

Die Verfeinerung der MoBr₃-Struktur

DIETRICH BABEL

Institut für Anorganische Chemie der Universität, 355 Marburg, Lahnberge, Germany

Received August 24, 1971

Die früher als hexagonal angesehene Struktur von MoBr₃ wurde verfeinert. Die Verbindung kristallisiert im orthorhombischen RuBr₃-Typ, Raumgruppe $Pnmm-D_{2h}^{13}$, mit den Gitterkonstanten $a = 6.59_5$, $b = 11.42_3$, $c = 6.06_0$ Å und 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Der kürzere Mo-Mo-Abstand in über Flächen verknüpften Oktaederketten (Mo₂Br₃)Br_{6/2} beträgt 2.92 Å.

The crystal structure of MoBr₃, formerly thought to be hexagonal, has been refined. The compound crystallizes in the orthorhombic RuBr₃-type structure, space group $Pnmm-D_{2h}^{13}$, with lattice constants $a = 6.59_5$, $b = 11.42_3$, $c = 6.06_0$ Å and 4 formula units within the unit cell. The shorter Mo-Mo-distance within (Mo₂Br₃)Br_{6/2} chains of octahedra sharing faces amounts to 2.92 Å.

Einleitung

Für eine Reihe von Trihalogeniden ist in der Literatur (1-6a) eine einfache hexagonale Struktur angegeben, die erstmals am Beispiel der Verbindung TiJ₃ (7) aufgefunden wurde: In einer hexagonal dichtesten Kugelpackung der Anionen sind die Kationen, die ein Drittel der Oktaederlücken besetzen, so angeordnet, daß durch Verknüpfung der Koordinationsoktaeder über Flächen Ketten $\frac{1}{2}$ [MeX_{6/2}] parallel der *c*-Achse gebildet werden.

Wir berichteten vor einigen Jahren, daß die Verbindung MoBr₃ lediglich eine Pseudozelle dieser einfachen Struktur besitzt, da eine große Anzahl sehr schwacher Röntgenreflexe eine Verdopplung der hexagonalen *a*-Achse erforderlich zu machen schien (8). Nach diesem ersten Hinweis auf das Bestehen einer "Ueberstruktur" sind auch beim TiJ₃ (5) selbst und ebenso bei den Verbindungen NbJ₃ (5) und RuBr₃ (3) analoge Ueberstrukturreflexe beobachtet worden. Es war danach anzunehmen, daß diese "Ueberstruktur" eine Eigentümlichkeit des TiJ₃-Typs ist, die evtl. auch mit dem erniedrigten Paramagnetismus zusammenhängt, der von Verbindungen dieser Struktur bekannt ist (3, 9-13).

Eine Aufklärung dieser "Ueberstruktur", die in Wirklichkeit durch eine Zwillingsbildung rhombischer Kristalle vorgetäuscht war, gelang schließlich Brodersen et al. (14) am Beispiel eines unverzwilligten Einkristalls der Verbindung RuBr₃.

Für die RuBr₃-Struktur wurde nachgewiesen, daß innerhalb der eindimensionalen Oktaederketten die Ru-Atome nicht äquidistant angeordnet sind, sondern unter Paarbildung abwechselnd kleinere und größere Abstände voneinander haben.

Bei der Verbindung MoBr₃ waren entsprechende Mo-Mo-Bindungen zu erwarten. Frühere Versuche, die Ueberstruktur auf der Basis hexagonaler Raumgruppen aufzuklären (8), waren gescheitert. Damit stellte sich nun die Frage, ob sich die Ueberstrukturreflexe eines polysynthetisch verzwilligten Kristalls mithilfe des RuBr₃-Modells (14) auflösen und somit zur Verfeinerung einer analogen rhombischen MoBr₃-Struktur heranziehen lassen. Hierüber wird im folgenden berichtet.

Einkristallaufnahmen

Für Einkristallaufnahmen geeignete Kristallnadeln der Verbindungen MoBr₃ und MoJ₃ erhielten wir durch Erhitzen der Elemente im Molverhältnis 1:3 im Bombenrohr auf 360°. Von beiden Substanzen wurden Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen mit gefilterter CuK_α-Strahlung hergestellt, wobei um die Nadelachse [001] gedreht wurde.

Unter Vernachlässigung der schwachen Reflexe, die nur auf sehr lange (5-40 Std.) belichteten Aufnahmen zu erkennen waren, ließen sich die stärkeren Interferenzen mit den in Tabelle I auf-

TABELLE I

GITTERKONSTANTEN DER HEXAGONALEN PSEUDOZELLEN UND DER ORTHOHEXAGONALEN ELEMENTARZELLEN VON MoBr₃ UND MoJ₃

	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	<i>c/a</i>	<i>Z</i>
MoBr ₃	6.59 ₅		6.06 ₀	0.919	2
	6.59 ₅	11.42 ₃	6.06 ₀		4
MoJ ₃	7.12		6.41	0.900	2
	7.12	12.33	6.41		4

geführten Gitterkonstanten hexagonal indizieren. Um auch die schwächeren Reflexe zu erfassen, mußte der für die *a*-Achse angegebene Wert verdoppelt werden.

Von der Verbindung MoBr₃ wurden mehrere Einkristalle untersucht, die alle—auch in Precession- und Laue-Aufnahmen mit [001] als Achse—hexagonale Symmetrie zeigten. Eine dünne Kristallnadel von 0.029 mm mittlerem Durchmesser ($\mu R = 0.8 \pm 0.2$ für CuK α -Strahlung) wurde für die Herstellung von Intensitätsaufnahmen nach der Mehrfilmtechnik mit einer integrierenden Weißbergkamera ausgewählt. Die Intensitäten der starken Reflexe wurden photometriert. Die schwachen Ueberstrukturreflexe, die wegen ihrer etwa um den Faktor 100 geringeren Intensität lediglich auf nicht integrierten Aufnahmen hervortraten, konnten nur visuell geschätzt werden.

Die Intensitäten wurden mit dem Lorentz- und Polarisationsfaktor sowie für Absorption korrigiert. Für diese und die folgenden Rechnungen stand das Programmsystem X-ray 67 (15) zur Verfügung, das auch ein Programm zur Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (16) enthält. Die hierzu erforderlichen Atomformfaktoren der Ionen Mo³⁺ und Br⁻ wurden der Tabelle von Cromer und Waber (17) entnommen.

Struktur der hexagonalen Pseudozelle

Die in Tabelle I aufgeführten hexagonalen Gitterkonstanten von MoBr₃ entsprechen der eingangs erwähnten Pseudozelle, deren Strukturparameter wir schon früher mitgeteilt haben (8). Ausgehend von den damaligen Werten haben wir die Pseudostruktur jetzt mit einer erhöhten Zahl von Reflexen erneut verfeinert. Von den auf 4 Schichtlinien möglichen 70 unabhängigen Reflexen *hk0*–*hk3* wurden 66 beobachtet und zur Verfeinerung herangezogen. Nach drei kleinsten Quadratzyklen ergaben sich bei einem Zuverlässigkeitsfaktor

TABELLE II

PUNKTLAGENBESETZUNG UND ATOMPARAMETER FÜR DIE HEXAGONALE PSEUDOSTRUKTUR VON MoBr₃ IN DER RAUMGRUPPE *P6₃/mcm-D_{6h}³* (Nr. 193)

	Punktlagen-Koordinaten	<i>x</i>	<i>B</i> [Å ²]
Mo (2b)	0, 0, 0; 0, 0, 1/2		0.83 ±0.15
Br (6g)	±(<i>x</i> , 0, 1/4; 0, <i>x</i> , 1/4; \bar{x} , \bar{x} , 1/4)	0.3156 ±0.0009	1.98 ±0.15

von $R = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0| = 0.084$ die in Tabelle II zusammengestellten Atomparameter. Den Angaben ist die Raumgruppe *P6₃/mcm-D_{6h}³* (Nr. 193) (18) zugrundegelegt, die auch für einige andere analoge Trihalogenide (2, 4) angenommen wurde und die mit den beobachteten Auslöschungen der Reflexe *h0l* mit $l \neq 2n$ für die Pseudozelle von MoBr₃ in Einklang steht. In Anbetracht des Pseudocharakters der Struktur wird auf eine Wiedergabe der beobachteten und berechneten Strukturparameter verzichtet.

Struktur der wahren rhombischen Elementarzelle

Bei orthohexagonaler Aufstellung der hexagonalen Pseudozelle ergeben sich die Gitterkonstanten $a = a_{\text{hex}}$, $b = a_{\text{hex}} \cdot \sqrt{3}$ und $c = c_{\text{hex}}$ (s. Tabelle I). Nach den Untersuchungen an RuBr₃-Einkristallen ist eine Zelle dieser Abmessungen, die 4 Formeleinheiten enthält, identisch mit der wahren orthorhombischen Elementarzelle des RuBr₃-Typs (14). Diese Zelle ist nur halb so groß wie die hexagonale Ueberstrukturzelle ($z = 8$), die zur vollständigen Indizierung der bei MoBr₃ beobachteten schwachen Reflexe erforderlich ist (8). Trotzdem lassen sich alle Ueberstrukturreflexe und deren hexagonale Symmetrie mit dieser kleineren orthorhombischen Zelle auch bei MoBr₃ erklären. Dazu ist lediglich die Annahme erforderlich, daß die untersuchten MoBr₃-Kristalle stets aus Drillingen bestanden, in denen die rhombischen Individuen gleichmäßig verteilt über drei Orientierungen vorliegen, die gegeneinander um 120° versetzt sind. Bezogen auf die hexagonale "Ueberstruktur" (mit $a' = 2a_{\text{hex}}$) gelten dann die folgenden Transformationsmatrizen (19) für die Achsen und Indizes der drei orthorhombischen Zellen:

$$O_1 \begin{bmatrix} 1/2 & 0 & 0 \\ 1/2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad O_2 \begin{bmatrix} \bar{1}/2 & \bar{1}/2 & 0 \\ 1/2 & \bar{1}/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad O_3 \begin{bmatrix} 0 & 1/2 & 0 \\ \bar{1} & \bar{1}/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} .$$

TABELLE IV

BERECHNETE UND BEOBACHTETE STRUKTURFAKTOREN DER "ÜBERSTRUKTUR"-REFLEXE VON MoBr₃ (ORTHORHOMBISCH)

$l=0$				$l=1$				$l=2$			
h	k	F_c	$ F_o $	h	k	F_c	$ F_o $	h	k	F_c	$ F_o $
1	0	-0.22	L 2.19	2	1	15.77	15.40	5	0	-18.66	16.87
1	2	4.59	3.80	2	2	5.64	6.48	5	2	19.12	26.59
1	4	6.46	7.26	2	3	-13.76	15.49	5	4	-11.10	12.92
1	6	-5.05	4.09	2	5	7.96	7.02	5	6	11.85	12.29
1	8	-10.67	10.89	2	7	-13.50	13.41	5	8	-20.08	15.02
1	10	-5.24	5.31	2	9	12.04	11.16	6	1	-3.42	L 2.12
1	12	9.77	10.69	2	11	-2.60	2.15	6	3	3.36	L 2.12
1	14	7.17	8.18	2	13	7.08	6.65	6	5	-4.95	L 2.12
2	1	-0.26	2.97	3	0	11.45	10.73	6	7	1.72	L 2.12
2	3	.64	L 2.19	3	2	-13.94	14.52	7	6	-3.41	2.57
2	5	-11.09	12.66	3	4	2.92	L 2.15	8	1	-14.17	15.75
2	7	-5.53	3.28	3	6	-3.68	L 2.15	$l=3$			
2	9	7.26	6.43	3	8	17.53	18.77				
2	11	11.01	11.35	4	1	6.30	9.16	h	k	F_c	$ F_o $
2	13	2.13	1.09	4	3	-6.59	L 2.15	0	1	-22.95	18.45
3	0	16.92	17.12	4	5	11.67	11.41	0	3	20.23	19.69
3	2	-17.54	16.92	4	7	-1.55	L 2.15	0	5	-8.76	6.36
3	4	14.57	14.97	4	9	-0.02	L 2.15	0	7	22.23	22.94
3	6	-12.31	15.06	4	11	-9.92	9.33	0	9	-20.74	19.53
3	8	13.17	11.72	5	0	-10.47	9.33	0	11	.68	L 1.97
3	10	-8.92	5.20	5	2	10.76	12.64	0	13	-11.75	14.41
3	12	6.09	5.03	5	4	-12.26	9.68	1	0	-22.95	19.85
4	1	-3.29	4.37	5	6	9.89	9.68	1	1	4.42	3.94
4	3	4.91	3.28	5	8	-6.33	6.31	1	2	23.94	23.41
4	5	-10.00	11.17	5	10	8.82	7.70	1	4	-16.79	18.45
4	7	-1.55	L 2.19	6	1	10.29	10.73	1	6	15.28	15.34
4	9	2.02	L 2.19	6	3	-12.53	11.24	1	8	-20.93	21.09
4	11	9.40	L 2.19	6	5	15.78	12.19	1	10	9.86	7.90
5	0	7.08	7.80	6	7	-4.42	L 2.15	1	12	-5.32	4.33
5	2	-8.18	11.43	6	9	3.94	3.02	2	1	11.18	11.93
5	4	.28	L 2.19	7	0	-9.55	8.65	2	3	-11.62	14.41
5	6	-1.84	L 2.19	7	2	9.45	9.25	2	5	13.61	13.94
5	8	12.16	11.17	7	4	-4.88	3.88	2	7	-6.14	L 1.97
5	10	1.35	2.19	7	6	5.90	5.62	2	9	4.93	L 1.97
6	1	16.95	16.83	8	1	-4.89	4.14	2	11	-10.43	11.78
6	3	-16.28	16.66	$l=2$				2	13	4.25	4.80
6	5	17.17	16.09					h	k	F_c	$ F_o $
6	7	-12.56	13.12	1	0	-3.75	3.82	3	0	12.65	11.32
6	9	10.35	9.31	1	2	.46	L 2.12	3	2	-10.79	8.21
7	0	11.30	10.60	1	4	-9.62	10.44	3	4	18.30	19.99
7	2	-10.23	10.43	1	6	7.60	5.14	3	6	-14.69	13.94
7	4	6.10	6.80	1	8	7.00	7.47	3	10	-13.62	17.37
7	6	-7.64	8.18	1	10	7.28	4.24	3	12	15.47	17.66
7	8	10.80	8.83	1	12	-10.84	14.30	4	1	-23.97	22.94
8	1	3.05	3.91	2	1	6.90	8.19	4	3	23.94	24.81
8	3	-5.57	4.55	2	3	-7.37	7.24	4	5	-26.47	26.98
$l=1$				2	5	15.72	12.78	4	7	15.96	13.80
				h	k	F_c	$ F_o $	4	9	-13.07	17.05
0	3	5.75	7.02	2	7	.22	L 2.12	4	11	19.61	25.74
0	5	-17.60	17.98	2	9	-2.29	L 2.12	5	0	-7.55	8.21
0	7	-2.59	2.15	2	11	-13.77	12.69	5	2	6.82	L 1.97
0	9	5.27	2.15	3	0	-5.27	L 2.12	5	4	-4.59	L 1.97
0	11	15.22	16.43	3	2	6.11	7.79	5	6	5.40	L 1.97
1	0	-3.52	4.05	3	4	-4.35	L 2.12	6	1	5.90	L 1.97
1	1	-4.16	7.72	3	6	3.54	5.86	6	3	-2.97	L 1.97
1	2	.53	2.15	4	1	-8.72	7.79	6	5	-0.43	L 1.97
1	4	-7.13	9.50	4	3	6.36	6.37	6	6	-4.61	4.37
1	6	6.09	7.02	4	5	-0.92	L 2.12	6	7	-8.26	5.43
1	8	4.48	4.29	4	7	10.43	8.49	7	0	20.44	19.38
1	10	5.13	4.29	4	9	-9.41	8.19	7	2	-19.86	18.77
								7	4	15.32	12.25

berechneten Strukturformfaktoren, die auf einen Zelleninhalt von 588 Elektronen normiert sind. Für die 35 mit L bezeichneten Reflexe, die nicht beobachtet werden konnten, wurde ein Minimalwert eingesetzt; bei der Verfeinerung und der Bildung des R -Faktors wurden sie nicht berücksichtigt.

Mit den in Tabelle III aufgeführten Parametern wurden auch erneut die F_c -Werte für die starken Reflexe ($h+k=2n$) und daraus die Mittelwerte $\sqrt{F_c^2}$ der Koinzidenzen berechnet. Mit diesen Werten ergibt sich für die 66 beobachteten Reflexe der Pseudostruktur ein R -Faktor von 0.112, gegenüber 0.084 bei der hexagonalen Verfeinerung. Angesichts der Tatsache, daß die koinzidierenden Reflexe zur rhombischen Verfeinerung nicht herangezogen wurden, erscheint auch dieser höhere R -Faktor noch akzeptabel.

Diskussion

Die hexagonale Pseudostruktur von MoBr_3 (8) täuschte eine symmetrische Anordnung der Atome in den Oktaederketten vor, mit Abständen von $\text{Mo-Mo} = 3.03 \text{ \AA} = c/2$, $\text{Mo-Br} = 2.57 \text{ \AA}$ und $\text{Br-Br} = 3.60/3.68 \text{ \AA}$. Tatsächlich sind—wie der Zusammenstellung in Tabelle V zu entnehmen ist—diese Abstände in der wahren rhombischen Struktur, die sich allein aus den Ueberstrukturreflexen ableiten und verfeinern läßt, mehr oder weniger stark aufgespalten. Die Ursache hierfür ist in dem Auftreten einer Metall-Metall-Bindung zu sehen, die den einen Mo-Mo -Abstand auf 2.92 \AA verkürzt, während die so entstehenden Mo_2 -Paare durch größere Abstände $\text{Mo-Mo} = 3.14 \text{ \AA}$ voneinander getrennt sind. In Abb. 2 ist diese auffälligste

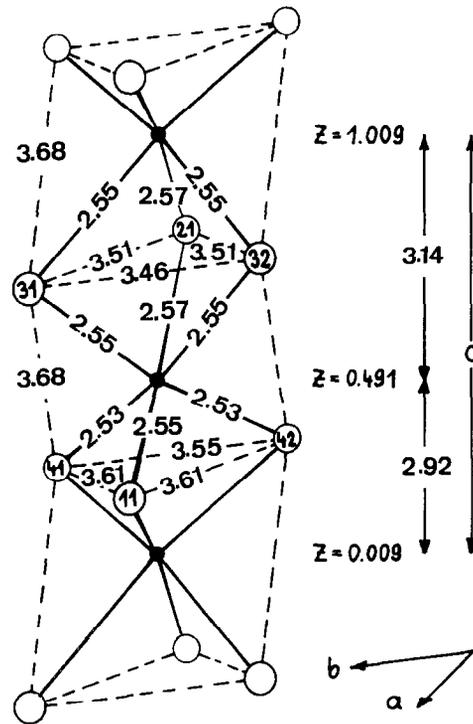


ABB. 2. Ausschnitt aus einer Oktaederkette von MoBr_3 und deren Orientierung bezüglich der orthorhombischen Achsen.

Veränderung gegenüber der hexagonalen Pseudostruktur übertrieben dargestellt. Zur Veranschaulichung sind dort auch die wichtigsten Atomabstände und die Richtungen der rhombischen Achsen relativ zur Orientierung der Oktaederkette (Mo_2Br_3) $\text{Br}_{6/2}$ eingezeichnet. Zwei derartige Kettenstränge, die parallel zur c -Achse verlaufen, durchziehen die Elementarzelle, deren Mittelpunkt Symmetriezentrum der Atomanordnung ist. Die Mo_2 -Paare der in derselben Zelle benachbarten Ketten befinden sich demnach in verschiedenen Höhen z und \bar{z} . Dagegen liegen die Mo_2 -Paare der Ketten, die in $[100]$ -Richtung benachbart sind, jeweils in gleicher Höhe. Diese Anordnung entspricht nur noch 2-zähliger Symmetrie um die c -Achse, wodurch sich für die Elementarzelle die Erniedrigung zu rhombischer Symmetrie ergibt. Wie die Gegenüberstellung der Atomkoordinaten in Tabelle III zeigt, ist die Abweichung von der hexagonalen Symmetrie jedoch gering. Z.B. bilden die Molybdänatome benachbarter Ketten jetzt statt eines exakt gleichseitigen Dreiecks (mit der Kantenlänge $a = 6.59_5 \text{ \AA}$) ein Dreieck mit Seiten von 6.59_5 , 6.58 und 6.61 \AA Länge und nur die erstgenannte Seite liegt noch in der ab -Ebene.

TABELLE V

INTERATOMARE ABSTÄNDE VON MoBr_3 IN DEN OKTAEDERKETTEN (I, II) UND ZWISCHEN DEN ANIONEN BENACHBARTER KETTEN (III) (MITTLERER FEHLER ETWA 1%)

I	[Å]	II	[Å]	III	[Å]
Mo-Mo	2.91 ₉	Br3-Br3	3.46 ₃	Br1-Br4	3.87 ₉
-Mo'	3.14 ₁	Br2-2Br3	3.51 ₄	Br1-Br2	3.91 ₃
Mo-Br ₄₁	2.53 ₀	Br4-Br4	3.55 ₁	Br4-Br4	3.91 ₄
-Br ₄₂		Br1-2Br4	3.61 ₂	Br2-Br3	3.93 ₈
-Br ₁₁	2.54 ₈	Br2-2Br4	3.64 ₄	Br2-Br4	3.94 ₃
-Br ₃₁	2.55 ₄	Br1-2Br3	3.64 ₇	Br3-Br3	3.96 ₂
-Br ₃₂		Br3-Br4 ₁	3.67 ₀	Br3-Br4	3.96 ₅
-Br ₂₁		Br3 ₂ -Br4 ₂		Br3-Br4	3.96 ₈
Mittelwert:		Mittelwert:		Br1-Br3	3.98 ₃
Mo-Br	2.54 ₇	Br-Br	3.60 ₀	Mittelwert:	3.94 ₁

Deutlicher ist die Aufspaltung der Metall–Metall-Abstände innerhalb der Oktaederketten, obwohl sie im MoBr₃ mit 2.92:3.14 Å weniger ausgeprägt ist als im isostrukturellen RuBr₃ mit 2.73:3.12 Å (14). Während dort nahezu der entsprechende Wert des elementaren Rutheniums (Ru–Ru = 2.68 Å) erreicht wird, ist der diesbezügliche Unterschied zwischen MoBr₃ und Molybdän (Mo–Mo = 2.73 Å) noch beträchtlich. Zum Vergleich sei hier auch der Abstand von 2.76 Å erwähnt, den die Mo₂-Paare in der andersartigen Schichtstruktur der Chlorverbindung MoCl₃ aufweisen (20).

Die Mo–Br-Abstände in den verzerrten MoBr₆-Oktaedern von MoBr₃ schwanken nur wenig um einen Mittelwert von 2.55 Å. Im Einklang mit einem größeren Radius von Mo³⁺ gegenüber Ru³⁺ liegt dieser Wert etwas höher als der entsprechende Abstand Ru–Br = 2.50 Å in der RuBr₃-Struktur (14). Auch die Br–Br-Abstände sind im MoBr₃ etwas größer als in der Rutheniumverbindung und betragen innerhalb der Oktaederketten im Mittel 3.60 Å. Nur der mittlere Abstand benachbarter Bromatome verschiedener Ketten (Br–Br = 3.94 Å) stimmt gut mit dem Goldschmidt'schen Ionenradius von $r_{Br} = 1.96$ Å überein. Aus dem Gesamtmittelwert von Br–Br = 3.77 Å in der MoBr₃-Struktur ergibt sich ein kleinerer Bromidradius von 1.88 Å, dessen Differenz zum mittleren Abstand Mo–Br = 2.55 Å den für Mo³⁺ angegebenen effektiven Radius von 0.67 Å (21) bestätigt.

In den Strukturen anderer Halogenide, wie z.B. IrCl₃ (22) oder Cs₃Fe₂F₉ (23), in denen keine Metall–Metall-Bindungen bestehen, obwohl die Oktaeder über Kanten bzw. Flächen miteinander verknüpft sind, wird stets eine starke Kontraktion der gemeinsamen Oktaederkante bzw.-fläche beobachtet. In Uebereinstimmung damit tritt bei RuBr₃ und MoBr₃ der kleinste Abstand der Anionen (Br–Br = 3.46 und 3.51 Å für MoBr₃) dort auf, wo zwischen den weiter entfernten Metallatomen, die sie verbrücken, keine Bindung besteht. Im Vergleich dazu ist die gemeinsame Oktaederfläche innerhalb der Mo₂Br₃-Gruppe etwas aufgeweitet (Br–Br = 3.55 und 3.61 Å). Auf das analoge Phänomen hat schon Magneli (24) bei den durch Me–Me-Bindungen verzerrten Rutilstrukturen von Dioxiden wie z.B. MoO₂ hingewiesen. Diese Verbindungen bilden ebenfalls Me₂-Paare innerhalb von Oktaederketten aus, nur daß im Gegensatz zur Flächenverknüpfung des RuBr₃-Typs die Ketten dort durch Kantenverknüpfung gebildet werden. Für Anionen, die eine Metall–Metall-Bindung flankieren, scheint demnach das erwähnte Auseinanderrücken ziemlich typisch zu sein. Es ist geometrisch als Ausweichen

der Anionen vor den zusammengerückten Kationen zu deuten, elektrostatisch als Abstoßung der Anionen durch die erhöhte Elektronendichte, die infolge der intermetallischen Bindung zwischen den Kationen auftritt.

Außer den genannten strukturellen Kriterien weist der erniedrigte Magnetismus der Verbindungen vom TiJ₃- bzw. RuBr₃-Typ (3, 5, 9–13) auf das Vorliegen von Metall–Metall-Bindungen (25) hin. Für MoBr₃ gehen solche magnetischen Messungen auf Klemm und Steinberg (9) zurück, die bei Zimmertemperatur ein Moment von $\mu_{eff} = 1.2$ BM fanden. Im Vergleich dazu wäre für drei ungepaarte Elektronen ein spin-only-Wert von 3.87 BM zu erwarten. Messungen von Lewis et al. (11) an MoJ₃ zeigen einen sehr ähnlichen Temperaturverlauf der magnetischen Suszeptibilität wie bei der Bromverbindung; der Wert für das magnetische Moment bei Zimmertemperatur beträgt hier $\mu_{eff} = 1.4$ BM. Im Zusammenhang mit unseren röntgenographischen Befunden, die wie beim MoBr₃ das Vorliegen einer "Ueberstruktur" anzeigen, ist daraus zu schließen, daß auch die Verbindung MoJ₃ mit den in Tabelle I aufgeführten orthohexagonalen Gitterkonstanten in der rhombischen RuBr₃-Struktur kristallisiert. Vermutlich gilt Entsprechendes für die anderen Trihalogenide, von denen Pulveraufnahmen (2, 6a) bisher nur die hexagonalen Pseudozellen erkennen ließen.

Während MoCl₃ (20) in einem Schichtgitter und WBr₃ (26) in einer Struktur mit W_6 -Clustern kristallisiert, existieren eine Reihe von Trihalogenverbindungen AMeX₃ (27, 28) vom Typ des CsNiCl₃ (29), die eine dem RuBr₃-Typ sehr ähnliche Kettenstruktur—wenn auch ohne Bildung von Me₂-Paaren—besitzen. In beiden Strukturtypen liegt eine angenähert hexagonal dichteste Kugelpackung mit der einfachen Schichtfolge AB vor. Im RuBr₃-Typ besteht diese Kugelpackung allein aus den Anionen, so daß zwischen den Oktaederketten nur schwache van der Waals-Kräfte wirksam sind. So erklären sich der nadelförmige Habitus, das leichte Auffasern in Nadelrichtung und wahrscheinlich auch die besondere Neigung zur Zwillingsbildung. Diese Eigenschaften fehlen den genannten ternären Halogeniden weitgehend, weil hier durch die Beteiligung der Alkalkationen am Aufbau der dichtesten Kugelpackung auch zwischen den Oktaederketten Ionenbindungen bestehen.

Mit der CsNiCl₃-Struktur (29) nahe verwandt sind die Strukturen von Verbindungen des Formel-typs A₃Me₂X₉ (23, 30–32), in denen isolierte Me₂X₉-Gruppen in Form von Doppeloktaedern mit gemeinsamer Fläche auftreten. Während bei den

Verbindungen der leichteren Ubergangsmetalle (23, 32) in diesen Gruppen keine Metall-Metall-Bindungen ausgebildet werden, sind solche Me_2 -Paarbildungen von den schwereren Ubergangsmetallverbindungen dieses Typs schon lange bekannt (30, 31). Hierzu gehören auch eine Reihe von ternären Molybdän(III)halogeniden, an denen erniedrigte magnetische Momente festgestellt wurden (33). Für die Verbindung $(Et_4N)_3Mo_2Br_9$ (33) beträgt der Wert bei Zimmertemperatur etwa $\mu_{eff} = 1.1$ BM, liegt also in der Nähe des Moments von 1.2 BM (9) für $MoBr_3$. Leider sind nur die Gitterkonstanten der erwähnten ternären Verbindung bekannt (33). Es ist aber anzunehmen, daß sie hinsichtlich der Metall-Metall-Abstände zwischen der Chromverbindung $Cs_3Cr_2Cl_9$ ($Cr-Cr = 3.12$ Å) (32) und der Wolframverbindung $K_3W_2Cl_9$ ($W-W = 2.41$ Å) (30, 31) steht und daß insbesondere der Mo-Mo-Abstand ähnlich dem im $MoBr_3$ ist.

Dank

Herrn Professor Dr. W. Rüdorff, Tübingen, in dessen Laboratorium die vorliegende Arbeit durchgeführt wurde, danke ich für wertvolle Anregungen und seine fördernde Unterstützung. Frau Dipl. Met. H. Ott bin ich für die Einrichtung von Rechenprogrammen zu Dank verpflichtet und dem Rechenzentrum der Universität Tübingen für Rechenzeit an der Rechenanlage CDC 3300. Schließlich sei die materielle Hilfe durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie dankbar hervorgehoben.

Literaturverzeichnis

1. G. NATTA, P. CORRANDINI, I. E. BASSI, UND L. PORRI, *Atti. Accad. Nazl. Lincei, Rend. Cl. Sci. Fis. Mat. Nat.* **24**, 121 (1958).
2. L. F. DAHL, T.-I. CHIANG, P. W. SEABAUGH, UND E. M. LARSEN, *Inorg. Chem.* **3**, 1236 (1964).
3. H. G. V. SCHNERING, K. BRODERSEN, F. MOERS, H. K. BREITBACH, UND G. THIELE, *J. Less-Common Metals* **11**, 288 (1966).
4. J. A. WATTS, *Inorg. Chem.* **5**, 281 (1966).
5. H. G. V. SCHNERING, *Naturwiss.* **53**, 359 (1966).
6. G. THIELE UND K. BRODERSEN, *Fortschr. Chem. Forsch.* **10**, 631 (1968).
- 6a. H. SCHÄFER, K. H. HUNEKE, UND C. BRENDEL, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **383**, 49 (1971).
7. E. HOLZE, Dissertation, Münster, 1956.
8. D. BABEL UND W. RÜDORFF, *Naturwiss.* **51**, 85 (1964).
9. W. KLEMM UND H. STEINBERG, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **227**, 193 (1936).
10. W. KLEMM UND E. KROSE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **253**, 209 (1947).
11. J. LEWIS, D. J. MACHIN, R. S. NYHOLM, P. PAULING, UND P. W. SMITH, *Chem. Ind.* **1960**, 259.
12. J. LEWIS, D. J. MACHIN, I. E. NEWNHAM, UND R. S. NYHOLM, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2036.
13. W. A. BAKER UND A. R. JANUS, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 2087 (1964).
14. K. BRODERSEN, H. K. BREITBACH, UND G. THIELE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **357**, 162 (1968).
15. J. M. STEWART et al, Technical Report 58-67 (1967), University of Maryland, X-ray 67, Program System for X-Ray Crystallography.
16. W. R. BUSING, K. O. MARTIN, UND H. A. LEVY, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305 (ORFLS), 1962.
17. D. T. CROMER UND J. T. WABER, *Acta Cryst.* **18**, 104 (1965).
18. "Int. Tables for X-Ray Crystallography," Vol. I, Birmingham, 1965.
19. "Int. Tables for X-Ray Crystallography," Vol. I, Die dort auf S.21 für O_1-O_3 angegebenen Matrizen gelten hier mit halbierten Koeffizienten.
20. H. SCHÄFER, H. G. V. SCHNERING, J. TILLACK, F. KUHNEN, H. WÖHRLE, UND H. BAUMANN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **353**, 281 (1967).
21. R. D. SHANNON UND C. T. PREWITT, *Acta Cryst.* **25B**, 925 (1969).
22. D. BABEL UND P. DEIGNER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **339**, 57 (1965).
23. F. WALL, G. PAUSEWANG, UND D. BABEL, *J. Less-Common Metals*, **25**, 257 (1971).
24. A. MAGNELI UND G. ANDERSSON, *Acta Chem. Scand.* **9**, 1378 (1955); *Ark. Kemi Mineral. Geol.* **24A**, 1-11 (1946).
25. H. SCHÄFER UND H. G. V. SCHNERING, *Angew. Chem.* **76**, 833 (1964).
26. H. SCHÄFER UND R. SIEPMANN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **357**, 273 (1968).
27. D. BABEL, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **369**, 117 (1969).
28. H. J. SEIFERT UND P. EHRlich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **302**, 284 (1959); UND K. KLATYK, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **334**, 113 (1964); **342**, 1 (1966).
29. G. N. TISHCHENKO, *Tr. Inst. Kristallogr. Akad. Nauk SSSR* **11**, 93 (1955).
30. C. BROSSET, *Ark. Kemi Mineral. Geol.* **12A**, 4 (1935).
31. W. H. WATSON UND J. WASER, *Acta Cryst.* **11**, 689 (1958).
32. G. J. WESSEL UND D. J. W. IJDO, *Acta Cryst.* **10**, 466 (1957).
33. I. E. GREY UND P. W. SMITH, *Aust. J. Chem.* **22**, 121 (1969).