

teln wie H_2O_2 und KMnO_4 in wäßrigem Medium unter geringfügigem 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 Einkristalleitfähigkeitswerte in Tabelle 1 zeigen, daß die Radikalkationensalze 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, $\text{Fp} = 270$ °C. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1595, 1484, 1440, 1280, 1225, 1096, 1008, 968, 848, 819; befriedigende Elementaranalyse (C, H, S); $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, D_2SO_4 , 20 °C, TMS): $\delta = 2.60$ (s, 12H, S- CH_3), 6.90 (s, 2H, $-\text{CH}=\text{}$), 8.36 (s, 4H, $-\text{HC}=\text{CH}-$).

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%, Stromausbeute 16%). $\text{Fp} = 230$ °C (Zers.). Befriedigende Elementaranalyse (C, H, S, Cl); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1095 (ClO_4^-); ESR: $g = 2.0049$ ($\nu_{1/2} = 14.5$ 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**. Befriedigende Elementaranalyse (C, H, S, I); IR (KBr): Keine Banden; ESR: $g = 2.0054$ ($\nu_{1/2} = 14$ 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 achsstufige 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. Nakasuiji, 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 Halbwellenpotential gegen SCE entspricht dem cyclovoltammetrischen Potential $E_1 \pm 0.04$ V. J. Heinze, persönliche Mitteilung 1990.
- [15] Wir danken Prof. J. Heinze, Universität Freiburg, für die cyclovoltammetrische Messung.
- [16] R. J. Warrak, T. A. Callcott, C. R. Watson, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 3336.
- [17] K. Bender, K. Dietz, H. Endres, H. W. Helberg, I. Henning, H. J. Keller, H. W. Schäfer, D. Schweitzer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 107 (1984) 45.
- [18] K. Bender, I. Henning, D. Schweitzer, K. Dietz, H. Endres, H. J. Keller, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 108 (1984) 359.

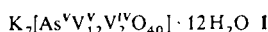
- [19] K. Nakasuiji, T. Kotzani, I. Murata, A. Kawamoto, J. Tanaka, T. Enoki, K. Imaeda, H. Inokuchi, *Synth. Met.* 19 (1987) 385.
- [20] E. B. Yagubskii, I. F. Schegolev, V. N. Laukhin, P. A. Kononovich, M. V. Kartsovnik, A. V. Zvarykina, L. I. Buravov, *Sov. Phys. JEPT Lett.* 39 (1984) 12; *Chem. Abstr.* 100 (1984) 113 119x.
- [21] E. I. Zhilyaeva, R. N. Lyubovskaya, N. L. Khidkeel, *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 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{ClO}_4 \cdot 0.5\text{Cl}_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$.
- [23] G. Heywang, S. Roth, L. Born, *Synth. Met.*, im Druck.

$[\text{As}^{\text{V}}\text{V}_{12}^{\text{V}}\text{V}_2^{\text{IV}}\text{O}_{40}]^{7\ominus}$, ein topologisch interessanter, gemischtvalenter Cluster als Modell für Verwitterungsminerale des Vanadiums**

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

Die Geochemie des basaltophilen Vanadiums, das man in relativ hohen Konzentrationen in biogenen Lagerstätten findet, ist „eigenartig und komplex“^[1a], 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^[1b,c] aufgrund der hohen Affinität von Vanadium zu Sauerstoff^[2] sehr groß ist. Der leichte Wechsel der Oxidationsstufen, der für Vanadium charakteristisch ist (V^{V} bis V^{III} in wäßriger Lösung, wobei V^{V} und V^{IV} stabil sind und sich leicht ineinander überführen lassen), hat Konsequenzen für die Katalyse (z. B. „ V_2O_5 “-Katalysator für die Schwefelsäure-Produktion^[3]), die Biochemie (alle genannten Wertigkeitsstufen sind in V-Proteinen gefunden worden^[4]), aber auch für die Geochemie^[5] mit ihrer ungewöhnlichen Vielfalt an gemischtvalenten Mineralien (z. B. dem blaugrünen Sherwoodit mit diskretem Anion^[6]).

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



durch Elementaranalyse (einschließlich manganometrischer Bestimmung des V^{IV} -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^[7] charakterisiert.

Während wir bisher eine eindeutige Präferenz für die Bildung von $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{V}}$ -Clustern mit hoher Zahl von V^{IV} -Zentren festgestellt haben, gelangten wir nun durch Verwendung des schwachen Reduktionsmittels SCN^- ($2\text{SCN}^- \rightleftharpoons (\text{CNS})_2 + 2e^-$) im sauren Medium zu Spezies mit einer geringeren Anzahl an V^{IV} -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, W-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 strukturellchemisch sehr interessant (Abb. 1): Die $\{\text{AsV}_{12}\text{O}_{38}\}$ -Basisseinheit mit O_h -Symmetrie wird aus zwölf über Kanten verknüpften VO_6 -Oktaedern gebildet, die weiterhin über Flächen mit einem zentralen AsO_6 -Oktaeder verbunden sind. Zwei zusätzliche, sich gegenüberstehende $\text{V}=\text{O}$ -Gruppen sind über den Spitzen des AsO_6 -Oktaeders auf der C_4 -Achse platziert, wodurch die Symmetrie auf D_{4h} reduziert wird. Die vier Vanadiumatome

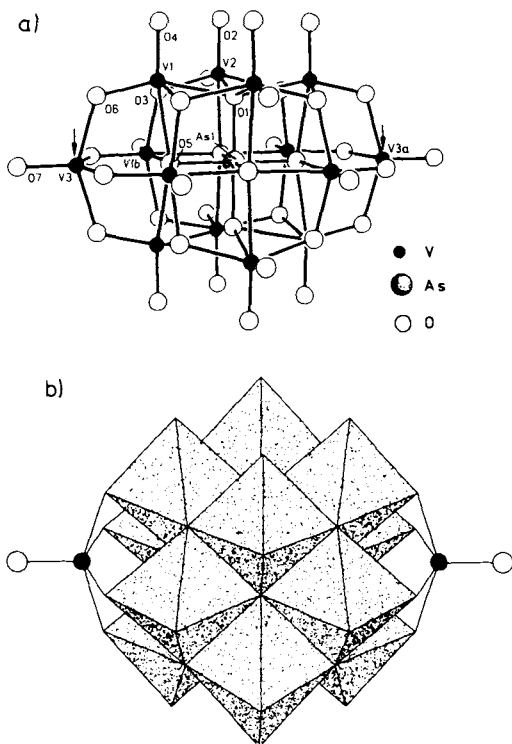


Abb. 1. a) Struktur des Anions $[\text{AsV}_{12}\text{V}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$ in Kristallen von **1**. b) Polyederdarstellung der zentralen Kuboktaeder-Einheit mit zwei aufgesetzten V-O-Vektoren. Abstände [pm]: As1-O1 183.9(4), As1-O5 180.4(5), V1-O1 220.2(1), V1-O3 194.7(1), V1-O4 160.6(3), V1-O5 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 V^{IV} -Zentren.

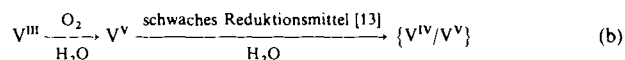
(V2) auf der h -Spiegelebene haben zwei, die übrigen (V1, V3) nur ein terminales Sauerstoffatom gebunden. Es gibt außerdem μ_2 -, μ_3 - und μ_5 -Sauerstoffatome, wobei die V-O-Abstände verständlicherweise um so größer sind, je höher die Koordinationszahl des Sauerstoffs ist. Das Koordinationspolyeder 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^[8] zeigen, daß sich die zwei manganometrisch bestimmten V^{IV} -Zentren in diesen beiden Pyramiden befinden. Die Zahl der $\nu_s(\text{V}=\text{O}_{\text{term}})$ -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 erzwingen. Die Basis-Spezies $[(\text{X})\text{V}_{12}\text{O}_{38}]^{n+}$, 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 Al^{3+} oder Fe^{3+} (im

Sherwoodit) durch das As^{5+} -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 V^{IV} -3d-Elektronen in **1**. Bei Raumtemperatur mißt man einen dem spin-only-Wert entsprechenden Magnetismus (siehe Experimentelles). Da die beiden 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^[9] 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^[10]. Auch andere physikalischen Daten (z. B. das Raman-Spektrum mit $\lambda_e = 647.1$ nm) sprechen für einen gemischtvalenten Cluster, der nicht zur Klasse III (delokalisierten Elektronengrundzustand; nach Robin und Day^[11]) gehört.

Das für den Geochemiker wichtige E_h (Redoxpotential)-pH-Diagramm^[1c, 1d, 12] 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 V^{IV} - und V^{V} -Spezies. Bei Chrom beispielsweise gibt es entweder Cr^{III} - oder Cr^{VI} -Mineralien; gemischtvalente Mineralien in ähnlicher Breite wie bei Vanadium findet man wohl nur noch bei Eisen^[11]. Bei der Bildung der Polyoxovanadate spielt die Stabilisierung von V^{IV} -Zentren in einer „V/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 MoS_2 (in präkambrischen Graniten) praktisch nur noch vollständig oxidierte Verwitterungsmineralien findet (Ausnahme: Ilsemanit^[1 b)]).

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 $\text{K}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{V}_2\text{O}_8)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^[1 b)], extensive Exploration im Rahmen des Colorado-Plateau-Projektes^[1 d, 5)]. 3. Bisher ist noch nicht eindeutig geklärt, woher der hohe V-Gehalt in fossilen Brennstoffen in Form von V-O-Porphyrinen^[1 5)] (im Extremfall bis zu 70% V_2O_5 in Erdölalassen) rührt^[1 c, 1 4)], d. h. ob er sowohl biogenen als auch abiogenen Ursprungs ist. Über den möglichen Ursprung und die Bedeutung dieser Geoporphyrine gibt es umfangreiche Literatur^[1 5)].

Experimentelles

Synthese von 1: In einer Lösung aus 1.93 g (14 mmol) KVO_3 , 0.39 g (1.5 mmol) $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 5/3\text{H}_2\text{O}$ [16] und 0.97 g (10 mmol) KSCN in 50 ml H_2O wird in einem 100 mL-Erlenmeyer-Kolben unter Rühren bei 90 °C mit 0.5 M H_2SO_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 Rühren 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): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3400$ (vs, $\nu(\text{OH})$), 1624 (s, $\delta(\text{HOH})$), 1010 (m, $\nu(\text{V}^{\text{IV}}=\text{O}_{\text{term}})$), 965 (vs, $\nu(\text{V}^{\text{V}}=\text{O}_{\text{term}})$), 913 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{O}_{\text{term}}=\text{V}^{\text{V}}=\text{O}_{\text{term}})$), 774 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{V}-\text{O}-\text{M}, \text{M}=\text{V}, \text{As})$), 678 (m), 624 (s), 564 (s). Raman (Festkörper, Hauptabsorptionsbanden der A_g -Schwingungen (D_{4h})): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1012$ (vw, $\nu(\text{V}^{\text{IV}}=\text{O}_{\text{term}})$), 987 (vw, $\nu(\text{V}^{\text{V}}=\text{O}_{\text{term}})$), 785 (s, ν_s), 748 (m) ($\lambda_c = 647.1 \text{ nm}$); 1012 (s, $\nu(\text{V}^{\text{IV}}=\text{O}_{\text{term}})$), 987 (s, $\nu(\text{V}^{\text{V}}=\text{O}_{\text{term}})$), 943 (s, $\nu_s(\text{O}_{\text{term}}=\text{V}^{\text{V}}=\text{O}_{\text{term}})$), 785 (s), 750 (sh) ($\lambda_c = 488.0 \text{ nm}$); Prä-Resonanz-Raman-Effekt, „wirksam“ für $\nu(\text{V}=\text{O}_{\text{term}})$ -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 ($1 \text{ kK} = 10^3 \text{ cm}^{-1}$) (Ähnlichkeit mit Spektren von $\text{V}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{d}^1)$ -Komplexen, daher approximative Zuordnung: $d \rightarrow d$ -Übergänge 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 V^{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 · H_2O , 131656-28-5; KVO_3 , 13769-43-2; As_2O_3 , 1303-28-2; KSCN, 333-20-0.

- [1] a) W. E. Petrascheck, W. Pohl: *Lagerstättenlehre*, Schweizerbart'sche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1982; b) H. J. Rösler: *Lehrbuch der Mineralogie*, 2. Aufl., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1981; c) H. T. Evans, Jr., S. Landergrén 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. Krickemeyer, 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 Enzyklopädie 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 Fe^{III} isomorph durch V^{III} 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, Hummerit 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. Konner, *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 diadach 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 $\text{K}_4[\text{MnV}_{13}\text{O}_{38}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (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] $I4/mmm$; $a = 1135.7(2)$, $b = 2002.8(5) \text{ pm}$, $V = 2583.2 \times 10^6 \text{ pm}^3$; $\mu = 3.64 \text{ mm}^{-1}$, $Z = 2$, $R = 0.040$ für 791 unabhängige Reflexe ($F_0 > 3.92\sigma(F_0)$), Siemens-R3m/V-Diffraktometer, MoK_α -Strahlung (Graphitmonochromator). Das aus Einkristalldaten berechnete Pulverdiffraktogramm stimmt mit dem gemessenen überein (intensivste Bragg-Reflexe: $d = 994$, 804, 313, 284, 226 pm; Phillips-PW1050/70-Diffraktometer, CuK_α -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 Bindungswertsummen betragen für die V^{V} -Zentren nach $\sum (d(\text{V}-\text{O})/179.1 \text{ pm})^{-5.1} 4.98$ (V2) und 4.91 (V1) sowie für die V^{IV} -Zentren nach $\sum (d(\text{V}-\text{O})/177.0 \text{ pm})^{-5.2} 4.02$ (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 $\sum (d(\text{V}-\text{O})/178.0 \text{ pm})^{-5.15}$.
- [9] Für Details der Rechenmethode siehe R. Jostes, A. Müller, *THEOCHEM* 164 (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 V_2O_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. Brauthaver (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^[1], katalysieren den H_2/D -Austausch^[2], was ihrer physiologischen Rolle, der Aktivierung von molekularem Wasserstoff, entspricht^[1]. Es gibt Hinweise darauf, daß Nickel das H_2 -Bindungszentrum ist^[2c]. Bei ^{61}Ni , Fe-Hydrogenasen beobachtet man ESR-Signale, die eine Kopplung mit ^{61}Ni ($I = 3/2$) zeigen^[2a, c]; ob diese von einer Wechselwirkung mit Nickel(I) oder Nickel(III) herrühren, ist jedoch in einigen Fällen umstritten^[2c-e]. Bei Kontakt mit Sauerstoff werden die Enzyme deaktiviert; reduktiv können sie jedoch wieder zur aktiven Form regeneriert werden^[2e]. Man weiß nur wenig über die Ligandenumgebung des Nickels: EXAFS-Daten lassen auf drei^[3] bis vier^[4] koordinierte Schwefelatome schließen, während ESR-Daten nur auf eines hinweisen^[5]. Man kennt nur sehr wenige echte Ni^{I} - oder Ni^{III} -Verbindungen mit S-Donor-Liganden^[6, 7]; viele „ Ni^{III} “-Komplexe enthalten metallstabilisierte, radikalische Ligandensysteme^[8, 9], bilden Dimere^[10, 11] oder zersetzen sich zu Disulfiden^[12, 13]. Vor kurzem wurden einige interessante Ni^{III} -Thiolate isoliert^[14]. Wir berichten hier über einen 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.