

# Zwei- und dreikernige Fluorooxoanionen des Molybdäns und Wolframs. Kristallstrukturen von $K_2(NMe_4)[Mo^V_2O_2F_9] \cdot H_2O$ und $(NMe_4)_2[Mo^{VI}_2O_4F_6(H_2O)]$

Di- und Trinuclear Fluorooxoanions of Molybdenum and Tungsten.

Crystal Structures of  $K_2(NMe_4)[Mo^V_2O_2F_9] \cdot H_2O$  and  $(NMe_4)_2[Mo^{VI}_2O_4F_6(H_2O)]$

Manfred Leimkühler, Norbert Buchholz und Rainer Mattes\*

Anorganisch-Chemisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster,  
Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-4400 Münster

Z. Naturforsch. **44b**, 389–394 (1989); eingegangen am 5. Dezember 1988

Fluorooxomolybdates(V) and (VI), Crystal Structure

From aqueous HF solutions the following fluorooxo complexes have been obtained:  $K_2(NMe_4)[Mo_2O_2F_9] \cdot H_2O$  (**1**),  $K(NMe_4)_2[Mo_3O_6F_9]$  (**2**),  $(NMe_4)_2[Mo_2O_4F_6(H_2O)]$  (**3**),  $(NMe_4)_2[W_2O_4F_6(H_2O)]$  (**4**) and  $(NEt_4)_2[Mo_2O_4F_6]$  (**5**). The structures of **1** and **3** have been fully determined: Crystal data, **1**, orthorhombic, space group  $Abm2$ ,  $a = 632.4(2)$ ,  $b = 2078.8(6)$ ,  $c = 1252.3(4)$  pm,  $Z = 4$ ; 949 reflections,  $R = 0.0203$ . **3**, orthorhombic, space group  $Pca2_1$ ,  $a = 1086.1(2)$ ,  $b = 1386.1(2)$ ,  $c = 1194.4(2)$  pm,  $Z = 4$ ; 1826 reflections,  $R = 0.0231$ . **1** and **3** contain dimeric fluoro-bridged anions. The central atoms of **3** (and of the isostructural **4**) are unequally coordinated. The anion of **2** is a cyclic fluoro-bridged trimer with *cis*-dioxo groups in the molecular plane. In the anion of **5** two octahedra share an edge, occupied by fluoro ligands.

## Einleitung

Nach  $^{19}F$ - und  $^{51}V$ -NMR-Untersuchungen liegen in flußsauren  $V_2O_5$ -Lösungen  $[VOF_4(H_2O)]^-$ -Ionen mit  $C_{4v}$ -Symmetrie vor [1–3]. Ähnliche Verhältnisse gelten vermutlich auch für die Lösungen von Molybdän(V)-Verbindungen. Flußsaure  $MoO_3$ - bzw.  $WO_3$ -Lösungen enthalten nach  $^{19}F$ -NMR-Messungen  $[MO_2F_3(H_2O)]^-$ -Ionen, also Dioxospezies [4,5]. Wie wir in einer vorausgehenden Arbeit am Beispiel von Vanadinverbindungen gezeigt haben [6], kristallisieren aus diesen Lösungen mit Tetraalkylammonium als Gegenionen neuartige zwei- oder dreikernige anionische Fluorooxometallate. Im folgenden berichten wir über die Darstellung solcher Verbindungen mit Molybdän(V) und -(VI) sowie Wolfram(VI) als Zentralatome und ihre strukturelle Charakterisierung.

## Experimentelles

### Synthesen

$K_2(NMe_4)$ - $\mu$ -fluoro-bis(tetrafluorooxomolybdat(V))-hydrat,  $K_2(NMe_4)[Mo_2O_2F_9] \cdot H_2O$  (**1**)

2 g (7,3 mmol)  $MoCl_5$  wurden in 10 ml 40-proz. HF gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von 1,1 g (10 mmol)  $NMe_4Cl$  und 0,1 g (1,3 mmol)  $KCl$  versetzt. Nach Einengen auf etwa 3 ml bildeten sich gut

ausgebildete, quaderförmige, hellblaue Kristalle. Sie wurden unter Stickstoff abgesaugt und in Polyethylengefäßen aufbewahrt.

Analyse:  $C_4H_{14}F_9K_2Mo_2NO_3$  (564,9)

Gef. C 8,6 H 2,4 N 2,5,

Ber. C 8,5 H 2,5 N 2,5.

$K(NMe_4)_2$ -cyclo-tris( $\mu$ -fluoro-trifluorodioxo-molybdat(VI)),  $K(NMe_4)_2[Mo_3O_6F_9]$  (**2**)

1 g  $MoO_3$  (6,9 mmol) wurden in der Hitze in 10 ml 40-proz. HF gelöst und mit 1,5 g (14 mmol)  $NMe_4Cl$  und 0,1 g (1,3 mmol)  $KCl$  versetzt. Beim Einengen und Abkühlen bildeten sich nadelförmige, farblose Kristalle.

Analyse:  $C_8H_{24}F_9KM_3N_2O_6$  (742)

Gef. Mo 38,7 C 13,3 H 3,2 N 3,9,

Ber. Mo 38,8 C 12,9 H 3,2 N 3,8.

$(NMe_4)_2$ - $\mu$ -fluoro-aquo-hexafluoro-tetraoxo-dimolybdat(VI),  $(NMe_4)_2[Mo_2O_4F_6(H_2O)]$  (**3**)

1 g (6,9 mmol)  $MoO_3$  wurden in etwa 10 ml 40-proz. HF gelöst. Dazu wird eine Lösung von 1,1 g (10 mmol)  $NMe_4Cl$  in Wasser gegeben. Beim Einengen und Abkühlen bildeten sich farblose nadelförmige Kristalle.

Analyse:  $C_8H_{26}F_6Mo_2N_2O_5$  (535,8)

Gef. Mo 35,7 C 18,1 H 5,0 N 5,3,

Ber. Mo 35,8 C 17,9 H 4,9 N 5,2.

Auf analoge Weise konnte auch  $(NMe_4)_2[W_2O_4F_6(H_2O)]$  (**4**) dargestellt werden.

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Mattes.

( $\text{NEt}_4$ )<sub>2</sub>-di- $\mu$ -fluoro-bis(difluoro-dioxo-molybdat(VI)), ( $\text{NEt}_4$ )<sub>2</sub>[ $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{F}_6$ ] (**5**)

Zu einer Lösung von 1 g  $\text{MoO}_3$  (6,9 mmol) in 10 ml 40-proz. Flußsäure wurden 2,29 g Tetraethylammoniumchlorid (13,8 mmol) gegeben. Nach dem Einengen und Abkühlen der Lösung fielen längliche, plättchenförmige Kristalle der Verbindung ( $\text{NEt}_4$ )<sub>2</sub>[ $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{F}_6$ ] aus.

Analyse:  $\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{F}_6\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_4$  (630)

Gef. Mo 30,52 F 18,29,

Ber. Mo 30,44 F 18,08.

### Strukturbestimmungen

Gitterkonstanten und Intensitäten wurden mittels eines Syntex-P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometers (Mo-K $\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator) gemessen. Weitere Daten zu den Strukturbestimmungen sind in Tab. I enthalten. Bei der Strukturbestimmung von **1** wurde die Lage des Molybdänatoms durch eine Pattersonsynthese ermittelt. Sie ließ ebenso wenig wie die Statistik der E-Werte eine Entscheidung über die vorliegende Raumgruppe Abmm (Standardaufstellung Cmma, zentrosymmetrisch) oder Abm2 (azentrisch) zu. Die Raumgruppe Abmm konnte nach Lokalisierung der K-Atome (sie hatten untereinander zu kleine Abstände) ausgeschlossen werden. Lagen für die Wasserstoffatome des Kations konnten nur zum Teil gefunden werden. Die  $\text{CH}_3$ -Gruppen wurden daher als starre Gruppen verfeinert. Auch bei der Lösung der Struktur von **3** war die Ermittlung

der Raumgruppe (Pcam, Standardaufstellung Pbcm, zentrosymmetrisch, oder Pca2<sub>1</sub>, azentrisch) wegen Pseudosymmetrie erschwert. Die E-Statistik deutete Zentrosymmetrie an. Eine Verfeinerung in Raumgruppe Pcam nach Lokalisierung der Molybdänatome durch Pattersonmethoden führte mit  $R = 0,10$  zu einem Modell, bei dem die Liganden an den Molybdänatomen fehlgeordnet waren, sich aber zwei verschiedenen individuellen dimeren Ionen zuordnen ließen. Erst die anschließende Verfeinerung in der Raumgruppe Pca2<sub>1</sub> unter Einschluß nur der Atome, die zu einem der beiden Dimeren gehörten, brachte die richtige Lösung mit  $R = 0,023$ . Die Wasserstoffatome des koordinierten Wassermoleküls wurden in Differenzsynthesen aufgefunden, die  $\text{CH}_3$ -Gruppen als starre Gruppen verfeinert. Die Tabellen II und III enthalten die Atomparameter von **1** und **3**.

Nach Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen ist die Wolframverbindung **4** zu **3** isotyp. **2** kristallisiert nach Filmaufnahmen hexagonal, Laue-Symmetrie 6/m, mit den Gitterkonstanten  $a = 1740$  und  $c = 1280$  pm, Reflexe 00*l* mit  $l = 2n+1$  ausgelöscht. **2** ist danach isotyp zu  $\text{M}^{\text{I}}(\text{NMe}_4)_2[\text{V}_3\text{O}_3\text{F}_{12}]$ ,  $\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}$ , K [6]. **5** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/*n* mit  $a = 1119,7(3)$ ,  $b = 822,9(2)$ ,  $c = 1310,8(4)$  pm und  $\beta = 91,44(2)^\circ$ . Die Elementarzelle enthält 2 Formeleinheiten. Die Struktur konnte mit 1474 unabhängigen Reflexen nur bis zu  $R = 0,182$  verfeinert werden. Die Elektronendichte-Differenzsynthese enthielt in der Nähe des Molybdänatoms zwei hohe Restpeaks. Sie zeigen an, daß im untersuchten Kri-

Tab. I. Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung.

| Formel                                      | $\text{K}_2(\text{NMe}_4)[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{F}_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( <b>1</b> ) | $(\text{NMe}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{F}_6(\text{H}_2\text{O})]$ ( <b>3</b> ) |
|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Molmasse                                    | 564,9                                                                                             | 535,8                                                                                |
| Kristallsystem                              | orthorhombisch                                                                                    | orthorhombisch                                                                       |
| Raumgruppe                                  | Abm2                                                                                              | Pca2 <sub>1</sub>                                                                    |
| <i>a</i> (pm)                               | 632,4(2)                                                                                          | 1086,5(2)                                                                            |
| <i>b</i> (pm)                               | 2078,8(6)                                                                                         | 1386,1(2)                                                                            |
| <i>c</i> (pm)                               | 1252,3(4)                                                                                         | 1194,4(2)                                                                            |
| <i>V</i> (mm <sup>3</sup> )                 | 1,646                                                                                             | 1,798                                                                                |
| <i>Z</i>                                    | 4                                                                                                 | 4                                                                                    |
| $\rho_{\text{gem}}$ (g · cm <sup>-3</sup> ) | 2,26                                                                                              | 1,98                                                                                 |
| $\rho_{\text{ber}}$ (g · cm <sup>-3</sup> ) | 2,28                                                                                              | 1,98                                                                                 |
| Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )            | 0,12 × 0,2 × 0,45                                                                                 | 0,1 × 0,1 × 0,4                                                                      |
| Meßtemperatur (K)                           | 300                                                                                               | 300                                                                                  |
| Abs.Koeff. $\mu$ (cm <sup>-1</sup> )        | 20,87                                                                                             | 14,4                                                                                 |
| Abs.Korrektur                               | $\psi$ -scan                                                                                      | $\psi$ -scan                                                                         |
| $2\theta_{\text{max}}$ (°)                  | 54                                                                                                | 54                                                                                   |
| gemessene Reflexe                           | 978                                                                                               | 2271                                                                                 |
| unabh. Reflexe                              |                                                                                                   |                                                                                      |
| mit $I \geq 1,96 \sigma(I)$                 | 949                                                                                               | 1826                                                                                 |
| Parameter                                   | 101                                                                                               | 231                                                                                  |
| <i>R</i>                                    | 0,020                                                                                             | 0,023                                                                                |
| <i>R<sub>w</sub></i>                        | 0,021                                                                                             | 0,023                                                                                |

Tab. II. Atomparameter von **1**.

| Atom | $x \cdot 10^4$ | $y \cdot 10^4$ | $z \cdot 10^4$ | $U_{eq} \cdot 10^3$ |
|------|----------------|----------------|----------------|---------------------|
| Mo   | 5653,5(4)      | 1465,4(1)      | 5000           | 33,7(1)             |
| F1   | 7968(5)        | 1564(2)        | 6027(4)        | 69(1)               |
| F2   | 7571(9)        | 1593(3)        | 3850(4)        | 90(2)               |
| F3   | 3316(6)        | 1680(2)        | 4087(3)        | 65(1)               |
| F4   | 3742(6)        | 1654(2)        | 6184(3)        | 59(1)               |
| F5   | 5916(5)        | 2500           | 5087(6)        | 54(1)               |
| O    | 5541(6)        | 0674(2)        | 4983(7)        | 82(2)               |
| N    | 0000           | 5000           | 2492(6)        | 44(1)               |
| C1   | 1283(12)       | 4554(5)        | 3175(7)        | 85(2)               |
| C2   | 1381(13)       | 5403(5)        | 1824(7)        | 86(3)               |
| K1   | 0707(2)        | 2500           | 5341(1)        | 47,6(4)             |
| K2   | 4100(2)        | 2500           | 2474(1)        | 48,7(4)             |
| OW   | 9681(11)       | 2500           | 2632(6)        | 64(2)               |

Tab. III. Atomparameter von **3**.

| Atom | $x \cdot 10^4$ | $y \cdot 10^4$ | $z \cdot 10^4$ | $U_{eq} \cdot 10^3$ |
|------|----------------|----------------|----------------|---------------------|
| Mo1  | 5741,1(3)      | 2806,9(2)      | 2550,6(4)      | 26,12(9)            |
| Mo2  | 9537,7(3)      | 2176,9(2)      | 2500           | 25,79(9)            |
| F1   | 5608(2)        | 1447(2)        | 2446(4)        | 46,8(9)             |
| F2   | 6413(2)        | 4084(2)        | 2462(3)        | 51,6(8)             |
| F3   | 9562(2)        | 3533(2)        | 2434(5)        | 61(1)               |
| F4   | 9100(3)        | 0894(2)        | 2884(3)        | 75(2)               |
| F5   | 9633(3)        | 2355(3)        | 4136(3)        | 70(1)               |
| F6   | 7583(2)        | 2459(2)        | 2916(2)        | 35,4(7)             |
| OW   | 6650(3)        | 2682(2)        | 0868(3)        | 44(1)               |
| O1   | 4431(3)        | 3058(3)        | 1858(3)        | 53(1)               |
| O2   | 5307(3)        | 2906(2)        | 3903(3)        | 49(1)               |
| O3   | 1059(3)        | 1990(2)        | 2329(3)        | 43(1)               |
| O4   | 8996(3)        | 2023(3)        | 1144(3)        | 54(1)               |
| N1   | 2569(4)        | 0469(2)        | 0013(4)        | 29,9(9)             |
| N2   | 2366(4)        | 4540(2)        | -0109(3)       | 27(1)               |
| C1   | 3322(5)        | -0173(4)       | -0734(5)       | 42(2)               |
| C2   | 1795(5)        | 1110(5)        | -0672(6)       | 50(2)               |
| C3   | 1730(6)        | -0136(5)       | 0727(5)        | 46(2)               |
| C4   | 3391(6)        | 1050(5)        | 0759(5)        | 51(2)               |
| C5   | 1688(5)        | 3959(4)        | 0736(5)        | 41(2)               |
| C6   | 3002(6)        | 3893(5)        | -0911(5)       | 52(2)               |
| C7   | 1489(5)        | 5170(4)        | -0719(5)       | 44(2)               |
| C8   | 3305(5)        | 5151(4)        | 0488(5)        | 44(2)               |

stall ungefähr 15% der Anionen fehlgeordnet sind. Auf weitere Verfeinerungsversuche wurde daher verzichtet\*.

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53660, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Ergebnisse und Diskussion

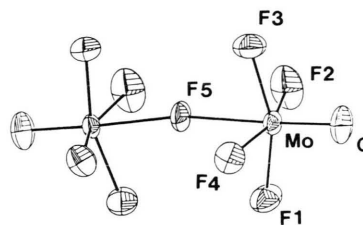
In stark flußsauren Lösungen liegen oktaedrische  $[\text{MoO}_2\text{F}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$ -Ionen vor. Die Verbreiterung der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Signale weist darauf hin, daß die den Oxoliganden gegenüber stehenden Liganden zu dissoziativem Austausch neigen. Ihre Bindung ist, bedingt durch den *trans*-Einfluß, am schwächsten. Für das in *trans*-Stellung gebundene Wassermolekül ergeben sich folgende Möglichkeiten zum Austausch: (a) durch ein Fluoridion; es entsteht das  $[\text{MoO}_2\text{F}_4]^-$ -Ion [7]; (b) durch eine  $[\text{MoO}_2\text{F}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$ -Gruppe; es entsteht das  $[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{F}_6(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ -Ion; (c) durch eine  $[\text{MoO}_2\text{F}_4]^{2-}$ -Gruppe; es entsteht das  $[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{F}_7]^{3-}$ -Ion [7]. Höher kondensierte Ionen wie das zyklische trimere  $[\text{Mo}_3\text{O}_6\text{F}_9]^{3-}$ -Ion und das polymere  $[\text{MoO}_2\text{F}_3]^-$ -Ion [8] oder auch das dimere  $[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{F}_6]^{2-}$ -Ion [9] entstehen durch Verknüpfung von  $\text{MoO}_2\text{F}_3$ -Gruppen. Durch geeignete Wahl der Art und der Konzentration von Kationen lassen sich die genannten Anionen in Form von Salzen isolieren. Im vorliegenden Fall gilt:

$(\text{NMe}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{F}_6(\text{H}_2\text{O})]$  (**3**) erhält man bei einem Verhältnis  $\text{NMe}_4^+:\text{Mo}$  von 1:1,5 und in Abwesenheit von Alkalimetallionen; bei Zugabe von KCl und bei höherer Molybdänskonzentration entsteht  $\text{K}(\text{NMe}_4)_2[\text{Mo}_3\text{O}_6\text{F}_9]$  (**2**) und mit  $\text{NEt}_4^+$  als Gegenion  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{F}_6]$  (**5**).

Ähnliche Verhältnisse liegen auch in Lösungen von Molybdän(V) vor. Doch hier dominieren wie bei Vanadin(V) die Monoxospezies  $[\text{MoOF}_4(\text{H}_2\text{O})]^-$  und  $[\text{MoOF}_5]^{2-}$ . Ihre Kondensation ergibt das dimere  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{F}_9]^{3-}$ -Ion. In schwachen flußsauren Lösungen tritt teilweise Hydrolyse ein und es bilden sich die von uns früher beschriebenen dimeren Anionen  $[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{F}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  bzw.  $[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{F}_6]^{4-}$  mit der bekannten  $[(\mu\text{-O})_2\text{Mo}_2\text{O}_2]$ -Gruppe [10].

### Strukturbeschreibungen

1.  $\text{K}_2(\text{NMe}_4)[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{F}_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**1**). Das Anion von **1** (s. Abb. 1 und Tab. IV), dessen Struktur jetzt erst-

Abb. 1. Struktur des Anions von **1**.

Tab. IV. Wichtige Abstände (pm) und Winkel (Grad) in **1**.

|          |             |           |          |
|----------|-------------|-----------|----------|
| Mo–F1    | 195,5(4)    | Mo–F4     | 195,3(3) |
| Mo–F2    | 190,1(5)    | Mo–F5     | 216,0(3) |
| Mo–F3    | 192,1(4)    | Mo–O1     | 164,6(3) |
| F2–OW    | 276,8(2) 2× |           |          |
| F1–Mo–F2 | 90,3(2)     | F3–Mo–F4  | 85,9(1)  |
| F1–Mo–F4 | 86,7(2)     | F5–Mo–O1  | 177,1(3) |
| F2–Mo–F3 | 90,4(2)     | Mo–F5–Mo' | 169,4(3) |

Tab. V. Wichtige Abstände (pm) und Winkel (Grad) in **3**.

|            |          |           |          |
|------------|----------|-----------|----------|
| Mo1–F1     | 189,4(2) | Mo2–F3    | 188,2(2) |
| Mo1–F2     | 191,8(2) | Mo2–F4    | 189,7(3) |
| Mo1–OW     | 224,6(3) | Mo2–F5    | 197,2(3) |
| Mo1–F6     | 210,5(4) | Mo2–F6    | 221,6(2) |
| Mo1–O1     | 168,2(4) | Mo2–O3    | 168,6(3) |
| Mo1–O2     | 168,9(4) | Mo2–O4    | 173,6(3) |
| O4...OW    | 272,7(3) | OW–H1     | 104,9(3) |
| F5...OW    | 253,6(3) | OW–H2     | 102,8(3) |
| O1–Mo1–O2  | 102,6(2) | O3–Mo2–O4 | 101,6(2) |
| O1–Mo1–F6  | 162,5(2) | O3–Mo2–F6 | 173,8(1) |
| O2–Mo1–OW  | 170,1(2) | O4–Mo2–F5 | 163,2(2) |
| OW–Mo1–F6  | 75,5(1)  | O4–Mo2–F6 | 84,6(1)  |
| F1–Mo1–F2  | 160,7(1) | F3–Mo2–F4 | 161,8(2) |
| Mo1–F6–Mo2 | 154,9(1) |           |          |

malig genau ermittelt werden konnte, besitzt kristallographisch  $C_s$ -Symmetrie, wobei nur das verbrückende Fluoratom auf der Spiegelebene liegt. Der Mo–F5-Abstand beträgt 216,0(3) pm und ist damit um *ca.* 23 pm größer als die vier äquatorialen Mo–F-Bindungen mit Längen von 190,1(5) bis 195,3(4) pm. Der *trans*-Effekt durch die terminale Mo=O-Gruppe ist deutlich kleiner als in Fluoromonoxovanadaten; im  $K(NMe_4)[V_3O_3F_{12}]$  [6] führt er z. B. zu einer Bindungsverlängerung von bis zu 50 pm. Der Mo=O-Abstand beträgt 164,6(3) pm und ist um ungefähr 8 pm kürzer als im monomeren  $(NH_4)_2[MoOF_5]$  [11]. Dem entspricht auch die hohe Wellenzahl von 995–1015  $cm^{-1}$  für  $\nu_{Mo=O}$ . **1** ist hydrolyse- und oxidationsempfindlich. Im IR-Spektrum (KBr-Preßling) sind Banden einer Mo(VI)-Spezies mit *cis*-Dioxo-Gruppen zu erkennen (s. Tab. VI). Auch im untersuchten Kristall ist eine geringfügige Teilbesetzung der Lage F2 mit Sauerstoff nicht auszuschließen. Ähnliche Effekte, allerdings in viel stärkerem Maße, wurden bei  $(NH_4)_3[Mo_2O_2F_9]$  beobachtet [11]. Im Gitter finden sich Schichten entlang *c* aus dem dimeren Anion und einem  $K^+$ -Ion, zwischen denen sich das weitere  $K^+$ - und das  $NMe_4^+$ -Ion sowie das Kristallwasser befinden. Die  $K^+$ -Ionen sind achtfach koordiniert.

Tab. VI. Schwingungsspektren von **1** bis **4**. Wellenzahlen in  $cm^{-1}$ .

| <b>1</b> |         | <b>2</b> |        | <b>3</b>   |           | <b>4</b> |        | Zuordnung        |
|----------|---------|----------|--------|------------|-----------|----------|--------|------------------|
| IR       | Raman   | IR       | Raman  | IR         | Raman     | IR       | Raman  |                  |
| 1652 m   |         |          |        | 1627 w     |           | 1628     |        | H <sub>2</sub> O |
| 1487 s   |         | 1488 s   |        | 1488 vs    |           | 1487     |        | TMA              |
| 1418 w   |         | 1415 w   |        | 1416 m     |           | 1413     |        | TMA              |
| 995 vs   | 1015 vs |          |        |            |           |          |        | MoO              |
| 962* m   | 962* w  | 963 s    | 976 vs |            | 959 vs    | 969 vs   | 968 vs | $\nu_s MoO_2$    |
| 950 s    | 948 w   | 950 s    | 947 sh | 949 vs     | 951 s, sh | 949 vs   | 949 w  | TMA              |
|          |         | 938 s    | 938 m  | 929 vs, sh | 928 m, sh | 928 w    | 938 sh |                  |
|          |         | 931 vs   |        | 920 vs     | 920 m     | 893 vs   | 900 w  | $\nu_{as} MoO_2$ |
| 912* m   | 909* vw | 923 vs   | 921 w  | 900 vs     | 901 m     | 877 vs   | 872 m  |                  |
|          | 755 m   |          | 754 m  |            | 755 m     |          | 757 m  | TMA              |
|          |         | 703 w    |        | 718 w      |           |          |        |                  |
| 567 vs   | 588 m   | 579 vs   | 588 vw | 592 s      | 588       | 599 m    | 605 vw |                  |
|          |         |          |        | 564 vs     | 560 w     | 575 vs   |        | $\nu MoF_t$      |
|          |         |          |        |            |           | 519 m    |        |                  |
| 418 m    | 458 vw  | 451 m    | 460 w  | 450 m      | 461 w     | 467 m    | 461 vw | $\nu MoF_b$      |
|          |         | 388 w    | 390 m  | 389 w      | 383       |          | 383 vw | $\delta MoO_2$   |
|          | 287     | 279 w    | 298 m  | 310 w      |           |          | 312 m  |                  |
|          | 226     | 215 w    | 227 w  | 287 m      |           |          | 300 w  |                  |

\* Siehe Text.

2. Das Anion von **2** enthält Ringe aus drei  $\text{MoO}_2\text{F}_2\text{F}_{2/2}$ -Oktaedern, die über *cis*-stehende Fluoratome eckenverknüpft sind. Sein Aufbau entspricht dem des  $[\text{V}_3\text{O}_3\text{F}_{12}]^{3-}$ -Ions [6]. Das gleiche Bauelement, das  $\text{MoO}_2\text{F}_2\text{F}_{2/2}$ -Oktaeder, ist auch im dimeren Anion von **5** enthalten. Die beiden Oktaeder sind hier über eine von Fluoratomen besetzte Kante verknüpft. Das dimere Anion ist auch in der früher beschriebenen Verbindung  $[\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3][\text{Mo}_2\text{O}_4\text{F}_6]$  enthalten [12]. Wegen der Fehlordnung im Kristall ist eine Diskussion einzelner Bindungsparameter von **5** nicht sinnvoll. Zusammen mit  $\text{Cs}[\text{MoO}_2\text{F}_3]$  [8] sind jetzt von der Reihe  $(\text{MoO}_2\text{F}_3^-)_n$  Anionen mit  $n = 2, 3$  und  $\infty$  bekannt. Einziger Bindungsparameter, der in dieser Reihe sich stark verändert, ist der  $\text{Mo}-\text{F}_b-\text{Mo}$ -Winkel. Er beträgt im  $\text{Cs}[\text{MoO}_2\text{F}_3]$   $180^\circ$  und in **5** ungefähr  $111^\circ$ . Dies weist auf die ionische Natur der  $\text{Mo}-\text{F}_b$ -Bindungen hin, die infolge des *trans*-Einflusses durch terminale  $\text{Mo}=\text{O}$ -Bindungen stark geschwächt sind.

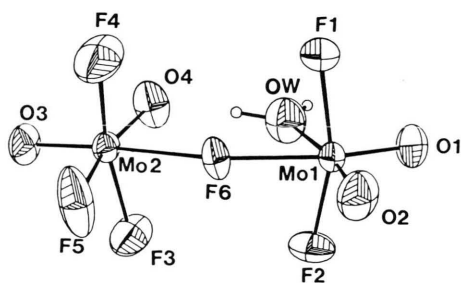


Abb. 2. Struktur des Anions von **3**.

3. **3** enthält das neuartige, fluorverbrückte dimere und unsymmetrische Anion  $[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{F}_6(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ . Die Molybdänatome Mo1 und Mo2 (s. Abb. 2 und Tab. V) sind jeweils von 2 endständigen Sauerstoffatomen in der üblichen *cis*-Stellung, zwei zueinander *trans*-ständigen Fluoratomen, F1, F2, F3 und F4, und dem verbrückenden Fluoratom F6, in *trans*-Stellung zu einer terminalen Oxogruppe, koordiniert. Die sechste Koordinationsstelle ist bei Mo1 durch ein Wassermolekül im Abstand von 224,6(3) pm, bei Mo2 durch ein weiteres Fluoratom, F5, im Abstand von 197,2(3) pm besetzt. Die Abstände der axialen Fluoratome F1 bis F4 liegen im engen Bereich von

188,2(2) bis 191,8(2) pm. Drei der vier  $\text{Mo}=\text{O}$ -Bindungen sind mit 168,2(4) bis 168,9(4) pm praktisch gleich lang. O4 an Mo2 im Abstand 173,6(3) pm ist Akzeptor einer intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung, die von dem an Mo1 gebundenen Wassermolekül ausgeht. Der Abstand  $\text{O4}\cdots\text{OW}$  beträgt 272,7(3) pm. Die Ausbildung dieser H-Brückenbindung wird durch den relativ kleinen  $\text{Mo1}-\text{F6}-\text{Mo2}$ -Winkel von  $154,9(1)^\circ$  begünstigt. Die  $\text{Mo}-\text{F6}$ -Bindungen mit 210,5(2) pm ( $\text{Mo1}-\text{F6}$ ) und 221,6(2) pm ( $\text{Mo2}-\text{F6}$ ) sind nicht gleich lang; der am schwächsten gebundene Ligand an Mo2 ist F6, an Mo1 aber das Wassermolekül. Diese 3 Atome sowie O4, OW und das H-Atom HW1 liegen nahezu in einer Ebene und bilden einen sechsgliedrigen Ring. Im Gegensatz dazu sind im analogen Anion des Vanadins(V),  $[\text{V}_2\text{O}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ , die beiden Koordinationspolyeder am verbrückenden Fluoratom um ungefähr  $45^\circ$  verdreht, so daß keine kurze intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung ausgebildet werden kann [6]. In der Elementarzelle bilden die Anionen Schichten bzw. über eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung Ketten, zwischen denen in Kanälen die  $\text{NMe}_4^+$ -Ionen liegen. Die Isolierung dieses dimeren Anions bestätigt die NMR-Messungen, daß in wäßrigen Lösungen von HF und  $\text{MoO}_3$  vorwiegend  $[\text{MoO}_2\text{F}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$ -Ionen vorliegen.

Die Schwingungsspektren der Molybdänverbindungen **1–4** sind in Tab. VI zusammengefaßt. Charakteristisch sind die den Valenzschwingungen terminaler  $\text{Mo}=\text{O}$ - bzw.  $\text{W}=\text{O}$ -Bindungen zugeordneten Banden im Bereich von  $877\text{--}1015\text{ cm}^{-1}$ ; da bei  $950\text{ cm}^{-1}$  auch eine Bande des Kations  $\text{NMe}_4^+$  liegt, ist die Zuordnung bei **2, 3** und **4** nicht ganz zweifelsfrei, insbesondere da hier mehr als eine  $\nu_s\text{MoO}_2$ -Bande zu erwarten ist. Die Valenzschwingungen terminaler  $\text{Mo}-\text{F}$ - bzw.  $\text{W}-\text{F}$ -Bindungen liegen bei  $560\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ , die der  $\text{Mo}-\text{F}-\text{Mo}$ - bzw.  $\text{W}-\text{F}-\text{W}$ -Bindungen bei  $420\text{--}460\text{ cm}^{-1}$ . Bei der nicht in die Tabelle aufgenommenen Verbindung **5** liegt im IR-Spektrum  $\nu_s\text{MoO}_2$  bei  $952\text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_{as}\text{MoO}_2$  bei  $925\text{ cm}^{-1}$ . Entsprechend den Auswahlregeln wird im IR- und Ramanspektrum nur jeweils eine Bande beobachtet.

Die Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie finanziell gefördert.

- [1] J. U. Hatton, Y. Saito und W. G. Schneider, *Can. J. Chem.* **43**, 47 (1965).
- [2] A. S. Howell und K. C. Moss, *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 270.
- [3] R. J. Gillespie und U. R. K. Rao, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 422.
- [4] Y. A. Buslaev und S. P. Petrosyants, *Russ. J. Inorg. Chem.* **16**, 702 (1971).
- [5] Y. A. Buslaev, S. P. Petrosyants und V. I. Chagin, *Russ. J. Inorg. Chem.* **17**, 368 (1972).
- [6] M. Hilbers, M. Leimkühler und R. Mattes, *Z. Naturforsch.* **44b**, (1989).
- [7] Y. A. Buslaev und R. L. Davidovich, *Russ. J. Inorg. Chem.* **10**, 1014 (1965).
- [8] R. Mattes, G. Müller und H. J. Becher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **389**, 177 (1972).
- [9] G. Müller, Dissertation, Münster (1974).
- [10] R. Mattes und G. Lux, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **424**, 173 (1976).
- [11] R. Mattes, K. Mennemann, H. Rieskamp, H. Jäckel und H.-J. Brockmeyer, *J. Less Common-Met.* **76**, 199 (1980).
- [12] J. Dirand, L. Ricard und R. Weiss, *Trans. Met. Chem.* **1**, 2 (1975).