

Kristallstrukturen und Schwingungsspektren des Heteropolysulfats $[N(CH_3)_4]_6S_2V_2W_{16}O_{62}$ und des Vanadatowolframats $Na[N(CH_3)_4]_2VW_5O_{19} \cdot H_2O$

Crystal Structures and Vibrational Spectra of the Heteropolysulfate $[N(CH_3)_4]_6S_2V_2W_{16}O_{62}$ and the Vanadatotungstate $Na[N(CH_3)_4]_2VW_5O_{19} \cdot H_2O$

Alexandru Botar und Joachim Fuchs*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin

Z. Naturforsch. **37b**, 806–814 (1982); eingegangen am 12. Februar 1982

Discrete Heteropolysulfate Anion, Vanadatotungstate, X-ray, Vibrational Spectra

X-ray analysis of $[N(CH_3)_4]_6S_2V_2W_{16}O_{62}$ furnishes evidence for the existence of a discrete heteropolysulfate ion. The compound crystallizes monoclinic, space group $P2_1/c$ with lattice parameters $a = 13.361(5)$ Å, $b = 25.378(1)$ Å, $c = 28.847(5)$ and $\beta = 91.37(3)^\circ$. Its anion has the configuration (Dawson structure) first observed in $K_6P_2W_{18}O_{62} \cdot 14H_2O$. $[N(CH_3)_4]_2NaVW_5O_{19} \cdot H_2O$, formed as a side product in the preparation of the heteropolysulfate, crystallizes in the orthorhombic space group $Pmnm$ with lattice constants $a = 12.810(3)$ Å, $b = 10.842$ Å and $c = 9.703(4)$ Å. Its anion belongs to the known hexametallate type $M_6O_{19}^{2-}$. The sodium ion is pentacoordinate (trigonal bipyramidal). The water of crystallization belonging to its coordination sphere exhibits the extremely short Na–O distance of 2.19 Å. The $Na^+ \cdots H_2O$ grouping appears to cause an IR as well as Raman active vibration band at 1290 cm^{-1} .

Einleitung

Zahlreiche tetraedrisch aufgebaute Oxoanionen YO_4^{z-} ($Y = \text{Nichtmetall oder Metall}$) bilden Heteropolyverbindungen mit Molybdaten und/oder Wolframat en [1]. Wenig dazu geeignet ist jedoch offenbar das Sulfat-Ion: die Sauerstoff–Sauerstoff-Abstände sind darin erheblich kürzer als in MoO_6 - oder WO_6 -Oktaedern, so daß bei seinem Einbau die angestrebte ideale Kugelpackung der Sauerstoffatome nicht erreicht werden kann. Erst ein Heteropolysulfat ist strukturell gesichert, und zwar das Rubidiumsalz $Rb_2SMo_3O_{10}$, dessen Anion aber keine Inselstruktur besitzt, sondern eine unendliche Kette darstellt. Die Abstandsunterschiede äußern sich hier in einer extremen Verzerrung der MoO_6 -Oktaeder und in einer schlangenlinienförmigen Anordnung der Molybdänatome [2].

Den ersten Hinweis auf die Existenz von Heteropolysulfaten mit *Inselstruktur* ergaben Untersuchungen von A. B. Bekturov *et al.* [3]. Sie beschreiben Vanadatowolframatosulfate mit dem Anion $SV_2W_8O_{34}^{4-}$, aus denen durch Aussettern nach dem Drechsel-Verfahren [4] eine freie Heteropolysäure darstellt bar ist. Auch von uns wurden jetzt sulfathaltige Salze erhalten, die allerdings ein anderes

Analysenverhältnis aufweisen ($S:V:W = 1:2:7$, bzw. $1:1:8$). Die Struktur des relativ gut kristallisierten Tetramethylammoniumsalzes wurde röntgenographisch aufgeklärt.

Bei den Versuchen zur Darstellung geeigneter Einkristalle wurde als Nebenprodukt die Verbindung $Na[N(CH_3)_4]_2VW_5O_{19} \cdot H_2O$ erhalten. Obwohl bereits aus dem Schwingungsspektrum klar ersichtlich, daß ihr Anion dem wohlbekannten $M_6O_{19}^{2-}$ -Strukturtyp [5] angehört, erschien uns eine Strukturuntersuchung aus zwei Gründen gerechtfertigt:

1. Von Vanadatowolframat en dieses Typs liegt erst eine röntgenographische Untersuchung vor, wobei im Guanidiniumsalz $[C(NH_2)_3]_4V_2W_4O_{19}$ [6] die nahezu kugelförmigen Anionen im Kristall so fehlgeordnet sind, daß die Frage, wie sich der Einbau von Vanadin auf die Metall–Sauerstoff-Abstände auswirkt, noch nicht beantwortet werden kann.

2. Das Schwingungsspektrum von $Na[N(CH_3)_4]_2VW_5O_{19} \cdot H_2O$ zeigt eine ausgeprägte – sowohl IR- wie auch Raman-aktive – Bande bzw. Linie bei 1290 cm^{-1} , die bei einem polysiuren Salz noch nie beobachtet wurde. In den Spektren des von uns ebenfalls dargestellten Guanidiniumsalzes $[C(NH_2)_3]_3VW_5O_{19}$, und des Tetrabutylammoniumsalzes $N(C_4H_9)_4VW_5O_{19}$ tritt diese Bande nicht auf. Auch von M. T. Pope [7], der mehrere Salze mit dem Anion $VW_5O_{19}^{3-}$ untersucht hat, u.a. das „reine“

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Fuchs.
0340-5087/82/0700-0806/\$ 01.00/0

Tetramethylammoniumsalz $[N(CH_3)_4]_3VW_5O_{19}$, wird die Bande nicht erwähnt. Sie muß also ihre Ursache im Kristallwasser bzw. in der Gruppierung $Na^+ - H_2O$ haben, wodurch der Position dieses Kristallwasser-moleküls eine besondere Bedeutung zukommt.

A. Die Kristallstruktur des Tetramethylammonium-wolframatovanadatosulfats $[N(CH_3)_4]_6S_2V_2W_{16}O_{82}$

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Zellparametern $a = 13,361(5)$ Å, $b = 25,378(1)$ Å, $c = 28,847(5)$ Å, $\beta = 91,37(3)^\circ$.

Zur Messung der Reflexintensitäten an einem STOE-Vierkreisdiffraktometer wurde ein nadelförmiger Kristall mit den Abmessungen $0,02 \times 0,02 \times 0,32$ mm verwendet. Wegen der großen Gitterkonstanten und mit Rücksicht auf die Reflexbreite mußte trotz der starken Absorption ($\mu = 374,4 \text{ cm}^{-1}$) mit Cu-K α -Strahlung (Ni-Filter) gemessen werden. Im Bereich $2^\circ < \theta < 50^\circ$ wurden die Intensitäten von 9724 kristallographisch unabhängigen Reflexen ermittelt, von denen 5862 mit $I_0 > 2\sigma(I)$ als beobachtet eingestuft wurden. Aufgrund der grob bestimmten Dichte von $\sim 3 \text{ g/cm}^3$ wurde davon ausgegangen, daß die asymmetrische Einheit 20 Schweratome enthält. Ihre Positionen konnten mit direkten Methoden (Multan) bestimmt werden, die Leichtatomlagen wurden Differenz-Fourier-Synthesen entnommen. Im ersten Stadium wurden für die Verfeinerung der Metallatome Strukturformfaktoren für Wolfram eingesetzt, später auch gewichtet gemittelte Strukturformfaktoren für Wolfram und Vanadin (s.u.).

Nach Durchführung einer Absorptions- und Extinktionskorrektur ($g = 2,786 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) wurde bei Verfeinerung anisotroper Temperaturfaktoren für W (bzw. WV) und isotroper Temperaturfaktoren für S, O, N und C ein abschließender konventioneller R -Wert von 8,0% und ein gewichteter R -Wert von 10,1% erreicht. Gewichtet wurde nach dem Schema $w = 1/[1845 - 10.53 F_0 + 0.0216 F_0^2 - 0.000008 F_0^3]$.

Beschreibung der Struktur

Das Anion der Verbindung besitzt die sog. „Dawson-Struktur“, ein Typ, der erstmals bei der Untersuchung des $K_6P_2W_{18}O_{62} \cdot 14 H_2O$ [8] beobachtet wurde. Darin sind $2 XM_9O_{34}$ -Einheiten über 6 gemeinsame Sauerstoffatome verknüpft. Bereits von H. Wu [9] war erkannt worden, daß vom

$P_2W_{18}O_{62}^{6-}$ zwei isomere Formen existieren. Das isomere Anion wurde bei der Strukturuntersuchung des $Ba_3P_2W_{18}O_{62} \cdot 29 H_2O$ [10] gefunden. Leider besteht in der Literatur bezüglich der Nomenklatur der Isomeren erhebliche Verwirrung, auf die bereits von M. T. Pope [11] hingewiesen wurde.

Nachdem aber die Bezeichnung der Fragmente dieser Strukturen (α - und β - XM_9O_{34}) eindeutig klar gestellt ist, muß der Dawson-Typ und damit auch das Anion $\text{S}_2\text{V}_2\text{W}_{16}\text{O}_{62}^{6-}$ als α -Typ benannt werden.

In Tab. I sind die Atomkoordinaten des $[N(CH_3)_4]_6S_2V_2W_{16}O_{62}$ aufgeführt, Abb. 1 zeigt die Anordnung der Schweratome und des Schwefels im Anion. Die Metallatome sind in zwei Dreiringen und in zwei Sechsringen angeordnet. Innerhalb der Sechsringe alternieren kürzere und längere Abstände, weil die WO_6 -Oktaeder, aus denen das gesamte Anion aufgebaut ist, abwechselnd über gemeinsame Kanten bzw. Ecken verbrückt sind.

Im α -Typ liegen die Eckenverknüpfungen innerhalb der Dreiringe über denen der Sechsringe, während sie im β -Typ auf Lücke stehen.

Bei der Verfeinerung der Metallatome war aus den Temperaturfaktoren erkennbar, daß die beiden Vanadiumatome kristallographisch fehlgeordnet sind. Die Verfeinerung des Populationsparameters bei Eingabe eines mittleren konstant gehaltenen

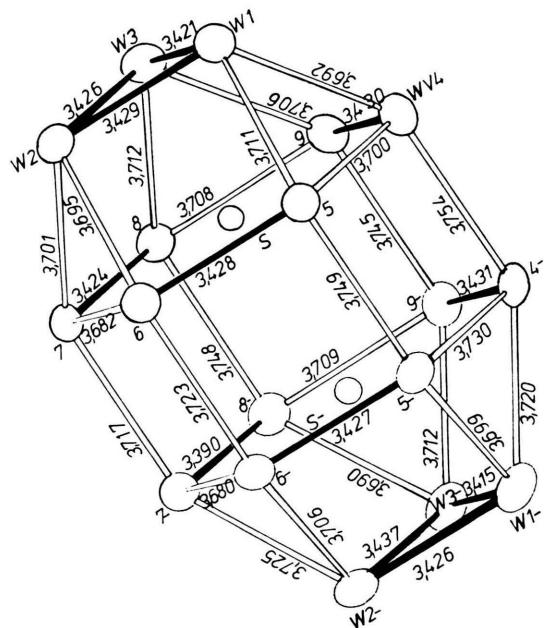


Abb. 1. Anordnung und Abstände der Schweratome im Anion $S_2V_2W_{16}O_{62}^{6-}$.

Tab. I. Atomkoordinaten im $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_6\text{S}_2\text{V}_2\text{W}_{16}\text{O}_{62}$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten angegebenen Stellen.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
W 1	.89371(18)	.29799(9)	.41816(8)
W 2	.74854(18)	.22946(6)	.49392(7)
W 3	.63830(18)	.30497(9)	.40852(8)
WV 4	.90575(20)	.25535(11)	.29608(9)
WV 5	1.02316(17)	.17354(10)	.38849(8)
WV 6	.87643(19)	.10549(10)	.46382(8)
WV 7	.60181(18)	.11416(10)	.45285(8)
WV 8	.49254(17)	.18904(10)	.36679(8)
WV 9	.65006(19)	.26364(10)	.28553(8)
W 1'	.88828(18)	-.00799(11)	.21073(8)
W 2'	.74239(18)	-.07604(9)	.28622(8)
W 3'	.63362(18)	.00022(11)	.20041(8)
WV 4'	.90215(18)	.13828(11)	.21648(8)
WV 5'	1.02071(17)	.05594(10)	.30980(8)
WV 6'	.87348(18)	-.01123(9)	.38554(8)
WV 7'	.59916(20)	-.00201(10)	.37434(9)
WV 8'	.49026(18)	.07115(11)	.28863(9)
WV 9'	.64601(19)	.14618(11)	.20693(8)
S	.75831(7)	.1850(4)	.3761(3)
S'	.7555(8)	.0661(4)	.2952(3)
O 1	.975(2)	.350(1)	.431(1)
O 2	.738(2)	.238(1)	.553(1)
O 3	.565(2)	.359(1)	.414(1)
O 4	.991(2)	.295(1)	.272(1)
O 5	1.147(2)	.186(1)	.392(1)
O 6	.914(2)	.076(1)	.515(1)
O 7	.546(2)	.086(1)	.500(1)
O 8	.369(2)	.209(1)	.364(1)
O 9	.586(3)	.309(1)	.255(1)
O 1'	.967(2)	-.032(1)	.170(1)
O 2'	.267(2)	.359(1)	.206(1)
O 3'	.561(3)	-.021(1)	.154(1)
O 4'	.989(2)	.158(1)	.178(1)
O 5'	1.142(2)	.051(1)	.302(1)
O 6'	.091(2)	.436(1)	.080(1)
O 7'	.545(2)	-.048(1)	.407(1)
O 8'	.369(2)	.070(1)	.267(1)
O 9'	.575(2)	.167(1)	.162(1)
O 44'	.893(2)	.201(1)	.248(1)
O 55'	1.027(2)	.109(1)	.355(1)
O 66'	.895(2)	.048(1)	.424(1)
O 77'	.583(2)	.059(1)	.411(1)
O 88'	.480(2)	.126(1)	.334(1)
O 99'	.660(2)	.210(1)	.241(1)
O 12	.853(2)	.278(1)	.479(1)
O 13	.771(2)	.336(1)	.413(1)
O 14	.894(2)	.294(1)	.351(1)
O 15	.978(2)	.236(1)	.416(1)
O 23	.661(2)	.284(1)	.471(1)
O 26	.841(2)	.173(1)	.488(1)
O 27	.642(2)	.179(1)	.479(1)
O 38	.546(2)	.248(1)	.400(1)
O 39	.660(2)	.303(1)	.344(1)
O 45	.986(2)	.208(1)	.331(1)
O 49	.784(2)	.287(1)	.273(1)
O 56	.995(2)	.136(1)	.444(1)
O 67	.738(2)	.090(1)	.460(1)

Tab. I (Fortsetzung).

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
O 78	.493(2)	.153(1)	.424(1)
O 89	.552(2)	.220(1)	.315(1)
O 12'	.849(2)	-.071(1)	.243(1)
O 13'	.764(2)	-.013(1)	.177(1)
O 14'	.888(2)	.064(1)	.200(1)
O 15'	.971(2)	.007(1)	.262(1)
O 23'	.650(2)	-.065(1)	.233(1)
O 26'	.836(2)	-.053(1)	.332(1)
O 27'	.642(2)	-.048(1)	.326(1)
O 38'	.544(2)	.022(1)	.245(1)
O 39'	.648(2)	.073(1)	.190(1)
O 45'	.985(2)	.110(1)	.267(1)
O 49'	.778(2)	.152(1)	.184(1)
O 56'	.996(2)	.003(1)	.356(1)
O 67'	.735(2)	-.003(1)	.396(1)
O 78'	.493(2)	.019(1)	.333(1)
O 89'	.550(2)	.123(1)	.248(1)
O 0123	.760(2)	.233(1)	.406(1)
O 049	.767(2)	.206(1)	.328(1)
O 056	.843(2)	.151(1)	.389(1)
O 078	.660(2)	.157(1)	.383(1)
O 0123'	.753(2)	.020(1)	.263(1)
O 049'	.768(2)	.114(1)	.267(1)
O 056'	.840(2)	.061(1)	.329(1)
O 078'	.659(2)	.066(1)	.320(1)
N 1	.265(3)	.037(2)	.442(1)
C 11	.164(5)	.041(3)	.444(2)
C 12	.298(5)	.072(3)	.403(2)
C 13	.312(7)	.044(4)	.484(3)
C 14	.296(7)	-.022(4)	.432(3)
N 2	.244(3)	.202(3)	.234(2)
C 21	.355(5)	.216(3)	.242(2)
C 22	.182(5)	.241(3)	.213(3)
C 23	.209(6)	.179(3)	.278(3)
C 24	.240(6)	.148(3)	.209(3)
N 3	.242(4)	.343(2)	.382(2)
C 31	.232(6)	.302(3)	.416(3)
C 32	.221(6)	.393(3)	.404(3)
C 33	.341(6)	.342(3)	.352(3)
C 34	.168(6)	.328(4)	.345(3)
N 4	.752(5)	.453(2)	.320(2)
C 41	.652(8)	.446(4)	.312(3)
C 42	.781(6)	.506(3)	.300(3)
C 43	.803(9)	.452(5)	.364(5)
C 44	.805(7)	.403(4)	.307(3)
N 5	.762(4)	.093(2)	.054(2)
C 51	.763(7)	.046(4)	.079(3)
C 52	.830(9)	.131(5)	.010(4)
C 53	.774(6)	.082(3)	.005(3)
C 54	.647(6)	.113(3)	.053(3)
N 6	.901(4)	.340(2)	.151(2)
C 61	.903(5)	.363(3)	.101(2)
C 62	.817(7)	.304(4)	.170(3)
C 63	.996(9)	.354(5)	.168(4)
C 64	.972(9)	.299(5)	.144(5)

Temperaturfaktors zeigte, daß die Vanadiumatome offenbar auf die Schweratompositionen 4 bis 9 bzw.

4' bis 9' (s. Abb. 1) verteilt sind. Diese Atome WV wurden dann mit gemittelten Strukturformfaktoren (W:V = 5:1) verfeinert. Die Fehlordnung besteht sehr wahrscheinlich darin, daß das Anion um die pseudo-dreizählig Achse und senkrecht dazu um 180° gedreht im Kristall vorliegen kann. Eine statistische Verteilung auf die genannten Positionen kann dann eintreten, wenn die beiden Vanadiumatome eine der vier in Abb. 2 gezeigten Anordnungen besitzen.

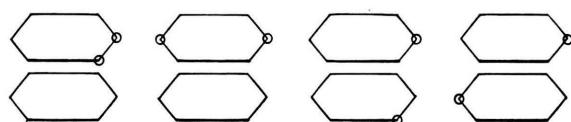


Abb. 2. Mögliche Vanadinpositionen in dem im Kristallgitter fehlgeordneten Anion.

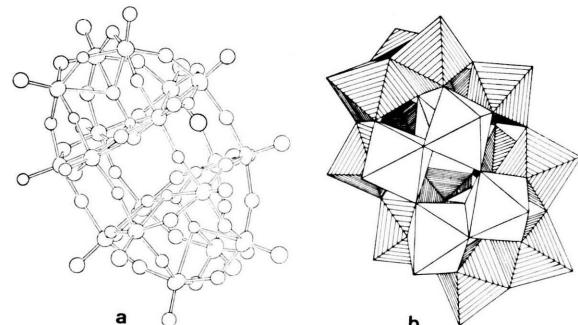


Abb. 3. ORTEP-Zeichnung des Anions $S_2V_2W_{16}O_{62}^{6-}$ (a) und seine Polyederdarstellung (b).

Abb. 3 zeigt eine ORTEP-Zeichnung des gesamten Anions. Die WO_6 -Oktaeder enthalten jeweils ein terminales Sauerstoffatom (O_t), vier verbrückende Atome (O_b) und ein Sauerstoffatom (O_c), das gleichzeitig mit 2 oder 3 Metallatomen und mit Schwefel verbunden ist. Die Sauerstoffatome sind ein-, zwei-, drei- oder vierziffrig benannt, so daß die jeweiligen Bindungspartner erkennbar sind. In Tab. II sind die Metall-Sauerstoff-Abstände aufgeführt. Die Mittelwerte für die Abstände M– O_t betragen 1,70 Å, für M– O_b 1,91 Å und für M– O_c 2,4 Å. Abb. 4 zeigt die Verteilung der Tetramethylammoniumionen und der Anionen in der Elementarzelle.

B. Die Kristallstruktur des Wolframatovanadats $[N(CH_3)_4]_2NaVW_5O_{19} \cdot H_2O$

Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pmnm mit den Gitterparametern

$a = 12,810(3)$ Å, $b = 10,842(4)$ Å und $c = 9,703(4)$ Å. Zur Strukturbestimmung wurden an einem Siemens-Einkristalldiffraktometer die Intensitäten von 1558

Tab. II. Metall-Sauerstoff-Abstände im $S_2V_2W_{16}O_{62}^{6-}$.

W 1	O 1	1,72(3)	W 1'	O 1'	1,70(3)
	O 12	1,92(3)		O 12'	1,92(3)
	O 13	1,90(3)		O 13'	1,91(3)
	O 14	1,93(3)		O 14'	1,86(3)
	O 15	1,92(3)		O 15'	1,86(3)
	O 0123	2,45(3)		O 0123'	2,47(3)
W 2	O 2	1,72(3)	W 2'	O 2'	1,70(3)
	O 12	1,92(3)		O 12'	1,92(3)
	O 23	1,93(3)		O 23'	1,96(3)
	O 26	1,91(3)		O 26'	1,88(3)
	O 27	1,95(3)		O 27'	1,92(3)
	O 0123			O 0123'	
W 3	O 3	1,70(3)	W 3'	O 3'	1,72(3)
	O 13	1,95(3)		O 13'	1,72(3)
	O 23	1,88(3)		O 23'	1,93(3)
	O 38	1,91(3)		O 38'	1,87(3)
	O 39	1,90(3)		O 39'	1,89(3)
	O 0123	2,44(3)		O 0123'	2,43(2)
WV 4	O 4	1,69(3)	WV 4'	O 4'	1,72(3)
	O 44'	1,95(3)		O 44'	1,85(3)
	O 14	1,88(3)		O 14'	1,95(3)
	O 45	1,89(3)		O 45'	1,95(3)
	O 49	1,92(3)		O 49'	1,92(3)
	O 049	2,43(2)		O 049'	2,41(3)
WV 5	O 5	1,68(3)	WV 5'	O 5'	1,65(3)
	O 55'	1,90(3)		O 55'	1,88(3)
	O 15	1,89(3)		O 15'	1,95(3)
	O 45	1,92(3)		O 45'	1,89(3)
	O 56	1,90(3)		O 56'	1,93(3)
	O 056	2,47(3)		O 056'	2,49(3)
WV 6	O 6	1,72(2)	WV 6'	O 6'	1,74(3)
	O 66'	1,88(3)		O 66'	1,89(3)
	O 26	1,91(3)		O 26'	1,94(3)
	O 56	1,87(3)		O 56'	1,90(3)
	O 67	1,89(3)		O 67'	1,90(3)
	O 056	2,49(3)		O 056'	2,49(2)
WV 7	O 7	1,70(3)	WV 7'	O 7'	1,67(3)
	O 77'	1,85(3)		O 77'	1,90(3)
	O 27	1,90(3)		O 27'	1,92(3)
	O 67	1,93(3)		O 67'	1,90(3)
	O 78	1,92(3)		O 78'	1,91(3)
	O 078	2,45(2)		O 078'	2,47(3)
WV 8	O 8	1,73(3)	WV 8'	O 8'	1,73(3)
	O 88'	1,86(3)		O 88'	1,92(3)
	O 38	1,91(3)		O 38'	1,92(3)
	O 78	1,87(3)		O 78'	1,84(3)
	O 89	1,89(3)		O 89'	1,95(3)
	O 078	2,41(3)		O 078'	2,42(3)
WV 9	O 9	1,66(3)	WV 9'	O 9'	1,66(3)
	O 99'	1,87(3)		O 99'	1,91(3)
	O 39	1,95(3)		O 39'	1,92(3)
	O 49	1,92(3)		O 49'	1,91(3)
	O 89	1,92(3)		O 89'	1,86(3)
	O 049	2,44(2)		O 049'	2,48(3)

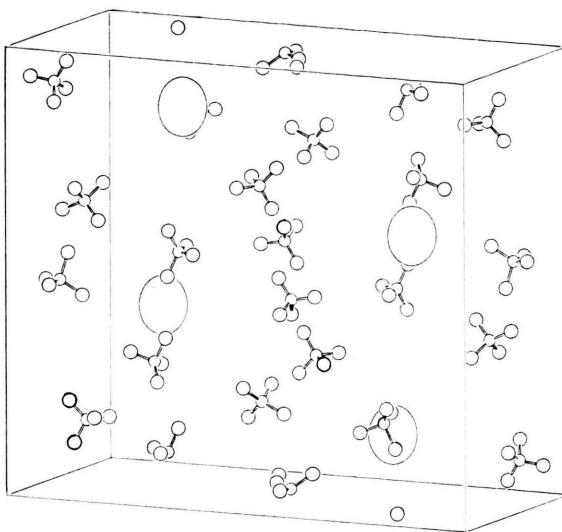


Abb. 4. Verteilung der Tetramethylammoniumionen und der Anionen in der Elementarzelle. Die Anionen sind nur durch große Ellipsen angedeutet.

kristallographisch unabhängigen Reflexen (davon 1245 mit $I_0 > 2\sigma(I)$) mit MoK_α -Strahlung (Zr-Filter) im Bereich $5^\circ < 2\theta < 54^\circ$ gemessen. Da die zu erwartende Struktur bekannt war, ergeben sich die Schweratompositionen mühelos aus der Patterson-Synthese. Die Leichtatomlagen wurden Differenz-Fourier-Synthesen entnommen. Sämtliche Schweratome besetzen spezielle Lagen mit der Multiplizität 1/2. Bei ihrer Verfeinerung war aus den Temperaturfaktoren leicht erkennbar, daß das Vanadiumatom in der zentrosymmetrischen Raumgruppe die mit VW 2 gekennzeichnete Position zur Hälfte besetzt. Deshalb wurde bei der Verfeinerung dieser Position ein gemittelter Strukturformfaktor ($V:W = 1:1$) benutzt. Nach Auffinden der Leichtatome wurde untersucht, ob in Wirklichkeit eine azentrische Raumgruppe vorliegt und sich so das Vanadiumatom lokalisieren läßt. Die Verfeinerung in $\text{Pmn}2_1$ unter Fortlassen der Positionen VW 2 ergab zwei nahezu gleich starke Restmaxima. Auch die Verfeinerung des Populationsparameters für die dann eingesetzten Atome brachte das Ergebnis, daß das Vanadiumatom statistisch mit etwa gleicher Verteilung auf die spiegelbildlichen Positionen verteilt ist, so daß kein Grund für die Annahme einer nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe besteht. Die abschließende Verfeinerung ergab nach Durchführung einer Absorptionskorrektur ($\mu = 227,7 \text{ cm}^{-1}$) und nach Gewichtung nach dem Schema

$$w = 1/(118,1 - 2,01 F_0 + 0,015 F_0^2 - 0,000018 F_0^3)$$

einen R -Wert von 7,4%.

Beschreibung der Struktur

Das Anion zeigt, wie erwartet, den bekannten M_6O_{19} -Typ: die Metallatome sind oktaedrisch angeordnet, jedes Metallatom ist seinerseits oktaedrisch von Sauerstoff umgeben, das zentrale Sauerstoffatom (hier O 123, s. Tab. III) ist mit allen 6 Metallatomen verbunden. Sehr genaue Strukturuntersuchungen dieses Typs wurden bereits am $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2\text{W}_6\text{O}_{19}$ [12] am $[\text{HN}_3\text{P}_3(\text{NMe}_2)_6]_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ [13] und an $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [14] durchgeführt.

Tab. III. Atomkoordinaten im $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{NaVW}_5\text{O}_{19} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Multiplizität
W 1	.06986(9)	.19075(15)	.25	.5
VW 2	.25	.34172(16)	.41453(21)	.5
W 3	.25	.04060(12)	.41994(14)	.5
O 1	-.065(3)	.212(6)	.25	.5
O 2	.25	.448(3)	.538(3)	.5
O 3	.25	-.072(2)	.542(3)	.5
O 12	.107(1)	.309(2)	.387(2)	1.
O 13	.106(1)	.072(2)	.385(2)	1.
O 22	.25	.434(3)	.25	.25
O 23	.25	.189(2)	.523(2)	.5
O 33	.25	-.056(2)	.25	.25
O 123	.25	.189(3)	.25	.25
O 10(H_2O)	-.25	.375	.25	.25
Na	-.25	.174(2)	.25	.25
N	.029(3)	-.307(3)	.25	.5
C 1	.096(2)	-.303(4)	.377(3)	1.
C 2	-.034(4)	-.182(5)	.25	.5
C 3	-.039(4)	-.421(5)	.25	.5

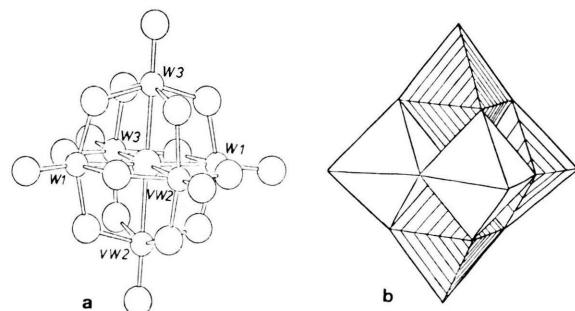


Abb. 5 zeigt die ORTEP-Zeichnung des Anions und seine Polyederdarstellung. Die Atomkoordinaten

sind in Tab. III aufgeführt. Als Ursprung wurde $\bar{1}$ gewählt, die Symmetrieeoperationen sind $x, y, z; 1/2-x, y, z; x, y, 1/2-z; 1/2-x, y, 1/2-z$ (zuzüglich Zentrosymmetrie). Bei der Betrachtung der Metall–Sauerstoff-Abstände (s. Tab. IV) ist der Einfluß des Vanadins bestenfalls aus dem etwas kürzeren Abstand VW₂–O₂ (1,66 Å) ablesbar.

Interessant ist, besonders im Zusammenhang mit den später diskutierten Spektren, die Koordination

Tab. IV. Wichtigste Abstände und Winkel im $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{NaVW}_5\text{O}_{19} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

W1	O 1	1,74(3)	Na	O 1(e)	2,41(3)
	O 12	1,91(2)		O 1(d)	2,41(3)
	O 13	1,89(2)		O 3(e)	2,30(3)
	O 12(a)	1,91(2)		O 3(f)	2,30(3)
	O 13(a)	1,89(2)		O 10	2,19(5)
	O 123	2,308(1)			
VW2	O 2	1,66(3)	O 10	Na O 3	118,7(8)
	O 12	1,89(2)	O 3	Na O 3	122,7(12)
	O 22	1,89(2)	O 10	Na O 1	80,3(9)
	O 23	1,96(2)	O 1	Na O 3	94,7(10)
	O 12(b)	1,89(2)	O 1	Na O 1	160,6(7)
	O 123	2,30(2)			
W3	O 3	1,7(3)			
	O 13	1,91(2)			
	O 23	1,90(2)			
	O 33	1,95(1)			
	O 13(b)	1,91(2)			
	O 123	2,30(2)			

Die Indices beziehen sich auf folgende Symmetrieeoperationen:

(a) $x, y, 1/2-z$; (b) $1/2-x, y, z$; (c) $-x-1/2, y, z$;
 (d) $-x-1/2, y, z$; (e) $-x, -y, 1-z$;
 (f) $-x, -y, z-1/2$.

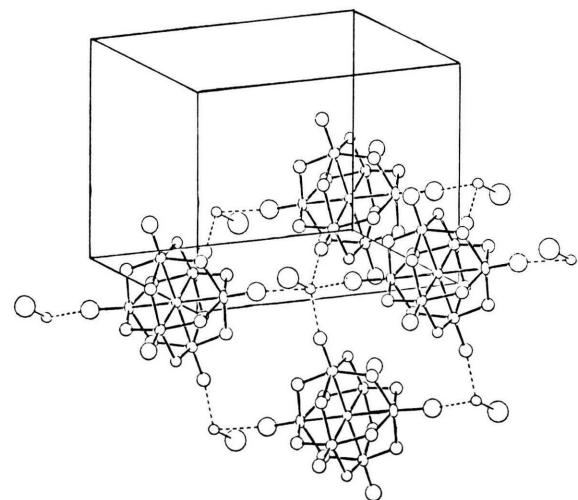


Abb. 6. Koordination des Na^+ im $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{VW}_5\text{O}_{19} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

des Na^+ . Das fünffach (trigonal-bipyramidal) koordinierte Kation ist von terminalen Sauerstoffatomen von vier Anionen sowie dem Kristallwasser-Molekül umgeben, wobei das letztere ($\text{O}10$) den extrem niedrigen Abstand von 2,19(5) Å aufweist. Abb. 6 zeigt die Koordination des Na^+ .

Schwingungsspektren

Während das Raman-Spektrum des $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ im Schwingungsbereich terminaler Sauerstoffatome eine sehr starke Linie bei 992 cm^{-1} und eine schwache bei 968 cm^{-1} zeigt, ist beim $\text{S}_2\text{V}_2\text{W}_{16}\text{O}_{62}^{6-}$ die erstere dreifach aufgespalten (998, 985, 977 cm^{-1}), die schwache liegt bei 958 cm^{-1} . Leider zerlegt sich die Substanz im Laserstrahl, so daß nur Spektren geringer Qualität erhalten werden. Von den drei weiteren deutlich hervortretenden Raman-Linien bei 753, 377 und 228 cm^{-1} treten die beiden letzteren auch im Spektrum des $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ auf.

Den IR-Spektren des $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ und des $\text{S}_2\text{V}_2\text{W}_{16}\text{O}_{62}^{6-}$ sind nur Banden bei $960, 800$ und 370 cm^{-1} gemeinsam. Das Spektrum des Heteropolysulfats ist eigenartigerweise viel bandenärmer (s. Tab. V). Am interessantesten sind die Schwingungen der Sauerstoffatome um das Heteroatom.

Tab. V. IR- und Ramanbanden des $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{S}_2\text{V}_2\text{W}_{16}\text{O}_{62}$ und des $(\text{NH}_3)_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot \text{aq}$ [cm^{-1}].

$\text{S}_2\text{V}_2\text{W}_{16}\text{O}_{62}^{6-}$		$\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$	
IR	Raman	IR	Raman
1200 vw			
1155 w	1165	1090 s	
1070 m	1065	1020 w	1025
960 s	998	960 s	992
950 s	985	950 s	968
	977		913
880 sh	958	905 s	855
800 vs, b	753	800 vs, b	
		600 m	545
510 w	377	565 w	467
		528 s	375
465 m		470 m	264
370 s	228	370 s	228
		320 s	175
			122
			105
			72

Das $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ zeigt zwei P–O-Valenzschwingungsbanden (1090 und 1020 cm^{-1}), wie es aufgrund der Molekülsymmetrie (dreizählige Achse) zu erwarten ist. Beim $\text{S}_2\text{V}_2\text{W}_{16}\text{O}_{62}^{6-}$ treten drei S–O-Valenzschwingungen auf bei $1200, 1155$ und

1070 cm⁻¹, von denen die beiden letztgenannten auch im Ramanspektrum zu erkennen sind. Die Symmetrierniedrigung gegenüber dem Wolframato-phosphat ist sicher auf die Nachbarschaft der Vanadium-atome zurückzuführen. Das IR-Spektrum des $S_2V_2W_{16}O_{62}^{6-}$ entspricht dem von Bekturov *et al.* [3] angegebenen Spektrum der Verbindungen, die mit einem Anion $SV_2W_8O_{34}^{4-}$ formuliert werden, sicher aber das Anion $S_2V_4W_{14}O_{62}^{2-}$ enthalten.

Das Schwingungsspektrum des $VW_5O_{19}^{3-}$ (Abb. 7) ist dem des $W_6O_{19}^{2-}$ sehr ähnlich. Natürlich ist es aufgrund der Symmetrierniedrigung bandenreicher. Da für das $W_6O_{19}^{2-}$ bereits eine Normalkoordinatenanalyse durchgeführt wurde [5], ist eine weitgehende Zuordnung möglich. Die symmetrische Valenzschwingung terminaler Sauerstoffatome, v_1^* , liegt um 11 Wellenzahlen höher (1003 cm⁻¹) als im $W_6O_{19}^{2-}$. Sie läßt keine Aufspaltung erkennen, aber eine etwas verbreiterte Flanke nach niedrigeren Wellenzahlen. Die Bande für die ungleichphasige Schwingung dieser Atome, v_4 , ist offenbar aufgespalten.

* Die Bezeichnung der Schwingungen ist der Arbeit von R. Mattes, H. Bierbüße und J. Fuchs [5] entnommen.

ten, in ihrem Bereich treten allerdings im Raman-Spektrum drei Banden auf (973, 957 und 952 cm⁻¹). So ist schwer zu entscheiden, welche davon einer der jetzt auch Raman-aktiven Banden zukommt, die durch Aufspaltung der IR-aktiven F_{1u} -Schwingung des $W_6O_{19}^{2-}(v_{12})$ entsteht. Von den Banden, die durch Schwingungen verbrückender Sauerstoffatome hervorgerufen werden, ist nur die totalsymmetrische (v_2) etwas aufgespalten (560 und 547 cm⁻¹). Der Einfluß des Vanadiums äußert sich sonst nur in leichten Änderungen der Wellenzahl. Erstaunlich ist allerdings der starke Anstieg der dreifach entarteten Valenzschwingung (v_8) von 658 auf 753 cm⁻¹. Sehr deutlich sind die Aufspaltungen bei der totalsymmetrischen Schwingung der Metallatome, v_3 (272 und 232 cm⁻¹) und bei der ungleichphasigen Schwingung der Metallatome, v_7 (191 und 173 cm⁻¹). Bei 439 und 455 cm⁻¹ treten schwach die sonst IR-aktiven Banden hervor, die der asymmetrischen Deformationsschwingung der Metallatome, v_{15} , entstammen.

Im IR-Spektrum besteht eine auffällige Abweichung nur in der Aufspaltung der asymmetrischen Valenzschwingung der endständigen Sauerstoff-

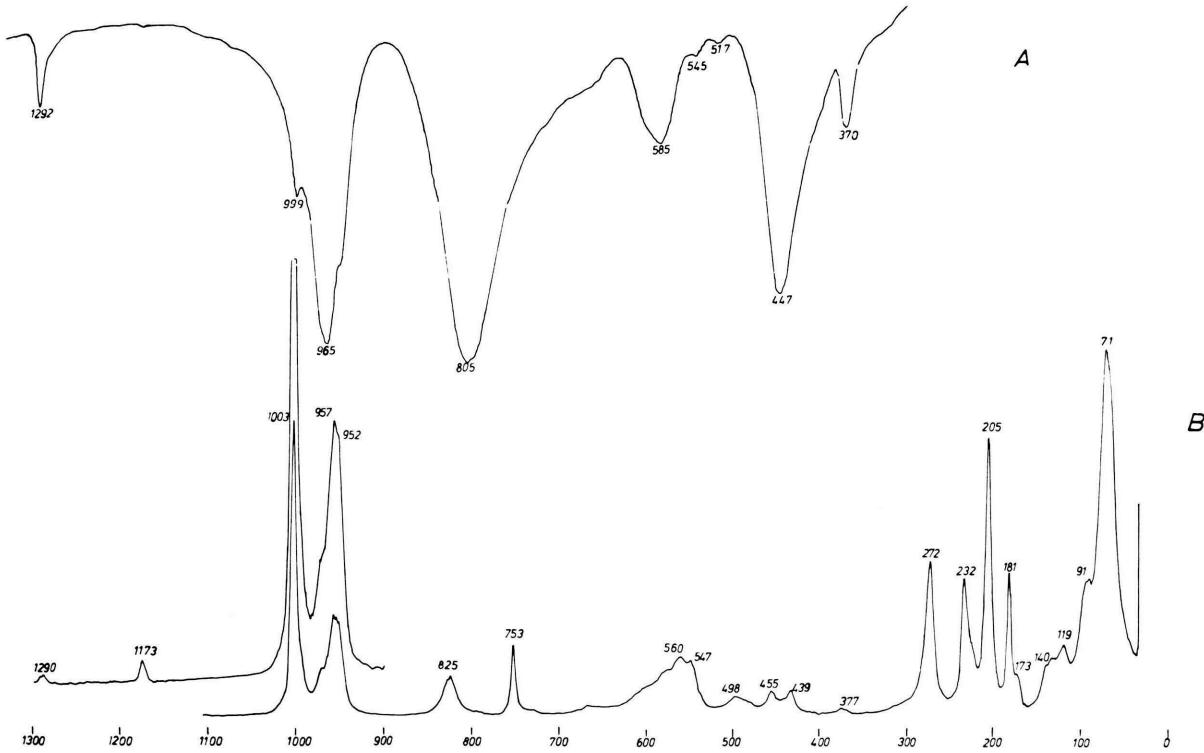


Abb. 7. IR- (A) und Ramanspektrum (B) des $Na[N(CH_3)_4]_2VW_5O_{19} \cdot H_2O$.

Tab. VI. Gemittelte Sauerstoff–Sauerstoff-Abstände in einigen Polyanionen. Die Zahlen in Klammern geben die Anzahl der jeweils gemittelten Abstände an.

	$[N(CH_3)_4]_6S_2V_2W_{16}O_{62}$	$[N(CH_3)_4]_4SiW_{12}O_{40}$	$[H_5O_2]_3PW_{12}O_{40}$	$[N(CH_3)_4]_2NaVW_5O_{19} \cdot H_2O$	$[N(C_4H_9)_4]_2W_6O_{19}$
t–Ob	2,795(72)	2,812(12)	2,820(4)	2,841(12)	2,848(12)
b–Ob	2,651(72)	2,638(12)	2,621(4)	2,629(20)	2,643(20)
b–Oc	2,838(36)	2,754(9)	2,820(3)	2,621(12)	2,643(12)
c–Oc	2,434(24)	2,638(3)	2,499(1)		
–O	2,722(204)	2,727(36)	2,727(12)	2,6846(44)	2,6989(44)

atome, ν_{12} (950 und 965 cm⁻¹, im $W_6O_{19}^{2-}$: 977 cm⁻¹). Am interessantesten an diesem Spektrum ist jedoch die scharfe Bande bei 1290 cm⁻¹, die auch im Ramanpektrum deutlich erkennbar ist. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, tritt diese Bande bei sonst keinem der bis jetzt bekannten Salze mit dem Anion $VW_5O_{19}^{3-}$ auf, und sie wird auch mit Sicherheit nicht durch das Tetramethylammonium-Ion verursacht. Sie kann also nur durch die Gruppierung $Na^+ \cdots OH_2$ mit ihrem extrem kurzen Abstand hervorgerufen werden.

Diskussion der Strukturen

Das Anion $S_2V_2W_{16}O_{62}^{6-}$ zeigt einen bemerkenswerten Unterschied gegenüber den bis jetzt bekannten anderen Anionen vom Dawson-Typ. Während im $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$ [15] und besonders im $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$ [15] die von den Metallatomen gebildeten Sechsringe deutlich gewellt sind, liegen sie im $S_2V_2W_{16}O_{62}^{6-}$ nahezu planar vor. Die größte Abweichung beträgt $\Delta z = 0,02$ Å ($z =$ absolute Koordinate in Richtung der pseudo-dreizähligen Achse). Im $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$ ist $\Delta z = 0,08$ Å, im $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$ $\Delta z = 0,50$ Å.

Die vier Ebenen, die durch die zwei Dreiringe und die zwei Sechsringe gebildet werden, sind praktisch parallel. Die größte Abweichung zwischen ihren Normalen beträgt 0,33°.

Möglicherweise ist dies auf einen „glättenden“ Einfluß des Vanadiums zurückzuführen. Dies wirft die generelle Frage nach der Funktion des Vanadiums auf, das offenbar stabilisierend wirkt: ein „reines“ Wolframatosulfat ist bisher unbekannt, das $W_6O_{19}^{2-}$ ist in wäßriger Lösung im Gegensatz zu $VW_5O_{19}^{3-}$ und $V_2W_4O_{19}^{4-}$ instabil. Die Funktion kann einmal darin bestehen, daß Ladungsunterschiede im Innern des Anions ausgeglichen werden. Wichtiger erscheint jedoch einfach der Einfluß auf die Gesamtladung des Anions. Offenbar kommt

jeder Polyanionenstruktur eine optimale Ladung zu. Dieses Phänomen ist allerdings aus mehreren Gründen bei Heteropolyverbindungen ungleich schwerer systematisch analysierbar als bei Isopolyanionen.

1. Eine Ladungsänderung, z. B. in Heteropolywolframaten, kann auf mehrfache Weise bewirkt werden: durch Austausch des Heteroatoms, durch Ersatz des Wolframs durch ein Metall anderer Oxydationsstufe, z. B. V⁵, und durch Protonierung.

2. Ein Ersatz des W^{VI} durch V^V äußert sich, wie Tab. V zeigt, kaum signifikant in den Metall–Sauerstoff- oder Sauerstoff–Sauerstoff-Abständen, zumal alle bisher bekannten Strukturen von solchen „gemischten“ Heteropolyverbindungen fehlgeordnet sind.

3. Die Frage, welche Ladung für einen bestimmten Poianionentyp optimal ist, wird offenbar durch die Gegenionen mitbeeinflußt. Kationen, die in eine sehr direkte Wechselwirkung mit den Sauerstoffatomen des Polyanions treten, z. B. Ammonium-Ionen, primäre Amine, aber auch Alkali- und Erdalkali-Ionen, scheinen relativ höhere Ladungen zu bevorzugen, während Tetraalkylammonium- und Tetraphenylphosphonium-Ionen sowie kronenethergeschützte Kationen mit niedriger geladenen Anionen stabile Verbindungen bilden.

Allein der Einfluß des Heteroatoms teilt sich deutlich in den Sauerstoff–Sauerstoff-Abständen mit. So liegt der Abstand O_c–O_c im $S_2V_2W_{16}O_{62}^{3-}$ mit 2,434 Å um 10,8% unter dem mittleren O–O-Abstand (2,722 Å), während diese Abweichung im $PW_{12}O_{40}^{3-}$ —8,4%, im $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ nur —3,3% (s. Tab. VI) beträgt. Hier sind die Sauerstoff–Sauerstoff-Abstände ein echtes Stabilitätskriterium, und es wird verständlich, daß das Heteropolysulfat an der unteren Grenze der Stabilitätsskala liegt.

Experimentelles

Das von Bekturov *et al.* [3] beschriebene Natriumvanadatowolframatosulfat, für dessen Darstellung keine genaue Vorschrift angegeben wurde, ist auf folgendem Wege erhältlich: 6,6 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ werden in 50 ml Wasser gelöst. Der 0,4-M-Lösung werden 35,5 ml 0,8 N H_2SO_4 zugefügt, entsprechend einem Ansäuerungsgrad von $1,5 \text{H}^+/\text{WO}_4^{2-}$. Nach zweistündigem Kochen wird eine Lösung von 0,97 g $\text{NaVO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in 30 ml H_2O hinzugefügt und der pH-Wert durch Zugabe von 0,8 N H_2SO_4 auf 1,0 eingestellt. Nach langsamem Einengen (*ca.* 1 h) auf ein Volumen von 30 bis 40 ml werden nach Erkalten der roten Lösung kleine Mengen eines gelben Nebenprodukts abfiltriert. Die Verbindung kristallisiert langsam in sehr feinen roten Nadeln. Durch Umkristallisieren aus verd. H_2SO_4 ($\text{pH} = 1,5$) werden kompakte rote Kristalle erhalten, die allerdings an der Luft rasch verwittern.

Hexakis-tetramethylammonium-divanadatohexadecawolframatodisulfat, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_6\text{S}_2\text{V}_2\text{W}_{16}\text{O}_{62}$ (4544,4)

Eine Lösung von 1 g des frisch umkristallisierten Natriumsalzes wird in möglichst wenig Wasser gelöst und durch Zugabe von etwas verd. H_2SO_4 auf einen pH-Wert von 3,0 gebracht. Nach Zusatz einer Lösung von 4,6 g Tetramethylammoniumbromid in 40 ml H_2O fällt ein Niederschlag, der nach Abfiltrieren mit wenig Wasser gewaschen wird. Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser werden hellrote, nadelförmige Kristalle erhalten.

Wegen der geringen Ausbeute an eindeutig einheitlichem Kristallmaterial wurde nur der Gehalt

an C, H und V bestimmt (in Klammern die berechneten Werte).

Ber.	C 6,34	H 1,60	V 2,24,
Gef.	C 6,29	H 1,63	V 2,15.

Natrium-ditetramethylammonium-vanadatopen-ta-wolframat-hydrat, $\text{Na}[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{VW}_5\text{O}_{19} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1463,5)

Einer Lösung von 1,2 g NaVO_3 in 50 ml H_2O wird eine Lösung von 13,2 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 75 ml H_2O zugefügt und mit halbkonzentrierter Schwefelsäure ein pH-Wert von 2,0 eingestellt (*ca.* 4,8 ml). Durch etwa halbstündiges Kochen wird auf ein Volumen von 70–80 ml eingeengt. Nach Erkalten der orangefarbenen Lösung wird tropfenweise eine Lösung von 6 g Tetramethylammoniumbromid in 40 ml H_2O zugefügt. Der gelbe Niederschlag wird aus heißem Wasser umkristallisiert.

Ber.	W 62,8	V 3,48	Na 1,57	N 1,91	C 6,57	H 1,79,
Gef.	W 62,1	V 3,32	Na 1,52	N 1,92	C 6,35	H 1,72.

Analytisches: Mikroanalysen wurden von der Firma Dr. H. Malissa/G. Reuter, 5251 Elbach, durchgeführt. Raman-Spektren wurden mit dem Gerät Cary 82, IR-Spektren mit Geräten der Fa. Beckman Instruments aufgenommen.

Herrn Dr. Wolfgang Dreißig, Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin, danken wir sehr herzlich für die Messungen am Vierkreisdiffraktometer. Ganz besonders danken wir der Alexander-von-Humboldt-Stiftung dafür, daß sie unsere Zusammenarbeit ermöglicht hat.

-
- [1] T. J. R. Weakley, Structure and Bonding **18**, 131 (1974).
 - [2] J. Fuchs, H.-U. Kreusler und A. Förster, Z. Naturforsch. **34b**, 1683 (1979).
 - [3] D. F. Takezhanova, D. V. Begalieva, A. K. Il'yarova und A. B. Bekturov, Dokl. Akad. Nauk SSSR **226**, 605 (1976).
 - [4] E. Drechsel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**, 1452 (1887).
 - [5] R. Mattes, H. Bierbüße und J. Fuchs, Z. Anorg. Allg. Chem. **385**, 230 (1971).
 - [6] K. Nishikawa, A. Kobayashi und Y. Saraki, Bull. Chem. Soc. Jpn. **48**, 889 (1975).
 - [7] C. M. Flynn und M. T. Pope, Inorg. Chem. **10**, 2524 (1971).
 - [8] B. Dawson, Acta Crystallogr. **6**, 113 (1953).
 - [9] H. Wu, J. Biol. Chem. **43**, 189 (1920).
 - [10] K. Y. Matsumoto und Y. Sasaki, J. Chem. Soc. (Chem. Commun.) **1975**, 691.
 - [11] M. T. Pope, Inorg. Chem. **15**, 2008 (1976).
 - [12] J. Fuchs, W. Freiwald und H. Hartl, Acta Crystallogr. **B 34**, 1764 (1978).
 - [13] H. R. Alcock, E. C. Bissel und E. T. Shawl, J. Am. Chem. Soc. **94**, 8603 (1972).
 - [14] A. Griffon, E. Phillipot und M. Maurin, Rev. Chim. Minéral. **17**, 466 (1980).
 - [15] H. d'Amour, Acta Crystallogr. **B 32**, 729 (1976).
 - [16] J. Fuchs, A. Thiele und R. Palm, Z. Naturforsch. **36b**, 161 (1981).
 - [17] G. M. Brown, M. R. Noe-Spirlat, W. R. Busing und H. A. Levy, Acta Crystallogr. **B 33**, 1038 (1977).