pitch“ der Fa. Bruker). Eine Röntgenstrukturanalyse von **5d** liegt vor [23].

Eingegangen am 23. August 1990 [Z 4147]

### CAS-Registry-Nummern:

4, 127942-56-7; **5a**, 127942-68-1; **5d**, 127942-79-4; Natriummethylsulfid, 5188-07-8; 1,3,6,8-Tetrabrompyren, 128-63-2; Tetrabutylammoniumperchlorat, 1923-70-2.

- [1] W. E. Hatfield: *Molecular Metals*, Plenum, New York 1979.
- [2] H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga, *Bull. Soc. Chim. Jpn.* 29 (1956) 213.
- [3] H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, K. Nozawa, T. Sugano, M. Kinoshita, S. Sato, K. Oshima, A. Kawamoto, J. Tanaka, *Chem. Lett.* 1988, 55.
- [4] L. R. Melby, H. D. Hartzler, W. A. Sheppard, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 2456; für eine achtstufige Synthese siehe [5].
- [5] K. Lerstrup, I. Johannsen, M. Jorgensen, *Synth. Met.* 27 (1988) B9.
- [6] K. S. Varma, A. Bury, N. J. Harris, A. E. Underhill, *Synthesis* 1987, 837.
- [7] J. Kommandeur, F. R. Hall, *J. Chem. Phys.* 34 (1961) 129.
- [8] R. Lapouyade, J.-P. Morand, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 223.
- [9] T. Nabeshima, S. Iwata, N. Furukawa, K. Morihashi, O. Kikuchi, *Chem. Lett.* 1988, 1325.
- [10] K. Nakasui, M. Sasaki, T. Kotani, I. Murata, T. Enoki, K. Imaeda, H. Inokuchi, A. Kawamoto, J. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6970.
- [11] H. Vollmann, H. Becker, M. Correll, H. Streeck, *Liebigs Ann. Chem.* 531 (1937) 1.
- [12] D. Jérôme, H. J. Schulz, *Adv. Phys.* 31 (1982) 299.
- [13] A. Zweig, A. H. Maurer, B. G. Roberts, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 1322.
- [14] Das polarographische Halbweltenpotential gegen SCE entspricht dem cyclovoltammetrischen Potential  $E_i \pm 0.04$  V. J. Heinze, persönliche Mitteilung 1990.
- [15] Wir danken Prof. J. Heinze, Universität Freiburg, für die cyclovoltammetrische Messung.
- [16] R. J. Warmak, T. A. Callcott, C. R. Watson, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 3336.
- [17] K. Bender, K. Dietz, H. Endres, H. W. Helberg, J. Henning, H. J. Keller, H. W. Schäfer, D. Schweitzer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 107 (1984) 45.
- [18] K. Bender, J. Henning, D. Schweitzer, K. Dietz, H. Endres, H. J. Keller, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 108 (1984) 359.

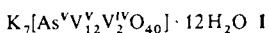
- [19] K. Nakasui, T. Kotzani, I. Murata, A. Kawamoto, J. Tanaka, T. Enoki, K. Imaeda, H. Inokuchi, *Synth. Met.* 19 (1987) 385.
- [20] E. B. Yagubskii, I. F. Schegolev, V. N. Laukhin, P. A. Konovovich, M. V. Kartsovnik, A. V. Zvarykina, L. I. Buravov, *Sov. Phys. JEPT Lett.* 39 (1984) 12; *Chem. Abstr.* 100 (1984) 113 119x.
- [21] E. I. Zhilyaeva, R. N. Lyubovskaya, N. L. Khidekel, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 269 (1983) 121.
- [22] H. Inokuchi, *Angew. Chem. 100* (1988) 1817; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1747. Dieser Komplex hat die Zusammensetzung (BEDT-TTF)<sub>2</sub> $ClO_4 \cdot 0.5Cl_2CHCH_2Cl$ .
- [23] G. Heywang, S. Roth, L. Born, *Synth. Met.*, im Druck.

### [As<sup>V</sup>V<sub>12</sub><sup>V</sup><sub>2</sub><sup>IV</sup>O<sub>40</sub>]<sup>7-</sup>, ein topologisch interessanter, gemischtvalenter Cluster als Modell für Verwitterungsmineralien des Vanadiums\*\*

Von Achim Müller\*, Joachim Döring, M. Ishaque Khan und Volker Wittneben

Die Geochemie des basalophilen Vanadiums, das man in relativ hohen Konzentrationen in biogenen Lagerstätten findet, ist „eigenartig und komplex“<sup>[1a]</sup>, aber auch von erheblicher Bedeutung. Es gibt kaum „wichtige“ Vanadiumsulfid-Mineralien (Patronit  $VS_4$ ), während die Zahl der durch Verwitterung von magmatischen und postmagmatischen Gesteinen entstandenen oxidischen Spezies<sup>[1b,c]</sup> aufgrund der hohen Affinität von Vanadium zu Sauerstoff<sup>[2]</sup> sehr groß ist. Der leichte Wechsel der Oxidationsstufen, der für Vanadium charakteristisch ist (V<sup>V</sup> bis V<sup>III</sup> in wäßriger Lösung, wobei V<sup>V</sup> und V<sup>IV</sup> stabil sind und sich leicht ineinander überführen lassen), hat Konsequenzen für die Katalyse (z. B. „ $V_2O_5$ “-Katalysator für die Schwefelsäure-Produktion<sup>[3]</sup>), die Biochemie (alle genannten Wertigkeitsstufen sind in V-Proteinen gefunden worden<sup>[4]</sup>), aber auch für die Geochemie<sup>[5]</sup> mit ihrer ungewöhnlichen Vielfalt an gemischtvalenten Mineralien (z. B. dem blaugrünen Sherwoodit mit diskrettem Anion<sup>[6]</sup>).

Wir konnten jetzt erstmals einen Cluster synthetisieren, der dem Anion im Sherwoodit ähnlich ist. Durch Reduktion von V<sup>V</sup> mit SCN<sup>-</sup> entsteht in Gegenwart von As<sup>V</sup> in acider wäßriger Lösung blauschwarzes **1**. Verbindung **1** wurde



durch Elementaranalyse (einschließlich manganometrischer Bestimmung des V<sup>IV</sup>-Anteils und Thermogravimetrie (Kristallwasser)), IR-, Raman- (und Prä-Resonanz-Raman-), UV/VIS/NIR- und ESR-Spektroskopie, magnetochemische Messungen (siehe Experimentelles), MO-Berechnungen sowie durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse<sup>[7]</sup> charakterisiert.

Während wir bisher eine eindeutige Präferenz für die Bildung von V<sup>IV</sup>/V<sup>V</sup>-Clustern mit hoher Zahl von V<sup>IV</sup>-Zentren festgestellt haben, gelangten wir nun durch Verwendung des schwachen Reduktionsmittels SCN<sup>-</sup> (2 SCN<sup>-</sup> ⇌ (CNS)<sub>2</sub> + 2e<sup>-</sup>) im sauren Medium zu Spezies mit einer geringeren Anzahl an V<sup>IV</sup>-Zentren.

[\*] Prof. Dr. A. Müller, Dipl.-Chem. J. Döring, Doz. Dr. M. I. Khan, Dipl.-Chem. V. Wittneben  
Fakultät für Chemie der Universität  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I  
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Westfälisch-Lippischen Universitätsgesellschaft gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. K. Wieghardt für magnetische Messungen und Herrn Dr. H. Böge für seine Hilfe bei der Röntgenstrukturanalyse.

Das Cluster-Anion in **1** ist strukturchemisch sehr interessant (Abb. 1): Die  $\{\text{AsV}_{12}\text{O}_{38}\}$ -Basiseinheit mit  $O_h$ -Symmetrie wird aus zwölf über Kanten verknüpften  $\text{VO}_6$ -Oktaedern gebildet, die weiterhin über Flächen mit einem zentralen  $\text{AsO}_6$ -Oktaeder verbunden sind. Zwei zusätzliche, sich gegenüberstehende  $\text{V}=\text{O}$ -Gruppen sind über den Spitzen des  $\text{AsO}_6$ -Oktaeders auf der  $C_4$ -Achse plaziert, wodurch die Symmetrie auf  $D_{4h}$  reduziert wird. Die vier Vanadiumatome

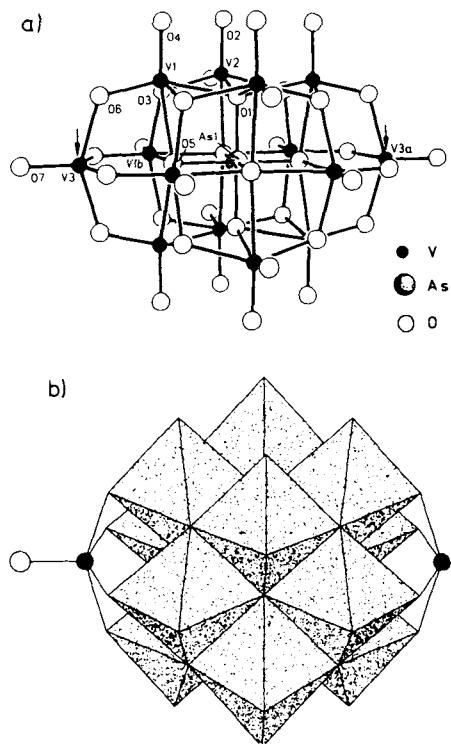


Abb. 1. a) Struktur des Anions  $[\text{AsV}_{12}\text{V}_2\text{O}_{40}]^{n\ominus}$  in Kristallen von **1**. b) Polyederdarstellung der zentralen Kuboktaeder-Einheit mit zwei aufgesetzten V-O-Vektoren. Abstände [pm]: As1-O1 183.9(4), As1-O5 180.4(5), V1-O1 220.2(1), V1-O3 194.7(1), V1-O4 160.6(3), V1-O5 230.9(1), V1-O6 170.4(3), V2-O1 239.2(1), V2-O2 163.1(3), V2-O3 194.5(3), V3-O5 255.7(3) (Sherwoodit: 236(5)), V3-O6 195.9(3), V3-O7 158.1(6), V1-V1b 322.7(1), V1-V2 318.3(1), V1-V3 317.2(1). Die Pfeile kennzeichnen die  $\text{V}^{IV}$ -Zentren.

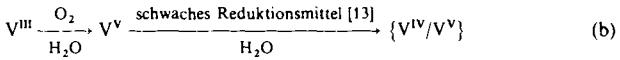
(V2) auf der  $h$ -Spiegelebene haben zwei, die übrigen (V1, V3) nur ein terminales Sauerstoffatom gebunden. Es gibt außerdem  $\mu_2$ -,  $\mu_3$ - und  $\mu_5$ -Sauerstoffatome, wobei die V-O-Abstände verständlicherweise um so größer sind, je höher die Koordinationszahl des Sauerstoffs ist. Das Koordinationspolyeder von V3 lässt sich als quadratische Pyramide beschreiben; der V3-O5-Abstand (255.7(3) pm) ist zu groß, um O5 mit zum Polyeder zu zählen. Die berechneten V-O-Bindungsvalenzsummen<sup>[8]</sup> zeigen, daß sich die zwei mangano-metrisch bestimmten  $\text{V}^{IV}$ -Zentren in diesen beiden Pyramiden befinden. Die Zahl der  $v_s(\text{V}=\text{O}_{term})$ -Banden ( $A_{1g}$ ) im Prä-Resonanz-Raman-Spektrum ist, wie erwartet, identisch mit der Zahl der nichtäquivalenten V-Atome (siehe Experimentelles).

Auch topologisch ist die  $\{\text{V}_{12}\text{O}_{38}\}$ -Einheit in **1** bemerkenswert: Die V-Atome bilden ein Kuboktaeder, d. h. einen der 13 archimedischen Körper. Die ungewöhnliche oktaedrische Umgebung des As-Atoms wird durch das „hohle“  $\{\text{V}_{12}\text{O}_{38}\}$ -Aggregat erzwungen. Die Basis-Spezies  $[(X)\text{V}_{12}\text{O}_{38}]^{n\ominus}$ , die für die Struktur von Metall-Sauerstoff-Clustern grundsätzliche Bedeutung hat, konnte bisher nicht isoliert werden.

Bemerkenswert ist, daß es beim Ersetzen eines „niederwertigen“ Heterometall-Zentrums Z wie  $\text{Al}^{3\oplus}$  oder  $\text{Fe}^{3\oplus}$  (im

Sherwoodit) durch das  $\text{As}^{5\oplus}$ -Zentrum zu einer Verkürzung der beiden Z-O5-Abstände und damit zu einer signifikanten Verlängerung der V3-O5-Abstände kommt (vgl. Legende zu Abb. 1). Die dadurch bewirkte Änderung der Koordinationsverhältnisse führt wahrscheinlich zur überwiegenden Lokalisierung der beiden  $\text{V}^{IV}$ -3d-Elektronen in **1**. Bei Raumtemperatur mißt man einen dem spin-only-Wert entsprechenden Magnetismus (siehe Experimentelles). Da die beiden  $\text{V}^{IV}$ -Zentren 872 pm intramolekular und 813 pm intermolekular von einander entfernt sind, sind detaillierte Aussagen zum Magnetismus erst nach Suszeptibilitätsmessungen bei sehr niedrigen Temperaturen möglich. Eine SCCC-EH-Rechnung<sup>[9]</sup> bestätigt, daß die beiden ungepaarten Elektronen über 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den  $d_{xy}$ -Orbitalen an V3 haben. Die 3d-Funktionen dieser beiden Atome zeigen die durch die übrigen Metallatome nahezu nicht gestörte Aufspaltung, die für isolierte, quadratisch-pyramidal koordinierte Vanadyl-Ionen erwartet wird<sup>[10]</sup>. Auch andere physikalischen Daten (z. B. das Raman-Spektrum mit  $\lambda_e = 647.1 \text{ nm}$ ) sprechen für einen gemischtvalenten Cluster, der nicht zur Klasse III (delokalizierter Elektronengrundzustand; nach Robin und Day<sup>[11]</sup>) gehört.

Das für den Geochemiker wichtige  $E_h$ (Redoxpotential)-pH-Diagramm<sup>[1c, 1d, 12]</sup> verdeutlicht qualitativ die Entstehung der gemischtvalenten Vanadat-Mineralien aus magmatischem und postmagmatischem Primärgestein [Gl. (a) und (b)]. Diese V-Mineralien haben mit Ausnahme von Sherwoodit Raum-Netz-Strukturen.



Wichtig scheint zu sein, daß sich gemischtvalente Polyoxovanadate bilden [vgl. Gl. (a) und (b)] und nicht, wie grundsätzlich möglich, eine Mischung aus  $\text{V}^{IV}$ - und  $\text{V}^{\text{V}}$ -Spezies. Bei Chrom beispielsweise gibt es entweder  $\text{Cr}^{\text{III}}$ - oder  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ -Mineralien; gemischtvalente Mineralien in ähnlicher Breite wie bei Vanadium findet man wohl nur noch bei Eisen<sup>[11]</sup>. Bei der Bildung der Polyoxovanadate spielt die Stabilisierung von  $\text{V}^{IV}$ -Zentren in einer „ $\text{V}^{\text{V}}/\text{O}$ -Matrix“ eine entscheidende Rolle, aber auch Löslichkeitsänderungen bei Redoxprozessen sowie die leichtere Reduzierbarkeit nach einer Kondensation. Für Molybdän, das in vielerlei Hinsicht Vanadium-ähnlichste Element, sind die erwähnten Charakteristika nicht gültig, so daß man neben dem Primär-Mineral  $\text{MoS}_2$  (in präkambrischen Graniten) praktisch nur noch vollständig oxidierte Verwitterungsmineralien findet (Ausnahme: Ilsemannit<sup>[1b]</sup>).

Ein Verständnis der Geochemie und Biogeochemie des Vanadiums ist in vielerlei Hinsicht wichtig: 1. In allen abbauwürdigen Lagerstätten ist die Vanadium-Konzentration äußerst gering. 2. Vanadium ist häufig mit Uran vergesellschaftet (vgl.  $E_h$ -pH-Diagramm für das U/V-Mineraliensystem mit breitem (mittlerem) Existenzbereich für den wirtschaftlich interessanten Carnotit  $\text{K}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{V}_2\text{O}_8)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>[1b]</sup>; extensive Exploration im Rahmen des Colorado-Plateau-Projektes<sup>[1d, 5]</sup>). 3. Bisher ist noch nicht eindeutig geklärt, woher der hohe V-Gehalt in fossilen Brennstoffen in Form von V-O-Porphyrinen<sup>[15]</sup> (im Extremfall bis zu 70 %  $\text{V}_2\text{O}_5$  in Erdölslasche) röhrt<sup>[1e, 14]</sup>, d. h. ob er sowohl biogenen als auch abiogenen Ursprungs ist. Über den möglichen Ursprung und die Bedeutung dieser Geoporphyrine gibt es umfangreiche Literatur<sup>[15]</sup>.

## Experimentelles

Synthese von 1: In einer Lösung aus 1.93 g (14 mmol)  $\text{KVO}_3$ , 0.39 g (1.5 mmol)  $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [16] und 0.97 g (10 mmol) KSCN in 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  wird in einem 100 mL-Erlenmeyer-Kolben unter Röhren bei 90 °C mit 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein pH-Wert von ca. 2.0 eingestellt und 10 min bei dieser Temperatur gerührt (Farbwechsel von orange nach grün-braun). Dann wird unter Röhren mit 10 proz. KOH-Lösung etwa pH 4.6 eingestellt (Farbwechsel nach dunkelgrün) und 16 h (abgedeckt mit einem Uhrglas) auf einer Heizplatte bei 70–75 °C stehengelassen. Die ausgefallenen dunkelblauen Kristalle von 1 werden von der heißen Lösung abfiltriert, mehrmals mit 50proz. wäßrigem Methanol sowie reinem Methanol gewaschen und auf Filterpapier getrocknet. Ausbeute: 1 g.

Charakterisierung von 1: IR (KBr, Hauptabsorptionsbanden):  $\nu [\text{cm}^{-1}] = 3400$  (vs, v(OH)), 1624 (s, δ(HOH)), 1010 (m, v( $\text{V}^{\text{IV}} = \text{O}_{\text{term}}$ )), 965 (vs, v( $\text{V}^{\text{V}} = \text{O}_{\text{term}}$ )), 913 (m, v<sub>s</sub>( $\text{O}_{\text{term}} = \text{V}^{\text{V}} = \text{O}_{\text{term}}$ )), 774 (s, v<sub>s</sub>(V-O-M, M = V, As)), 678 (m), 624 (s), 564 (s). Raman (Festkörper, Hauptabsorptionsbanden der  $\text{A}_{1g}$ -Schwingungen ( $D_{4h}$ )):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1012$  (vw, v( $\text{V}^{\text{IV}} = \text{O}_{\text{term}}$ )), 987 (vw, v( $\text{V}^{\text{V}} = \text{O}_{\text{term}}$ )), 785 (s, v<sub>s</sub>), 748 (m) ( $\lambda_e = 647.1 \text{ nm}$ ); 1012 (s, v( $\text{V}^{\text{IV}} = \text{O}_{\text{term}}$ )), 987 (s, v( $\text{V}^{\text{V}} = \text{O}_{\text{term}}$ )), 943 (s, v<sub>s</sub>( $\text{O}_{\text{term}} = \text{V}^{\text{V}} = > \text{O}_{\text{term}}$ )), 785 (s), 750 (sh) ( $\lambda_e = 488.0 \text{ nm}$ ): Prä-Resonanz-Raman-Effekt, „wirksam“ für  $\text{v}(\text{V} = \text{O}_{\text{term}})$ -Valenzschwingungen, da  $\pi(\text{O}) \rightarrow d(\text{V})$ -Charge-Transfer (CT) involviert. UV/VIS/NIR (KBr, in Transmission): 14.9, 11.8 (sh) kK (1 kK =  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) (Ähnlichkeit mit Spektren von  $\text{V}^{\text{IV}} = \text{O}(\text{d}^1)$ -Komplexen, daher approximative Zuordnung: d → d-Ubergänge im tetragonal-pyramidalen Feld), 30.8 kK ( $\pi(\text{O}) \rightarrow d(\text{V})$ -CT). ESR (Festkörper, X-Band, 9.4351 GHz):  $g = 1.98$  (breites Signal mit angedeuteter Strukturierung durch Hyperfeinwechselwirkung ( $^{51}\text{V}$ :  $I = 7/2$ ) bei 10 K). Magnetismus:  $\mu_{\text{eff}} = 1.77 \mu_B$  (pro  $\text{V}^{\text{IV}}$ -Zentrum, bei Raumtemperatur). Das Curie-Weiss-Gesetz ist zwischen Raumtemperatur und 80 K nur näherungsweise erfüllt.

Eingegangen am 29. August 1990 [Z 4160]

### CAS-Registry-Nummern:

1, 131656-27-4; 1 ·  $\text{H}_2\text{O}$ , 131656-28-5;  $\text{KVO}_3$ , 13769-43-2;  $\text{As}_2\text{O}_5$ , 1303-28-2; KSCN, 333-20-0.

- [1] a) W. E. Petrascheck, W. Pohl: *Lagerstättenlehre*, Schweizerbart'sche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1982; b) H. J. Rösl: *Lehrbuch der Mineralogie*, 2. Aufl., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1981;
- c) H. T. Evans, Jr., S. Landgren in K. H. Wedepohl (Hrsg.): „Vanadium“, *Handbook of Geochemistry, Vol. II/2*, Springer, Berlin 1978, Kap. 23; d) K. B. Krauskopf: *Introduction to Geochemistry*, 2. Aufl., McGraw-Hill, New York 1979; e) B. Mason, C. B. Moore: *Grundzüge der Geochemie*, F. Enke, Stuttgart 1985.
- [2] A. Müller, E. Krückmeyer, M. Penk, H.-J. Walberg, H. Bögge, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1060; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1045.
- [3] E. Bartholomé, E. Biekert, H. Hellmann, H. Ley, W. M. Weigert, E. Weise (Hrsg.): *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie Bd. 13*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1977, S. 530 ff.
- [4] N. D. Chasteen, *Struct. Bonding (Berlin)* 53 (1983) 105; K. Kustin, G. C. McLeod, T. R. Gilbert, LeB. R. Briggs, 4th, *ibid.* 53 (1983) 139.
- [5] In primären magmatischen Gesteinen (z. B. Magnetit) kommen praktisch keine reinen Vanadium-Mineralien vor, sondern nur Verbindungen, in denen  $\text{Fe}^{III}$  isomorph durch  $\text{V}^{IV}$  ersetzt ist. Durch Verwitterungsprozesse (auch von postmagmatischen Gesteinen wie Montroseit) entstand eine ungewöhnlich große Anzahl von Vanadat-Mineralien, so z. B. die Decavanadate in den Mineralien Pascoit, Hummiter und Huemulit, aber auch der gelbe, Uran-haltige Carnotit [1d] sowie diverse gemischvalente Spezies ( $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{V}}$ )[1b,c]. Alle V-Mineralien sind in einer neueren Arbeit mit zahlreichen Abbildungen, darunter auch von Sherwoodit, zusammengestellt: H. T. Evans, Jr., J. S. White, Jr.: „The Colorful Vanadium Minerals“, *Mineral. Rec.* 18 (1987) 333.
- [6] Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von Sherwoodit ( $R = 0.22$ , vgl. H. T. Evans, Jr., J. A. Konnert, *Am. Mineral.* 63 (1978) 863) lassen sich am besten mit der Formel  $\text{Ca}_{4.5}[\text{AlV}_{14}\text{O}_{40}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$  vereinbaren, wobei Al durch Fe und Ca durch Mg in den Mineralien offenbar diadoch ersetzbar sind[1b]. Die Struktur des Anions ist mit der des Anions in 1 zu vergleichen; im Mineral liegt es ebenfalls reduziert vor. Eine verwandte Spezies mit geringerer Zahl von V-Atomen und ausschließlich Oxidationsstufe V ist  $\text{K}_7[\text{MnV}_{13}\text{O}_{38}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates (Inorg. Chem. Concepts 8)*, Springer, Berlin 1983; M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* 103 (1991) 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 34).
- [7]  $14/mmm$ ;  $a = 1135.7(2)$ ,  $b = 2002.8(5) \text{ pm}$ ,  $V = 2583.2 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ;  $\mu = 3.64 \text{ mm}^{-1}$ ,  $Z = 2$ ,  $R = 0.040$  für 791 unabhängige Reflexe ( $F_0 > 3.92\sigma(F_0)$ ). Siemens-R3m/V-Diffraktometer,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator). Das aus Einkristalldaten berechnete Pulverdiffraktogramm stimmt mit dem gemessenen überein (intensivste Bragg-Reflexe:  $d = 994, 804, 313, 284, 226 \text{ pm}$ ; Phillips-PW1050/70-Diffraktometer,  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung). Die Reflexprofile in der Röntgenstrukturanalyse weisen eine schwache Asymmetrie auf, so daß ein Zwillingswachstum nicht ausgeschlossen werden kann. Die Kalium-Ionen erscheinen stark fehlgeordnet, lang belichtete (> 3 Tage) Bürger-Präzessions-Aufnahmen gaben jedoch keine Hinweise auf eine „auflösbare Verzwilligung“ oder das Vorliegen

einer Überstruktur. Der  $R$ -Wert von 0.04 weist zudem darauf hin, daß die Anionen-Struktur, die gitterbestimmend ist, richtig gefunden wurde. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54906, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [8] Die Bindungsvalenzsummen betragen für die  $\text{V}^{\text{V}}$ -Zentren nach  $\sum_i (d(\text{V}-\text{O}_i)/179.1 \text{ pm})^{-5.1} 4.98$  (V2) und  $4.91$  (V1) sowie für die  $\text{V}^{\text{IV}}$ -Zentren nach  $\sum_i (d(\text{V}-\text{O}_i)/177.0 \text{ pm})^{-5.2} 4.02$  (V3) (nach I. D. Brown, K. K. Wu, *Acta Crystallogr. Sect. B32* (1976) 1957). Die „primäre“  $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{V}}$ -Unterscheidung basiert auf der gemittelten Summierung  $\sum_i (d(\text{V}-\text{O}_i)/178.0 \text{ pm})^{-5.15}$ .
- [9] Für Details der Rechenmethode siehe R. Jostes, A. Müller, *THEOCHEM 104* (1988) 211; die Atome V3 und V3a liegen auf der  $z$ -Achse.
- [10] C. J. Ballhausen, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* 1 (1962) 111.
- [11] D. B. Brown (Hrsg.): *Mixed-Valence Compounds. Theory and Applications in Chemistry, Physics, Geology and Biology*, Reidel, Dordrecht 1980.
- [12] Dieses Diagramm entspricht dem Pourbaix-Diagramm (D. F. Shriver, P. W. Atkins, G. H. Langford: *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford 1990).
- [13] Vgl. hierzu Vorkommen organischen Materials in V-haltigen Sedimenten [1d, 1e].
- [14] Folgen sind  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Emissionen (Toxizität!) und die Vergiftung von Katalysatoren, wie sie z. B. für Entschwefelungsprozesse genutzt werden (Ersatz Co/Ni durch V).
- [15] R. H. Filby, J. F. Braithwaite (Hrsg.): *Metal Complexes in Fossil Fuels (Geochemistry, Characterization and Processing)* (ACS Symp. Ser. 344 (1987)); E. W. Baker, S. E. Palmer: *Geochemistry of Porphyrins* in D. Dolphin (Hrsg.): *The Porphyrins, Structure and Synthesis, Part A*, Academic Press, New York 1978.
- [16] R. Steudel, P. W. Schenk in G. Brauer (Hrsg.): „Arsen, Antimon, Wismut“, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Band 1*, 3. Aufl., F. Enke, Stuttgart 1975, S. 581.

## Funktionelle Modelle von Ni,Fe-Hydrogenasen: Ein Nickelkomplex mit einer N,O,S-Koordination \*\*

Von Marc Zimmer\*, Gayle Schulte, Xiao-Liang Luo und Robert H. Crabtree\*

Hydrogenasen, die sowohl Nickel als auch Eisen enthalten<sup>[1]</sup>, katalysieren den  $\text{H}_2/\text{D}$ -Austausch<sup>[2]</sup>, was ihrer physiologischen Rolle, der Aktivierung von molekularem Wasserstoff, entspricht<sup>[1]</sup>. Es gibt Hinweise darauf, daß Nickel das  $\text{H}_2$ -Bindungszentrum ist<sup>[2c]</sup>. Bei  $^{61}\text{Ni}$ ,Fe-Hydrogenasen beobachtet man ESR-Signale, die eine Kopplung mit  $^{61}\text{Ni}$  ( $I = 3/2$ ) zeigen<sup>[2a, c]</sup>; ob diese von einer Wechselwirkung mit Nickel(I) oder Nickel(III) herrühren, ist jedoch in einigen Fällen umstritten<sup>[2c–e]</sup>. Bei Kontakt mit Sauerstoff werden die Enzyme deaktiviert; reduktiv können sie jedoch wieder zur aktiven Form regeneriert werden<sup>[2c]</sup>. Man weiß nur wenig über die Ligandenumgebung des Nickels: EXAFS-Daten lassen auf drei<sup>[3]</sup> bis vier<sup>[4]</sup> koordinierte Schwefelatome schließen, während ESR-Daten nur auf eines hinweisen<sup>[5]</sup>. Man kennt nur sehr wenige echte  $\text{Ni}^I$ - oder  $\text{Ni}^{III}$ -Verbindungen mit S-Donor-Liganden<sup>[6, 7]</sup>; viele „ $\text{Ni}^{III}$ “-Komplexe enthalten metallstabilisierte, radikalische Ligandsysteme<sup>[8, 9]</sup>, bilden Dimere<sup>[10, 11]</sup> oder zersetzen sich zu Disulfiden<sup>[12, 13]</sup>. Vor kurzem wurden einige interessante  $\text{Ni}^{III}$ -Thiolate isoliert<sup>[14]</sup>. Wir berichten hier über einen  $\text{Ni}^{II}$ -Komplex mit N,O,S-Donorliganden, der im Festzustand oktaedrisch, in Lösung jedoch quadratisch-planar ist, zu einer luftstabilen

[\*] Prof. Dr. R. H. Crabtree, G. Schulte, X.-L. Luo  
Yale Chemistry Department  
225 Prospect Street, New Haven, CT 06511 (USA)  
Prof. M. Zimmer  
Chemistry Department, Connecticut College  
New London, CT 06320 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom National Institute of Health gefördert. Wir danken Prof. G. W. Brudvig für Diskussionen, C. A. Buser und Dr. J. Bocarsly für die Aufnahme von ESR-Spektren.