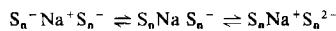


Übereinstimmend mit anderen Autoren^[4, 5] haben wir gefunden, daß keine Hyperfeinaufspaltung der ESR-Signale von anionischen Schwefelradikalen infolge Bildung langlebiger Ionenassoziate mit Na^+ zu beobachten ist (g -Faktor von S_n^- : 2.0280). Die insbesondere in verdünnten Lösungen sehr große Signalbreite (110–120 G) deutet auf einen raschen Austausch von Elektronen innerhalb größerer, kurzlebiger Ionenassoziate mit mindestens zwei S_n^- -Ionen:



oder auf sich rasch einstellende Gleichgewichte zwischen Polysulfid(-1)-Ionen einerseits und Polysulfid(-2)-Ionen sowie kleinen Schwefel-Molekülen andererseits.

Eingegangen am 20. Februar 1973 [Z 813]

[1] Vgl.: F. Seel u. G. Simon, Z. Naturforsch. 27b, 1110 (1972).

[2] Das Lösungsmittel (Reinheitsgrad „Uvasol“ (Merck)) wurde über Calciumhydrid destilliert und im Hochvakuum in die Titrationsapparatur einkondensiert.

[3] B. Meyer, T. V. Oommen u. D. Jensen, J. Phys. Chem. 75, 912 (1971); B. Meyer, T. Stroyer-Hansen u. T. V. Oommen, J. Mol. Spectrosc. 42, 335 (1972).

[4] W. Giggenbach, J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 3189 (1968).

[5] R. Bonnaterre u. G. Cauquis, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 293.

Anionenstruktur von Tributylammonium-dekawolframat $[\text{HN}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}^-$

Von Joachim Fuchs, Hans Hartl und Wolfgang Schiller^[*]

Beim Ansäuern einer Wolframatlösung entsteht das Oxidhydrat $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Der Aggregationsprozeß führt über zahlreiche Zwischenstufen (Polyanionen), die sich zum Teil mit physikalisch-chemischen Methoden nachweisen lassen. In schwächer sauren Lösungen dominiert das hexamere Parawolframat $\text{A}^{[1]}$, $\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})^{5-}$ oder $\text{W}_6\text{O}_{19}(\text{OH})_3^-$, in stärker sauren Lösungen das Dekawolframat-Ion $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ ^[2]. Strukturen dieser primären Ansäuerungsprodukte waren bisher unbekannt; aufgeklärt sind nur Strukturen von Polywolframaten, die sich erst im Verlauf länger-dauernder Alterungsprozesse bilden (Parawolframat Z^[3], Metawolframat^[4] usw.).

Mit dem Tributylammoniumsalz $[\text{HN}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}^-$ ^[2] wurde erstmals ein kristallines Dekawolframat erhalten. Es entsteht durch Fällung einer frisch ange-

[*] Prof. Dr. J. Fuchs, Dr. H. Hartl und Dr. W. Schiller
Institut für Anorganische Chemie FB 21-WE 1
der Freien Universität
1 Berlin 33, Fabeckstraße 34–36

säuerten Wolframatlösung ($1.6\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-}$) mit Tributylammonium-acetat oder durch Umsetzung von $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit einer Lösung von Tributylamin in Aceton oder auch durch Verseifung von Wolfram(vi)-säuretetraäthylester, $\text{WO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, in Gegenwart von Tributylamin. Es ist aus Methanol umkristallisierbar.

Die Struktur von $[\text{HN}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}^-$ wurde jetzt anhand dreidimensionaler Diffraktometerdaten unter Auswertung von 4973 unabhängigen Reflexen aufgeklärt ($R = 7.7\%$). Die Elementarzelle der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Abmessungen $a = 12.159 \pm 0.006$, $b = 13.185 \pm 0.006$, $c = 24.849 \pm 0.013 \text{ Å}$; $\beta = 95.36 \pm 0.10^\circ$ enthält zwei Formeleinheiten. Abbildung 1 zeigt die idealisierte Struktur des Polyanions mit der Eigensymmetrie 4/mmm (D_{4h}).

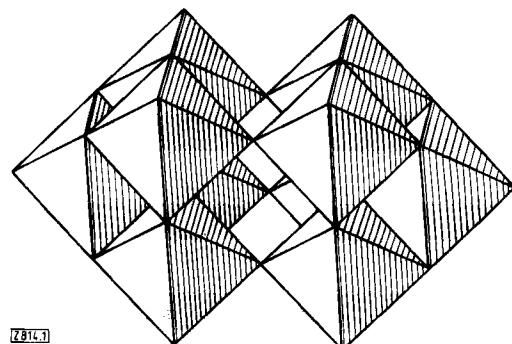


Abb. 1. Struktur des Dekawolframat-Ions $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$.

Zwei W_5O_{18} -Einheiten sind spiegelsymmetrisch über vier gemeinsame Sauerstoffatome unter Ausbildung eines oktaedrischen Hohlraums verbunden. Das Polyanion enthält vier unterschiedliche Gruppen von Sauerstoffatomen: 10 endständige O-Atome (O_e), 16 O-Atome (O_k), die jeweils zwei W-Atome über Oktaederkanten miteinander verbrücken, 4 O-Atome (O_e), die zwei W-Atome über Oktaederecken verbrücken, und 2 O-Atome (O_o), die von jeweils fünf W-Atomen koordiniert sind. Die W—O-Abstände innerhalb des Polyanions betragen: $\text{W}—\text{O}_e = 1.68\text{--}1.76 \text{ Å}$, $\text{W}—\text{O}_k = 1.86\text{--}2.01 \text{ Å}$, $\text{W}—\text{O}_e = 1.88\text{--}1.94 \text{ Å}$ und $\text{W}—\text{O}_o = 2.28\text{--}2.34 \text{ Å}$.

Eingegangen am 8. März 1973 [Z 814]

[1] Y. Sasaki, Acta Chem. Scand. 15, 175 (1961).

[2] E. Birkholz, J. Fuchs, W. Schiller u. H.-P. Stock, Z. Naturforsch. 26b, 365 (1971).

[3] I. Lindqvist, Acta Crystallogr. 5, 667 (1952); R. Allmann, ibid. B 27, 1393 (1971).

[4] J. F. Keggin, Nature 131, 908 (1933).