

Strukturelle Untersuchungen einiger neutraler Komplexe des zweiwertigen Molybdäns

Danilo Dobčnik und Bogdan Volavšek*

Laboratorium für anorganische Chemie, Universität Maribor,
YU-62000 Maribor, Jugoslawien

(Eingegangen 30. Mai 1980. Angenommen 12. September 1980)

X-Ray Powder Diffraction Studies of Some Neutral Dimolybdenum Complexes

Unit cell parameters have been calculated from x-ray powder diffraction data of $\text{Mo}_2\text{Br}_4\text{Py}_4$ (A), $\text{Mo}_2\text{I}_4\text{Py}_4$ (B), $\text{Mo}_2\text{I}_4\text{Pic}_4$ (C), $\text{Mo}_2(\text{SCN})_4\text{Py}_4$ (D) and $\text{Mo}_2(\text{SCN})_4\text{Pic}_4$ (E). A, B and C crystallize tetragonal. A with $a = 9,4_2$, $c = 15,0_2$ Å; B with $a = 9,4_6$, $c = 14,9_8$ Å and C with $a = 9,6_6$ and $c = 15,7_2$ Å. D and E crystallize orthorhombic. D with $a = 10,0_9$, $b = 9,1_4$, $c = 15,0_8$ Å; E with $a = 10,2_2$, $b = 9,4_1$ and $c = 15,1_5$ Å. *Py* = pyridine, *Pic* = 4-methylpyridine.

(*Keywords: Dimolybdenum complexes; Powder diffraction studies; X-ray*)

Einleitung

Über die Synthese und die Eigenschaften der Komplexe des zweiwertigen Molybdäns wurde berichtet. Von den Verbindungen $\text{Mo}_2\text{Br}_4\text{Py}_4$ (A), $\text{Mo}_2\text{I}_4\text{Py}_4$ (B), $\text{Mo}_2\text{I}_4\text{Pic}_4$ (C), $\text{Mo}_2(\text{SCN})_4\text{Py}_4$ (D), $\text{Mo}_2(\text{SCN})_4\text{Pic}_4$ (E) (*Py* = Pyridin, *Pic* = 4-Methylpyridin) wurden Pulveraufnahmen aufgenommen und die gemessenen Gitterabstände angegeben¹⁻³. Da es bisher nicht gelungen ist, Einkristalle dieser Verbindungen herzustellen, haben wir die Pulveraufnahmen dieser mikrokristallinen Phasen näher untersucht, um festzustellen, ob es eine strukturelle Verwandtschaft dieser Phasen zu der Verbindung $\text{Mo}_2\text{Br}_4\text{Pic}_4$ gibt, deren Struktur auf Grund von Messungen an Einkristallen gelöst wurde⁴.

Experimenteller Teil

Die Pulveraufnahmen wurden mit einer *Guinier-de Wolf*-Kamera und $\text{CuK}\alpha$ -Strahlen aufgenommen. Die relative Intensität wurde visuell geschätzt.

Die Dichte von $\text{Mo}_2(\text{SCN})_4\text{Py}_4$ wurde pyknometrisch bei 20 °C mit Ethanol bestimmt.

Die Röntgenogramme wurden mit Hilfe von Programmen nach *Haendler*⁵ mit einer IBM—1130 Rechenmaschine indiziert.

Ergebnisse und Diskussion

Die Gitterkonstanten und Volumina der Elementarzellen der untersuchten mikrokristallinen Phasen wurden errechnet:

A, B und C kristallisieren tetragonal:

$\text{Mo}_2\text{Br}_4\text{Py}_4$: $a = 9,4 (2) \text{ \AA}$, $c = 15,0 (5) \text{ \AA}$, Volumen 1335 \AA^3 .

$\text{Mo}_2\text{I}_4\text{Py}_4$: $a = 9,4 (6) \text{ \AA}$, $c = 14,9 (8) \text{ \AA}$, Volumen 1340 \AA^3 .

$\text{Mo}_2\text{I}_4\text{Pic}_4$: $a = 9,6 (6) \text{ \AA}$, $c = 15,7 (2) \text{ \AA}$, Volumen 1467 \AA^3 .

D und E kristallisieren orthorhombisch:

$\text{Mo}_2(\text{SCN})_4\text{Py}_4$: $a = 10,0 (9) \text{ \AA}$, $b = 9,1 (4) \text{ \AA}$, $c = 15,0 (8) \text{ \AA}$, Volumen 1391 \AA , $D_{\text{gemess.}} = 1,74 \text{ gcm}^{-3}$, $D_{\text{röntg.}} = 1,76 \text{ gcm}^{-3}$, $Z = 2$ Formeleinheiten pro Elementarzelle.

$\text{Mo}_2(\text{SCN})_4\text{Pic}_4$: $a = 10,2 (2) \text{ \AA}$, $b = 9,4 (1) \text{ \AA}$, $c = 15,1 (5) \text{ \AA}$, Volumen 1457 \AA^3 .

Nun kann man die Gitterkonstanten der untersuchten Komplexe mit denen des $\text{Mo}_2\text{Br}_4\text{Pic}_4$ vergleichen, dessen Struktur auf Grund von Messungen an Einkristallen gelöst wurde.

$\text{Mo}_2\text{Br}_4\text{Pic}_4$: Raumgruppe $P 2_{1/n}$, $a = 9,270$, $b = 16,614$, $c = 9,305 \text{ \AA}$, $\beta = 91,96^\circ$, Volumen $1432,23 \text{ \AA}^3$.

Es fällt auf, daß die Volumina der Elementarzellen bei Komplexen mit den gleichen organischen Liganden fast gleich groß sind, obwohl die Komplexe in verschiedenen Kristallsystemen kristallisieren. Auch die errechneten Gitterkonstanten sind mit denen von $\text{Mo}_2\text{Br}_4\text{Pic}_4$ vergleichbar. Man könnte die strukturelle Verwandtschaft der Elementarzellen als eine geringe monokline oder orthorhombische Deformation eines tetragonalen Grundtyps beschreiben, eine endgültige Klärung der Strukturen dieser Komplexe ist aber ohne Einkristalldaten nicht möglich.

Wir danken dem Fonds *Boris Kidrič* sowie der Universität von Maribor für ihre finanzielle Hilfe bei dieser Arbeit.

Literatur

- ¹ Brenčič, J. V., Dobčnik, D., Šegedin, P., Mh. Chem. **105**, 944 (1974).
- ² Brenčič, J. V., Dobčnik, D., Šegedin, P., Mh. Chem. **107**, 395 (1976).
- ³ Dobčnik, D., Vestn. Slov. Kem. Drus. **26**, 1 (1979).
- ⁴ Brenčič, J. V., Golič, L., Leban, I., Šegedin, P., Mh. Chem. **110**, 1221 (1979).
- ⁵ Haendler, H. M., Cooney, W. A., Acta Cryst. **16**, 1243 (1963).