

clophane^[7-10] (Verzerrung der Benzolringe, extrem kurze H...H-Abstände) nicht Ursache, sondern Folge der transannularen π - π -Wechselwirkung sind.

Eingegangen am 4. Januar 1973 [Z 796]

[1] PE-Spektren delokalisierte π -Systeme, 10. Mitteilung. – 9. Mitteilung: R. Boschi, E. Clar u. W. Schmidt, J. C. S. Faraday II, im Druck.
[2] D. J. Cram u. J. M. Cram, Accounts Chem. Res. 4, 204 (1971); F. Vögtle u. P. Neumann, Angew. Chem. 84, 75 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 73 (1972).

[3] L. L. Ingraham, J. Chem. Phys. 27, 1228 (1957); N. L. Allinger, M. A. Da Rooge u. R. B. Hermann, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1974 (1961).

[4] R. Gleiter, Tetrahedron Lett. 1969, 4453.

[5] D. J. Cram, N. L. Allinger u. H. Steinberg, J. Amer. Chem. Soc. 76, 6132 (1954).

[6] Es werden nur diejenigen Banden aufgeführt, die sich auf die e_g -Niveaus beziehen. Eine ausführliche Diskussion des PE-Spektrums von (2) findet sich in: V. Boekelheide u. W. Schmidt, Chem. Phys. Lett. 17, 410 (1972). Herrn Prof. V. Boekelheide, University of Oregon (USA), sind wir für die Überlassung von (1), (2) und (5) zu Dank verpflichtet. Die PE-Spektren wurden auf einem PS-18-Gerät der Fa. Perkin-Elmer aufgenommen.

[7] Herrn Dr. A. W. Hanson, Ottawa (Kanada), danken wir für die Mitteilung noch unveröffentlichter Röntgen-Daten.

[8] H. Hope, J. Bernstein u. K. N. Trueblood, Acta Crystallogr. B 28, 1733 (1972).

[9] C. J. Brown, J. Chem. Soc. 1953, 3278.

[10] A. W. Hanson u. K. Huml, Acta Crystallogr. B 25, 2310 (1969).

[11] R. Boschi u. W. Schmidt, unveröffentlicht.

[12] F. Gerson u. W. B. Martin, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1883 (1969).

[13] B. A. Hess, A. S. Bailey, B. Bartusek u. V. Boekelheide, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1665 (1969).

Polymere Oktamolybdat-Ionen in der Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_8\text{O}_{27} \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{[**]}$

Von Irene Böschen, Bruno Buss, Bernt Krebs und Oskar Glemser^[*]

Aus 0.20 bis 0.25 M wäßrigen^[1] oder aus angesäuerten Ammoniumheptamolybdatlösungen unter Zusatz von NH_4Cl ^[2] bildet sich nach etwa zwei bis drei Wochen ein Oktamolybdat der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_8\text{O}_{27} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in farblosen Nadeln. Wir konnten jetzt seine Struktur aufklären. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit $a = 9.519 \pm 0.005$, $b = 11.309 \pm 0.006$, $c = 15.049 \pm 0.008$ Å; $\beta = 109.50 \pm 0.03^\circ$; $Z = 2$ $d_{\text{th}} = 3.00$, $d_{\text{exp}} = 3.01 \pm 0.02$ g/cm³ (vgl. auch ^[1]).

Zur Strukturbestimmung wurden die Intensitäten von 3020 nichtäquivalenten Reflexen mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung auf einem Hilger-Watts-Vierkreisdiffraktometer gemessen. Die Struktur konnte vollständig mit Patterson- und Fourier-Methoden gelöst werden. Die Parameter aller Atome außer H wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate bis zum R-Wert 6.4% verfeinert (anisotrope Temperaturfaktoren). Die Röntgen-Strukturanalyse ergab ein Kristallwassermolekül pro Molekül Oktamolybdat mehr als ursprünglich^[1] aufgrund der Analyse angegeben.

[*] Prof. Dr. O. Glemser, Dr. B. Buss und Stud.-Ref. I. Böschen
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8–9
Prof. Dr. B. Krebs
Institut für Anorganische Chemie der Universität
23 Kiel, Olshausenstraße 40–60

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Abbildung 1 zeigt das Anion der so gefundenen Struktur in idealisierter Form. Kompakte oktamere Grundeinheiten sind über jeweils ein gemeinsames Sauerstoffatom zu unendlichen Ketten verknüpft. Die oktamere Struktureinheit ist aus über Kanten und Ecken verknüpften, verzerrten MoO_6 -Oktaedern aufgebaut, wobei in Einklang mit der Struktursystematik der übrigen Isopolymolybdate die Kantenverknüpfung dominiert. Im Gegensatz zu allen anderen bis jetzt bekannten, aus wäßrigen Lösungen kristalli-

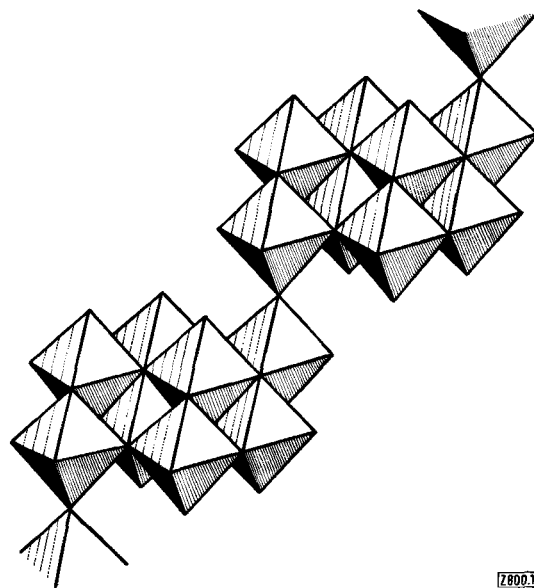


Abb. 1. Polymeres Oktamolybdat-Ion $[\text{Mo}_8\text{O}_{27}]^{6-}$.

sierenden Isopolysalzen weist die vorliegende Struktur polymere Einheiten auf. Kettenbildung wurde bisher nur bei Isopolysalzen aus Schmelzen beobachtet. Interessanterweise entspricht die oktamere Grundeinheit in ihrer Struktur derjenigen des aus der Schmelze kristallisierenden Salzes $\text{K}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ ^[3,4]. Allerdings polymerisieren die aus der Schmelze erhaltenen Einheiten in $\text{K}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ über gemeinsame Oktaederkanten, während die aus der Lösung erhaltenen Einheiten in $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_8\text{O}_{27} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ über gemeinsame Ecken verknüpft sind.

Die Mo—O-Bindungslängen liegen im Bereich 1.697 bis 2.401 Å mit Werten von 1.697 bis 1.732 Å für die terminalen Bindungen. Die Mo...Mo-Abstände betragen 3.258 bis 3.472 Å bei Kantenverknüpfungen und 3.779 bis 3.969 Å bei Eckenverknüpfungen. Die Mo-Atome sind infolge der Coulomb-Abstoßung Mo/Mo sowie der unterschiedlichen Mo—O-Bindungsstärken aus den Oktaederzentren in Richtung der freien Ecken und Kanten der MoO_6 -Oktaeder verschoben. Die Anionen-Ketten sind im Kristall über NH_4^+ -Ionen und H_2O -Moleküle durch ein Wasserstoffbrückensystem verbunden. Weitere Einzelheiten der Struktur werden an anderer Stelle mitgeteilt^[5].

Eingegangen am 8. Januar 1973 [Z 800]

[1] O. Glemser, G. Wagner u. B. Krebs, Angew. Chem. 82, 639 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 639 (1970).

[2] W.-D. Hunnius, Dissertation, Freie Universität Berlin 1970.

[3] B. M. Gatehouse u. P. Leverett, Chem. Commun. 1970, 740.

[4] B. M. Gatehouse u. P. Leverett, J. Chem. Soc. A 1971, 2107.

[5] I. Böschen, B. Buss u. B. Krebs, Acta Crystallogr., im Druck.