Über ein Tetramethylammonium(1:8)-molybdat

Tetramethylammonium(1:8)-molybdate

JOACHIM FUCHS, IMME KNÖPNADEL und IRENE BRÜDGAM Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. 29b. 473-475 [1974]; eingegangen am 26. März 1974)

Polyanion type, Vibration spectra, Cell constants

The tetramethylammoniummolybdate [N(CH₃)₄]₂Mo₈O₂₅ · 5 H₂O, obtained from an aqueous solution, belongs to an as yet unknown polymolybdate structure type. The manner of the water attachment was explored by thermal dehydration, wide line NMR spectroscopic methods as well as by the comparison of its IR spectrum with the deuterated analogs. The vibration spectra are discussed. Cell constants were determined by X-ray techniques.

Bei der Zugabe von Tetramethylammoniumbromid-Lösung zu einer angesäuerten Lösung von Na $_2$ MoO $_4\cdot 2$ H $_2$ O der Azidifikation* x=0.8 bis 1.5 fällt nach kurzer Zeit ein farbloser, kristalliner Niederschlag der Zusammensetzung [N(CH $_3$) $_4$] $_2$ O $_5$ MoO $_3\cdot 5$ H $_2$ O. Polymolybdate mit einem Base-Säure-Verhältnis von 1:8 werden zwar in der älteren Literatur erwähnt 1 , wurden jedoch noch nicht kristallin erhalten. Wohlbekannt sind dagegen Polymolybdate mit den Base-Säure-Verhältnissen 2:82 und 3:83.4. Die Strukturen des Ammonium(2:8)-molybdats, (NH $_4$) $_4$ Mo $_8$ O $_2$ 6·4 H $_2$ O2 (auch Okta-oder Metamolybdat genannt), und des Ammonium(3:8)-molybdats $_5$ 6, (NH $_4$) $_6$ Mo $_8$ O $_2$ 7·4 H $_2$ O (Polyoktamolybdat), sind aufgeklärt.

Die analytisch ermittelte Summenformel $[N(CH_3)_4]_2Mo_8O_{25} \cdot 5 H_2O$ gibt vorläufig keine Auskunft darüber, in welcher Weise das Wasser gebunden ist; es kann als Kristallwasser, aber auch in Form von OH-Gruppen oder Oxoniumionen vorliegen, so daß die Verbindung prinzipiell die Anionenstruktur des (2:8)- oder des (3:8)-Molybdats besitzen könnte (z.B. als $[N(CH_3)_4]_2H_2Mo_8O_{26} \cdot 4 H_2O$). Deshalb wurde die Art der Wasserbindung näher untersucht.

Thermischer Abbau: Bei der Thermogravimetrie verliert die Substanz bei 309 °C 2,9% (≈ 2 Mole

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Fuchs, Freie Universität Berlin, Fachbereich 21 – Chemie – WE 1, Institut für Anorgan. Chemie, *D-1000 Berlin 33*, Fabeckstr. 34–36.

Wasser) an Gewicht. Die Differential-Thermoanalyse zeigt bei dieser Temperatur einen stark endothermen Peak. Bei 437 °C ist die Substanz unter Abgabe des Restwassers und wahrscheinlich von Trimethylamin und Methanol abgebaut. Zurück bleibt ein leicht reduziertes schwachblaues Molybdänoxid. Die DTA-Kurve zeigt Peaks bei 400 °C (exotherm) und 415 °C (endotherm). Dem thermischen Abbau nach zu urteilen, sind 2 Mole Wasser pro Formeleinheit schwächer gebunden.

Breitlinien-Kernresonanz: Breitlinien-Kernresonanz-Messungen geben keinen Anhaltspunkt für das Vorliegen von OH-Gruppen. Es wird nur ein sehr breites Signal beobachtet ($\Delta H^2 = 22 \text{ Gau} \text{Gau} \text$

IR-Spektren: Das IR-Spektrum zeigt eine H–O–H-Deformationsbande bei 1628 cm⁻¹ und eine aufgespaltene OH-Valenzbande (3440 und 3558 cm⁻¹). Im Bereich zwischen 1650 und 1900 cm⁻¹ treten keine Banden auf, das Vorliegen von Oxoniumionen kann somit ausgeschlossen werden. Das IR-Spektrum der gleichen aus schwerem Wasser dargestellten Verbindung zeigt zusätzlich eine H–O–D-Deformationsbande bei 1447 cm⁻¹ und eine D–O–D-Deformationsbande bei 1195 cm⁻¹. Ferner treten zwei OD-Valenzbanden auf (2530 und 2648 cm⁻¹), die den Banden bei 3440 und 3558 cm⁻¹ entsprechen.

Zusammenfassend folgt aus den Untersuchungen, daß die Verbindung nur Kristallwasser enthält, das

^{*} Azidifikation $x = \text{Anzahl H}^+/\text{MoO}_4^{2-}$.

allerdings, wie IR-Spektren und Thermogravimetrie beweisen, zwei unterschiedliche Arten von Gitterplätzen besetzt. Am Aufbau der Anionenstruktur sind nur 25 Sauerstoffatome pro 8 Mo-Atome beteiligt. Dadurch ist sicher, daß die Verbindung eine andere Struktur besitzen muß als die (2:8)- und (3:8)-Molybdate. Dieser Befund wird durch die weitere Untersuchung der Schwingungsspektren bestätigt.

Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungsbanden unterscheidet sich sowohl das IR- wie auch das Raman-Spektrum ganz extrem von den Spektren des (2:8)- und des (3:8)-Molybdats³.

Tab. I.	IR- und	Ramanban	den des
$[N(CH_4)_4]_2N$	$\log_{8}O_{25} \cdot 5$	H ₂ O (unter	1000 cm ⁻¹).

Raman		IR		
969	(100)	957	s	
941	(35)	[945]	\mathbf{s}	
[913]	(33)	933	\mathbf{s}	
902	(20)	924	S	
842	(15)	[913]	\mathbf{s}	
754	(10)	[843]	S	
572	(3)	723	sh	
522	(6)	693	S	
[460]*	(3)	674	sh	
388	(3)	559	S	
[358]	(15)	527	S	
276	(3)	477	\mathbf{m}	
240	(5)	[456]	\mathbf{m}	
227	(20)	415	sh	
218	(15)	402	\mathbf{s}	
189	(10)	372	sh	
163	`(5)	[362]	\mathbf{S}	

^{*} In eckigen Klammern Banden des Tetramethylammoniumions.

Wenn auch eine exakte Zuordnung nicht möglich ist, so lassen sich doch auf der Grundlage der umfangreichen Untersuchungen von R. Mattes⁶ über die Gruppenfrequenzen von Molybdän–Sauerstoff-Verbindungen einige Schlüsse ziehen. Besonders auffallend ist die Vielzahl der Banden im Wellenzahlbereich 900–1000 cm⁻¹. Sie sind Schwingungen endständiger Sauerstoffatome zuzuordnen. Das Auftreten von Ramanlinien oberhalb 950 cm⁻¹ beweist das Vorliegen von endständigen** Mo=O-

Gruppen. Daneben sind fraglos aber auch endständige Mo O-Gruppen vorhanden. Die Bindungslänge zwischen Mo und endständigen Sauerstoffatomen differieren offenbar recht stark.

Röntgenographische Untersuchungen: Polarisationsmikroskopische Untersuchungen zeigen, daß sämtliche Kristalle verzwillingt anfallen. Mit Hilfe von Drehkristall-, Weißenberg- und Präzessionsaufnahmen wurden die Gitterparameter bestimmt. Die flächenzentriert monokline Zelle hat die Abmessungen: a=11,29 A, b=15,16 A, c=12,02 A, $\beta=127,4^{\circ}$.

Aufgrund der Auslöschungen kommen die Raumgruppen C2, Cm oder C2/m in Frage. Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten, $\rm d_{R\"{o}ntgen}=2.83~g/cm^3;~d_{gem}=2.89~g/cm^3.$ Zwillingsebene ist angenähert die Ebene 403. Die Strukturaufklärung wurde begonnen.

Andere Tetraalkylammoniumpolymolybdate: Bei der Umsetzung von Tetramethylammoniumbromid-Lösung mit einer stärker sauren Natriummolybdatlösung (x = 2.1 bis 3,0) entsteht eine Verbindung, deren Analyse die Zusammensetzung [N(CH₃)₄]₂-Mo₁₀O₃₁·7 H₂O ergab. Ganz andere Produkte entstehen aus sauren Molybdatlösungen bei der Fällung mit Tetraalkvlammoniumionen mit höheren Alkylresten (Alkyl=Äthyl, Propyl, Butyl, n- und Isopentyl). Aus Lösungen der Azidifikation x < 1.3werden wasserfreie Oktamolybdate der Zusammensetzung (NR₄)₄Mo₈O₂₆ erhalten, aus Lösungen mit x > 1.6 die bereits früher beschriebenen gelben Hexamolybdate (NR₄)₂Mo₆O₁₉. Im Zwischenbereich (x = 1,3 bis 1,6) entstehen Gemische beider Typen, die sich aber leicht trennen lassen. Im Gegensatz zu den Tetramethylammonium-Verbindungen sind die Polymolybdate höherer Tetraalkylammoniumbasen löslich in manchen organischen Solventien. Die Oktamolybdate lösen sich gut in Methanol und Äthanol. Hexamolybdate lösen sich kaum in Alkoholen, wohl aber in Dimethylsulfoxid, die Salze mit größeren Kationen (R = C₄H₉, C_5H_{11}) sogar in Aceton und Dioxan.

Experimentelles

Tetramethylammonium (1:8)-molybdat

50 ml einer 0.4 m Lösung von $Na_2MoO_4 \cdot 2$ H_2O werden mit 26 ml 1 n H_2SO_4 versetzt und 80 ml einer 0.1 m Lösung von Tetramethylammoniumbromid hinzugefügt. Die Kristallisation ist nach

^{**}Polymolybdationen sind aus MoO₆-Oktaedern aufgebaut, die über gemeinsame Oktaederecken (Mo-O-Mo-Brücken) oder -kanten (Mo
O
Mo-Brücken) verbunden sind. Unverbrückte (endständige) Sauerstoffatome können freie Oktaederecken (Mo=O-Gruppen) oder -kanten (Mo
O
G-Gruppen) besetzen.

etwa 4 Tagen beendet. Die farblosen Kristalle (sechseckige Plättchen) werden abgesaugt, mit kaltem Wasser, Äthanol und Äther gewaschen und im Vakuum über P_4O_{10} getrocknet. Zur Darstellung der deuterierten Verbindung wird analog in D_2O gearbeitet, von wasserfreiem Na_2MoO_4 ausgegangen und mit DCl angesäuert.

Analyse

Der Molybdängehalt wurde durch Fällung mit Oxin nach der Vorschrift von Geilmann und Weibke⁸, Tetramethylammonium durch Fällung mit Kalignost nach Sporek und Williams⁹ bestimmt.

Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit danken wir der DeutschenForschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

¹ A. Rosenheim, Z. anorg. allg. Chem. 15, 187 [1897].

² I. LINDQVIST, L. O. ATOMJAN u. O. N. KRASOTSCHKA, Arkiv Kemi 2, 325, 349 [1950]; Zurnal strukt. chimii 12, 342 [1971].

³ W.-D. Hunnius, Dissertation, Freie Universität Berlin 1970.

⁴ O. Glemser, G. Wagner u. B. Krebs, Angew. Chem. 82, 639 [1970].

⁵ J. BÖSCHEN, B. BUSS, B. KREBS u. O. GLEMSER, Angew. Chem. 85, 409 [1973]; J. BÖSCHEN, B. BUSS u. B. KREBS, Acta crystallogr. [Copenhagen] B30, 48 [1974]. Werte für $[N(CH_3)_4]_2Mo_8O_{25} \cdot 5 H_2O$ $[N(CH_3)_4]_2O$ Ber. 11,69, Gef. 11,76. MoO₃ Ber. 81,90, Gef. 81,55. Molverhältnis $N(CH_3)_{4/2}O:MoO_3:H_2O=1:7,9:5.2.$

Die IR-Spektren wurden im Bereich von 600 bis 4000 cm⁻¹ mit dem Gerät der Fa. Beckman IR 7, im Bereich von 300 bis 4000 cm⁻¹ mit dem Gerät IR 12, die Ramanspektren mit dem CARY 82 unter Verwendung eines Krypton-Ionen-Lasers aufgenommen. Für die Kernresonanz-Messungen stand ein Gerät vom Typ WL-9 der Firma Varian, für die Thermogravimetrie die Shevenard-Thermowaage zur Verfügung.

⁶ R. Mattes, Habilitationsschrift, Münster (Westf) 1970; R. Mattes, G. Müller u. H. J. Becher, Z. anorg. allg. Chem. 389, 177 [1972].

⁷ J. Fuchs u. K. F. Jahr, Z. Naturforsch. 23b, 1380

[1968].

⁸ W. GEILMANN u. F. WEIBKE, Z. anorg. allg. Chem. 199, 347 [1931].

⁹ K. Sporek u. A. F. Williams, Analyst 80, 347 [1955].