

Bei der neuen Verbindung handelt es sich um eine tiefrote kristalline, in organischen Lösungsmitteln lösliche, leicht sublimierbare ($40^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr) Substanz. Bei der Reaktion von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit CF_3SSCH_3 wird (1) neben geringen Mengen $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{SCH}_3]_2$ erhalten. Da das Brücken-S-Atom nur durch Zerfall der Ausgangsverbindungen CF_3SX verfügbar wird, lag es nahe zu versuchen, die Ausbeute durch Zusatz von elementarem Schwefel zu erhöhen. Dieser Versuch blieb, ebenso wie der Zusatz von Katalysatoren (AlCl_3 , Sb_2S_5) und die Verwendung verschiedener Lösungsmittel, ohne Erfolg. Auch der Einbau von S-Atomen in die Fe-Fe-Bindung des $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{SCH}_3]_2$ gelang bisher nicht.

Zusammensetzung und Molekülgröße der neuen Verbindung werden durch das Massenspektrum⁹ bestätigt ($M = 481, 771$; ber. für $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_3(\text{CF}_3)_2$: $M = 481, 773$). Bei einer Ionisierungsspannung von 70 eV erfolgt zunächst stufenweise Abspaltung von CO unter Bildung der Ionen $[\text{Fe}_2(\text{CO})_{6-n}\text{S}_3(\text{CF}_3)_2]^{\oplus}$ ($n = 1-6$). Dem Peak höchster Intensität entspricht das Ion $[\text{Fe}_2(\text{SCF}_3)\text{F}]^{\oplus}$, das nur durch Übertragung eines F-Atoms zum Eisen unter Eliminierung von CSF_2 entstanden sein kann.

Das IR-Spektrum im CO-Valenzbereich (2090 s, 2066 s, 2026 s, 2019 s) hat große Ähnlichkeit mit dem

des Dimeren $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{SCH}_3]_2$, nur sind die Absorptionen wegen der größeren π -Akzeptorstärke der CF_3S -Brücken um etwa 20 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben.

Die Reaktionen des Mangancarbonyls mit Verbindungen des Typs CF_3SX [$\text{X} = \text{SCF}_3, \text{SCH}_3, \text{Cl}, \text{SC}_6\text{H}_5$] liefern als flüchtiges Hauptprodukt den schon auf anderem Wege¹ synthetisierten Zweikernkomplex $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SCF}_3)_2$ mit zwei SCF_3 -Brücken. Daneben wird bei $\text{X} = \text{SCH}_3$ in etwa gleicher Menge der entsprechende Zweikernkomplex $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SCF}_3)\text{SCH}_3$ mit einer SCF_3 - und einer SCH_3 -Brücke sowie ein gelbes nicht flüchtiges Produkt erhalten, bei dem es sich nach vorläufigen Untersuchungen um das von ABEL et al.¹⁰ beschriebene $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{SCH}_3]_n$ handelt. Die Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit CF_3SCl liefert außer $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{SCF}_3]_2$ noch CF_3SSCF_3 und MnCl_2 , Produkte, die für eine Nebenreaktion in der von LINDNER² diskutierten Weise sprechen. Die Kompliziertheit der Umsetzungen wird durch die Reaktion des $\text{CF}_3\text{SSC}_6\text{H}_5$ erneut bestätigt. Hier konnte neben $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{SCF}_3]_2$ kein Derivat isoliert werden, das den $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ -Rest enthält. Statt dessen wurden Diphenyl und MnS erhalten.

Untersuchungen zur Aufklärung des komplizierten Reaktionsablaufs sind im Gang.

⁸ R. B. KING, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2460 [1962].

⁹ Für die Aufnahme des Massenspektrums (Varian MAT, SM 1) danken wir Herrn Dr. H. SCHEER.

¹⁰ E. W. ABEL u. B. C. CROSSE, J. chem. Soc. [London] (A) **1966**, 1141.

Über die Anordnung der Lithiumatome in den Lithiumhexaoxometallaten

J. HAUCK

Institut für anorganische Chemie der Universität
Frankfurt am Main

(Z. Naturforschg. **24 b**, 1347—1349 [1969]; eingeg. am 11. August 1969)

Im Zusammenhang mit der Strukturaufklärung der Lithiumhexaoxometallate¹ war es interessant zu untersuchen, inwieweit auf Grund struktursystematischer Betrachtungen die Anordnung der röntgenografisch schwer lokalisierbaren Lithiumatome bestätigt werden kann. Für diese Untersuchungen schienen die strukturellen Beziehungen von GORTER² sowie die zweite PAULINGSCHE Regel³ geeignet.

Für die häufig auftretenden dichtesten Sauerstoffpackungen bei ternären Oxiden mit Kationenradien zwischen 0,4 und 1,0 Å betrachtet GORTER die Anordnung der Kationen in der Umgebung eines Sauerstoffatoms. Da in sämtlichen Lithiumhexaoxometallaten nahezu dichteste Sauerstoffpackungen gefunden wurden¹ und die Kationenradien in dem angegebenen Bereich liegen, war es naheliegend, die Überlegung von GORTER hierauf anzuwenden.

Zwischen zwei Sauerstoffschichten mit n Sauerstoffatomen pro Schicht befinden sich n Oktaeder- und $2n$ Tetraederlücken, die von Kationen besetzt werden können. Da jede Oktaederlücke anteilig zu sechs Sauerstoffatomen und jede Tetraederlücke zu vier Sauerstoffatomen gehört, ist bei o Oktaeder- und t Tetraederlücken die allgemeine Formel der Zusammensetzung $\text{A}_{t/4}\text{B}_{o/6}\text{O}$. Entsprechend der zweiten PAULINGSCHE Regel soll die Summe der elektrostatischen Valenzen für Sauerstoff zwei ergeben, so daß für z -wertige Atome folgende Beziehung gilt:

$$\frac{z \cdot t}{4} + \frac{z \cdot o}{6} = 2.$$

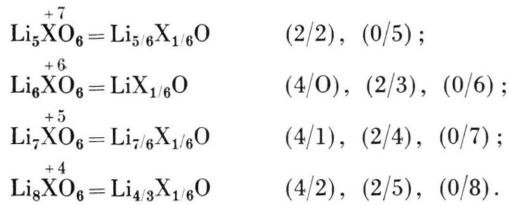
Die auf Grund der Symmetrie der Lithiumhexaoxometallat-Strukturen die Umgebung aller Sauerstoffatome gleich sein sollte (bis auf Li_6WO_6 und $\beta\text{-Li}_6\text{ReO}_6$), und damit eine GORTERSCHE Darstellung für jede Struktur ausreicht, muß die oben angeführte Gleichung exakt erfüllt sein (ohne die zulässige Abweichung von ca. $1/6$). Geht man von der röntgenografisch gut belegbaren Feststellung aus, daß die Schwermetallatome jeweils Oktaederlücken besetzen, so erhält man bei Variation von t und o folgende mögliche ganzzahlige

¹ J. HAUCK, Z. Naturforschg. **24 b**, 1067 [1969].

² E. W. GORTER, Proc. Intern. Congr. Pure and appl. Chem. **17**, Congr. 1, 303 [1959].

³ L. PAULING, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1964, S. 506.

Wertepaare (t/o):



Als nächstes seien nun die Anordnungen der Kationen nach der Aufstellung von GORTER betrachtet, um zu sehen, welche Kombinationen möglich sind. In Abb. 1 werden die einem Sauerstoffatom benachbarten Oktaeder- und Tetraederlücken als Ecken regelmäßiger Körper (bei idealer Anordnung) angegeben, und zwar in Richtung der Stapelfolge, so daß die Anordnung der oberen Tetraeder- und Oktaederplätze gleich ist, während die unteren Hälften durch Drehung um 180° ineinander überführt werden können. Die sechs möglichen Oktaederplätze werden mit Zahlen, die acht Tetraederplätze mit Buchstaben bezeichnet. Die im folgenden angegebenen Abstände wurden für eine „ideale“ Anordnung berechnet, indem der experimentell festgestellte minimale Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand von $2,9 \text{ \AA}^1$ zugrunde gelegt wurde.

Für die Lithiumhexaoxometallate sollen die Oktaederplätze 1 jeweils von einem Schwermetallatom besetzt werden. Somit können noch 5 Oktaederplätze und 8 Tetraederplätze mit Lithiumatomen besetzt werden. Da die Lithiumatome einen Oktaederradius von $0,68$ und einen Tetraederradius von ca. $0,5 \text{ \AA}$ haben, dürfte in der hexagonal dichtesten Packung eine Besetzung

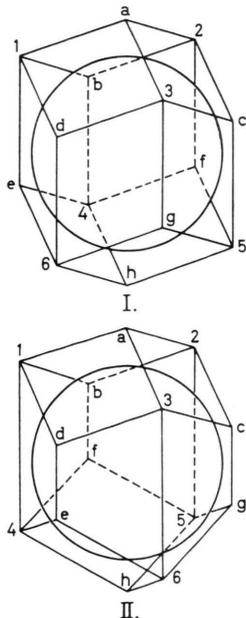


Abb. 1. Anordnung der Tetraeder- (Buchstaben) und Oktaederlücken (Zahlen) in der unmittelbaren Umgebung eines Sauerstoffatoms der kubisch (I.) bzw. hexagonal (II.) dichtesten Sauerstoffpackung.

der benachbarten Tetraederplätze $d-e$, $b-f$ oder $c-g$ ($d=1,18 \text{ \AA}$) unmöglich sein (vgl. l. c.²). Benachbarte Oktaeder- und Tetraederplätze, z. B. $1-a$ oder $2-c$ etc., ($d=1,78 \text{ \AA}$) sind in dichtesten Packungen wahrscheinlich nur bei einer Aufweitung des Gitters möglich. Die Besetzung der Tetraederplätze a und h sollte möglich sein, wenn die benachbarten Tetraederplätze b, c und d bzw. e, f und g besetzt sind (vgl. Li_2O -Struktur), hingegen sind die Plätze a und h in der kubisch dichtesten Packung ungünstig, wenn außerdem Oktaederplätze besetzt werden, da sie auch zu Oktaederplätzen der übernächsten Schicht benachbart sind.

Auf Grund dieser Auswahlregeln seien im folgenden die verschiedenen möglichen Besetzungen mit Lithiumatomen aufgezeigt:

1. Kubisch dichteste Sauerstoffpackung; a) 2, 3, 4, 5, 6. 2. Hexagonal dichteste Sauerstoffpackung; a) 2, 3, 4, 5, 6, b) 2, 3, e, f, g, h , c) $c, 4, 5, 6$, d) c, e, f, h .

Für die Verbindungen Li_5XO_6 (Li_5ReO_6) und Li_6XO_6 (Li_6WO_6 , Li_6TeO_6 und $\beta\text{-Li}_6\text{ReO}_6$ -Struktur) wurden auf Grund der röntgenografischen Strukturuntersuchungen nahezu kubisch dichteste Sauerstoffpackungen, für Li_7XO_6 (Li_7SbO_6) und Li_8XO_6 (Li_8SnO_6) nahezu hexagonal dichteste Sauerstoffpackungen gefunden¹.

Für Li_5XO_6 kommt entsprechend dieser theoretischen Überlegungen nur die Anordnung 1a in Betracht, wo alle Lithiumatome in Oktaederlücken angeordnet sind, während die Besetzung von zwei Tetraeder- und zwei Oktaederlücken ungünstiger ist.

Da die Zahl der freien Oktaederplätze auf 5 begrenzt ist, können die nach der Pauling'schen Regel jeweils dritten Aufstellungen für Li_6XO_6 , Li_7XO_6 und Li_8XO_6 nicht verwirklicht werden, so daß Tetraederplätze besetzt werden müssen. Für Li_8XO_6 und Li_7XO_6 ist die Anordnung 2b günstig, in der im Li_8XO_6 zwei und im Li_7XO_6 ein Oktaederplatz und jeweils vier Tetraederplätze besetzt werden.

Für die Verbindungen vom Formeltyp Li_6XO_6 mit annähernd kubisch dichtesten Sauerstoffpackungen ergibt sich nach der zweiten Pauling'schen Regel und der GORTER'schen Aufstellung kein einfaches Modell.

Im Li_6TeO_6 -Gitter ist jedoch in der Sauerstoffpackung jeder siebente Platz unbesetzt, so daß die „Oktaederplätze“ 2, 3, 4, 5 und 6 nur 5 nächste Sauerstoffnachbarn haben. Damit können nach der zweiten Pauling'schen Regel entweder vier Tetraederlücken oder fünf „Oktaederlücken“ besetzt werden entsprechend der Gleichung $t/4 + o'/5 = 1$. Eine Entscheidung, welche Anordnung vorliegt, konnte hier in erster Linie nur durch das Experiment herbeigeführt werden, da beim Vorliegen von Leerstellen in der dichtesten Packung nicht mehr die oben angegebenen Einschränkungen bezüglich der Besetzung von Oktaeder- und Tetraederlücken gültig sind. Die röntgenografische Untersuchung ergab eine Besetzung der Tetraederlücken a, b, d und g (die übrigen „Tetraederlücken“ haben nur 3 nächste Nachbarn), wobei infolge einer Aufweitung die Te-Li-Abstände mit $1,9 \text{ \AA}$ größer sind als in der „idealen“ Anordnung.

Die Symmetrie des Li_6WO_6 -Gitters ist niedriger als in den übrigen Verbindungen, so daß die bestimm- baren Lithiumatome für die Sauerstofflagen O_1 und O_2 eine verschiedene Umgebung bilden, und zwar für O_1 : Li in 2, 3, 4, 6 und für O_2 : Li in 3, 4, 5, 6. Bei einer Abweichung von der „idealen“ Lage sind für O_1 f , g oder h , für O_2 c oder f mögliche Tetraederplätze. Da im Li_6WO_6 -Gitter außerdem eine Fehlordnung vorliegt, ist eine Angabe der Lithiumplätze auch mit dieser struktursystematischen Betrachtung nicht möglich.

Im $\beta\text{-Li}_6\text{ReO}_6$ -Gitter wurde ebenso eine Fehlordnung festgestellt, die jedoch bei höherer Temperatur und längeren Temperzeiten ausheilt. Falls in der „geordneten“ Phase auch die Lithiumatome geordnet sind, so wäre eine Anordnung in 2, 3, 4, 6 und in f , h für $1/3$ der Sauerstoffatome sowie f allein für $2/3$ der Sauer-

stoffatome entsprechend der Lage (6 c) $4/9$, $5/9$, $5/24$ denkbar.

Für Li_6WO_6 und $\beta\text{-Li}_6\text{ReO}_6$ genügt somit nicht mehr eine Darstellung nach GORTER, da die Umgebung der Sauerstoffatome verschieden ist. Insgesamt muß jedoch für n Anordnungen gelten $\sum \frac{t \cdot z}{4} + \frac{o \cdot z}{6} = 2n$, wobei für jede einzelne Summe die Abweichung von zwei nicht größer als $1/6$ sein sollte. Für $\beta\text{-Li}_6\text{ReO}_6$ ergibt sich entsprechend der oben angegebenen Lage z. B. $(5/3 + 1/2) + (5/3 + 1/4) + (5/3 + 1/4) = 6$.

Somit kann für Verbindungen vom Typ Li_3XO_6 , Li_2XO_6 und Li_5XO_6 die Anordnung der Lithiumatome durch diese struktursystematischen Betrachtungen begründet werden, während für die drei Strukturen vom Typ Li_6XO_6 keine einfache Erklärung möglich ist.

Zu den Festkörperelektronenspektren verschiedener Lithiumhexaoxometallate

J. HAUCK

Institut für anorganische Chemie der Universität
Frankfurt am Main

(Z. Naturforschg. 24 b, 1349—1351 [1969]; eingeg. am 11. August 1969)

Da für die Lithiumhexaoxometallate durch röntgenografische Strukturbestimmung isolierte XO_6 -Oktaeder festgestellt wurden¹, war es naheliegend, auch die Elektronenspektren der Verbindungen zu untersuchen, da hier auf Grund der MO-Theorie eine relativ einfache Interpretation möglich sein sollte. Die Zentralatome X der untersuchten Verbindungen haben $4d^m$ oder $5d^m$ Konfigurationen. Wenn man hierzu die nd , $(n+1)s$ und $(n+1)p$ orbitals und für die Sauerstoffliganden die $2s$ und p orbitals berücksichtigt, so erhält man das in Abb. 1 angegebene MO-Diagramm². Hierbei ist jedoch die Reihenfolge der bindenden Zustände $a_{1g}(\sigma)$, $e_g(\sigma)$ und $t_{1u}(\sigma)$ unbekannt, ebenso diejenige der antibindenden Zustände $a_{1g}^*(\sigma)$ und $t_{1u}^*(\sigma, \pi)$ ³. Je nachdem wie weit die p_x und p_y orbitals der Sauerstoffatome mit orbitals der Zentralatome überlagern, liegen Einfach- oder Doppelbindungen vor. Im Falle der Einfachbindung brauchen nur noch die bindenden orbitals $a_{1g}(\sigma)$, $e_g(\sigma)$ und $t_{1u}(\sigma)$ berücksichtigt zu werden, während $t_{2g}^*(\pi)$ als nicht-bindendes orbital das Energieniveau von nd des Zentralatoms einnimmt³.

Im folgenden seien zunächst die Festkörperelektronenspektren der Verbindungen mit einem Zentralatom im d^0 - oder d^{10} -Zustand im Bereich von 12–50 kK wiedergegeben (Tab. 1). Die angegebenen Wellenzahlen haben innerhalb derselben Elektronenkonfiguration einen Verlauf, wie es für charge-transfer-Übergänge zu erwarten ist. Mit zunehmendem oxidierendem Charakter, d. h. hier mit steigender Wertigkeit des Zentralatoms, verschieben sich die Banden nach kleineren Wel-

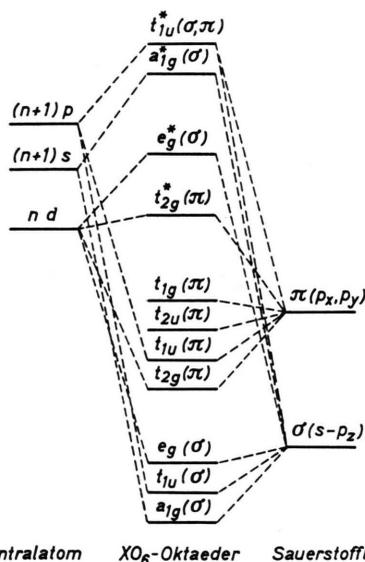


Abb. 1. Schematisches MO-Diagramm für die oktaedrischen XO_6 -Komplexionen.

lenzahlen. Aus bindenden oder nicht-bindenden MO's des MO-Schemas können Elektronen zum $t_{1u}^*(\sigma, \pi)$ -, $a_{1g}^*(\sigma)$ - und bei d^0 -Konfiguration außerdem zum $e_g^*(\sigma)$ - oder $t_{2g}^*(\pi)$ -Zustand angeregt werden. Da die bindenden oder nicht-bindenden MO's hauptsächlich am Sauerstoff lokalisiert sind und die höherliegenden Zustände hauptsächlich am Zentralatom, findet hier ein Elektronenübergang vom Sauerstoff- zum Zentralatom statt. Unter Zugrundelegung des MO-Schemas sollten bei Einfachbindung für d^0 -Zustände der Zentralatome eine Bande dem paritätserlaubten Übergang $t_{1u}(\sigma) \rightarrow t_{2g}^*(\pi)$ und schwächere Banden den paritätsverbotenen

¹ J. HAUCK, Z. Naturforschg. 24 b, 1067 [1969].

² C. J. BALLHAUSEN and H. B. GRAY, Molecular orbital theory, W. A. Benjamin, New York, Amsterdam 1964, S. 103.

³ L. E. ORGEL, An introduction to transition-metal chemistry, ligand-field theory, Methuen, London, u. John Wiley, New York 1966, S. 28.