

- [6] J. Strähle u. H. Bärnighausen, Z. Anorg. Allg. Chem. 357, 325 (1968).  
[7] M. Veith u. H. Bärnighausen, Acta Crystallogr. B 30, 1806 (1974); M. Veith, ibid. B 31, 678 (1975).  
[8] A. M. Domingos u. G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr. B 30, 517 (1974).

## Struktur des „echten“ Metavanadat-Ions

Von Joachim Fuchs, Soroush Mahjour und Joachim Pickardt<sup>[\*]</sup>  
Professor Georg Manecke zum 60. Geburtstag gewidmet

Zahlreiche Untersuchungen<sup>[1a]</sup> über Größe und Struktur des in wässrigen Vanadat(v)-Lösungen bei  $Z \approx 1$ <sup>[1b]</sup> ( $\text{pH} \approx 7$ ) vorliegenden Isopolyvanadat-Ions haben zu widersprüchlichen Aussagen geführt. Diskutiert werden ketten- oder ringsförmige Tri- oder Tetravanadat-Ionen mit vier- oder fünf- fach koordiniertem Vanadium. Strukturuntersuchungen an Salzen, die aus solchen Lösungen kristallisieren, ließen bisher keinen Aufschluß über den Lösungszustand zu, weil die Kristallisation aus wässriger Lösung stets mit einer Polymerisation des Anions einhergeht. So bestehen die Anionen der wasserfreien Alkalimetall-„metavanadate“ aus zu unendlichen Ketten verknüpften  $\text{VO}_4$ -Tetraedern (Diopsid- oder Spodumen-Typ)<sup>[2]</sup>.  $\text{KVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>[2]</sup> und  $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ <sup>[3]</sup> enthalten Ketten aus kantenverknüpften  $\text{VO}_5$ -Einheiten.

Durch Umsetzung von  $\text{V}_2\text{O}_5$  mit alkoholischer Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung<sup>[4]</sup> wurde erstmals ein Isopolyvanadat der „Metavanadat“-Stufe mit diskretem Polyanion erhalten:  $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_3\text{HV}_4\text{O}_{12}$ . Dieses Hydrogentetravanadat löst sich leicht in vielen organischen Solventien. Osmometrische Bestimmungen in Chloroform ergaben eine Molmasse von 1210 ( $M_{\text{ber.}} = 1124$ ). Aus Lösungen in Aceton lassen sich durch Zugabe von Benzol Einkristalle züchten, die unter der Mutterlauge oder unter trockenem Benzol längere Zeit beständig sind. Mit einem Syntex-Vierkreisdiffraktometer wurden an einem im Mark-Röhrchen unter Benzol eingeschlossenen Kristall die Intensitäten von 1630 nichtäquivalenten Reflexen gemessen. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe  $\text{P}2_1/c$  mit den Gitterparametern:  $a = 12.347 \pm 0.005$ ,  $b = 24.463 \pm 0.005$ ,  $c = 23.236 \pm 0.005 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 92.476 \pm 0.05^\circ$ ;  $V = 7011.6 \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 4$ . Die Vanadiumpositionen wurden mit direkten Methoden, die Leichtatomlagen sukzessiv durch Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt. Wegen der ungünstigen Aufnahmeverbedingungen und einer teilweisen Fehlordnung der Kohlenstoffatome (Endglieder der Butylketten) konnte eine Verfeinerung nur bis zum R-Wert 12.8 % erreicht werden.

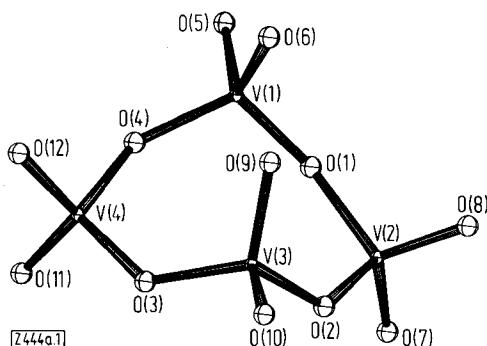


Abb. 1. Anionenstruktur des Tetrabutylammoniumhydrogentetravanadats  $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_3\text{HV}_4\text{O}_{12}$ .

[\*] Prof. Dr. J. Fuchs und Dipl.-Chem. S. Mahjour  
Institut für Anorganische Chemie FB21-WE1 der Freien Universität  
Fabeckstraße 34–36, 1000 Berlin 33

Dr. J. Pickardt  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, 1000 Berlin 12

Das Anion erweist sich als ein Ring aus vier eckenverknüpften  $\text{VO}_4$ -Tetraedern (Abb. 1), ähnlich dem Tetrametaphosphat<sup>[5]</sup> sowie dem Cyclotetrasilikat-Ion<sup>[6]</sup>. Die vier verbrückenden O-Atome bilden ein Quadrat, die V-Atome sind alternierend oberhalb und unterhalb dieser Ebene angeordnet (Eigensymmetrie des Rings  $\approx \text{D}_{2d}$ ).

Die Abstände der brückenbildenden O-Atome zum Vanadium betragen im Mittel  $1.80 \text{ \AA}$ , die der endständigen O-Atome mit Ausnahme von O(9)  $1.62 \text{ \AA}$ . Das Sauerstoffatom O(9) fällt durch einen hohen Temperaturfaktor und seinen deutlich größeren V—O-Abstand ( $1.86 \text{ \AA}$ ) auf; es liegt offenbar (bevorzugt) protoniert vor. Die Stickstoffatome der Kationen umgeben das Polyanion annähernd oktaedrisch.  $^1\text{H-NMR}$ -Messungen in Deuteriochloroform zeigen, daß das OH-Proton sehr leicht ausgetauscht wird (Signal bei  $-3.99 \text{ ppm}$ ).

Das Raman-Spektrum des Tetrabutylammoniumsalzes gleicht dem Spektrum einer bis zur „Metavanadat“-Stufe ( $Z=1$ ) angeseuerten Alkalimetallvanadat-Lösung, was darauf schließen läßt, daß solche Lösungen ebenfalls das cyclische Tetravanadat-Ion enthalten. Die polarisierten Banden entsprechen totalsymmetrischen Schwingungen endständiger ( $947 \text{ cm}^{-1}$ ) und verbrückender ( $477 \text{ cm}^{-1}$ ) Sauerstoffatome sowie der Vanadimatome ( $325 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Banden bei  $920$  und  $628 \text{ cm}^{-1}$  sind asymmetrischen Schwingungen terminaler und verbrückender Sauerstoffatome zuzuordnen. Die symmetrische VOV-Valenzschwingung ist im Feststoffspektrum erwartungsgemäß aufgespalten ( $512$  und  $471 \text{ cm}^{-1}$ ); die Winkel  $\text{V}(1)\text{-O}(1)\text{-V}(2)$  und  $\text{V}(1)\text{-O}(4)\text{-V}(4)$  betragen  $132^\circ$ , die Winkel  $\text{V}(2)\text{-O}(2)\text{-V}(3)$  und  $\text{V}(3)\text{-O}(3)\text{-V}(4)$   $146^\circ$ . Das Raman-Spektrum einer Natrium-„metavanadat“-Lösung bleibt auch bei hoher Verdünnung (bis  $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  an V) unverändert; es findet sich kein Hinweis auf ein konzentrationsabhängiges Gleichgewicht zwischen Tetra- und Trivanadat-Ionen<sup>[7]</sup>.

Eingegangen am 12. Januar 1976 [Z 444a]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

$[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_3\text{HV}_4\text{O}_{12}$ : 59005-33-3.

[1] a) Vgl. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Syst.-Nr. 48, Bd. 1, S. 149ff. (1967). – b)  $Z$  ist das Verhältnis von umgesetzten  $\text{H}^+$ -zu ursprünglich vorhandenen  $\text{HVO}_4^{2-}$ -Ionen. Bei  $Z=1$  liegt formal  $\text{H}_2\text{VO}_4$  vor, das durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung (Bildung der „Metasäure“) formal in  $\text{VO}_5$  umgewandelt wird.

[2] H. T. Evans Jr., Z. Kristallogr. 114, 257 (1960).

[3] P. Sedlaczek u. K. Dornberger-Schiff, Acta Crystallogr. 18, 407 (1965).

[4] J. Fuchs, S. Mahjour u. R. Palm, Z. Naturforsch., im Druck.

[5] D. A. Koster u. A. J. Wagner, J. Chem. Soc. 1970, 435; H. M. Ondik, Acta Crystallogr. 17, 1139 (1964).

[6] W. Hilmer, Acta Crystallogr. 17, 1063 (1964).

[7] F. Brito, N. Ingri u. L. G. Sillén: Acta Chem. Scand. 18, 1557 (1964); P. H. Rieger, Aust. J. Chem. 26, 1173 (1973).

## Anionenstruktur des Tetrabutylammoniumoctamolybdat [N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>]<sub>4</sub>Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>

Von Joachim Fuchs und Hans Hartl<sup>[\*]</sup>

Aus einer Lösung von Tetrabutylammoniumhexamolybdat,  $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ , in Aceton kristallisiert nach Zugabe alkoholischer Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung das Octamolybdat  $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ . Die gleiche Verbindung ist in feinkristalliner Form auch aus schwach angesäuertem wässriger Natriummolybdat-Lösung mit Tetrabutylammoniumbromid erhältlich.

[\*] Prof. Dr. J. Fuchs und Prof. Dr. H. Hartl  
Institut für Anorganische Chemie FB21-WE1 der Freien Universität  
Fabeckstraße 34–36, 1000 Berlin 33

Anhand der an einem Syntex-Vierkreisdiffraktometer gemessenen Intensitäten von 3295 nichtäquivalenten Reflexen haben wir die Struktur röntgenographisch aufgeklärt und bis zum R-Wert 5.5 % verfeinert. Die Verbindung hat in der monoklinen Aufstellung  $P_{2_1}/n$  die Gitterparameter:  $a = 15.086 \pm 0.003$ ,  $b = 15.997 \pm 0.003$ ,  $c = 18.528 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 91.31 \pm 0.01^\circ$ ;  $Z = 2$ .

Das zentrosymmetrische Anion besteht aus einem aus sechs  $\text{MoO}_6$ -Oktaedern aufgebauten Ring (wie in  $\text{TeMo}_6\text{O}_{24}^{11-}$ ), der oberhalb und unterhalb seiner Oktaederlücke mit je einem  $\text{MoO}_4^2-$ -Tetraeder verbunden ist (Abb. 1a). Aufgrund der extrem unterschiedlichen Molybdän-Sauerstoff-Abstände kann es jedoch auch als lockere Additionsverbindung aus zwei  $\text{MoO}_4^2-$ - und einem aus verzerrten  $\text{MoO}_4$ -Tetraedern aufgebauten (neutralen)  $\text{Mo}_6\text{O}_{18}$ -Ring aufgefaßt werden. Die Abstände der Mo-Atome zu den terminalen Sauerstoffatomen

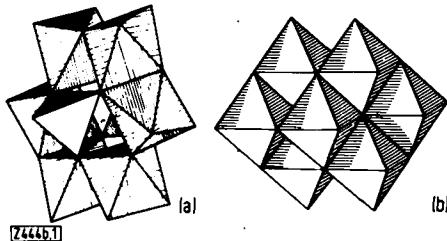


Abb. 1. Polyedermodell der Struktur von  $\text{Mo}_6\text{O}_{26}^{4-}$  im Tetrabutylammoniumsalz (a) und im Ammoniumsalz (b).

O(7) bis O(13) betragen 1.667 bis 1.692 Å, zu den verbrückenden Atomen O(4) bis O(6) 1.881 bis 1.917 Å. Ungewöhnlich sind die Abstände der dreibindigen Atome O(1) bis O(3) (Abb. 2) von  $\text{MoO}_4^2-$  zu den Mo-Atomen des Rings mit 2.35 bis 2.53 Å, entsprechend Bindungsordnungen von 0.35 bis 0.2<sup>[2]</sup>. Mo(1) ist fast ideal tetraedrisch koordiniert, die O—Mo(1)—O-Winkel liegen zwischen 108.1 und 110.6°. Die Abstände zwischen benachbarten Mo-Atomen innerhalb des Rings betragen 3.378 bis 3.409 Å, die Abstände dieser Atome zu Mo(1) 3.770 bis 3.876 Å, der Abstand Mo(1)—Mo(1') 3.697 Å. Die Standardabweichungen sind für die Mo—Mo-Abstände < 0.001 Å, für die Mo—O-Abstände < 0.01 Å.

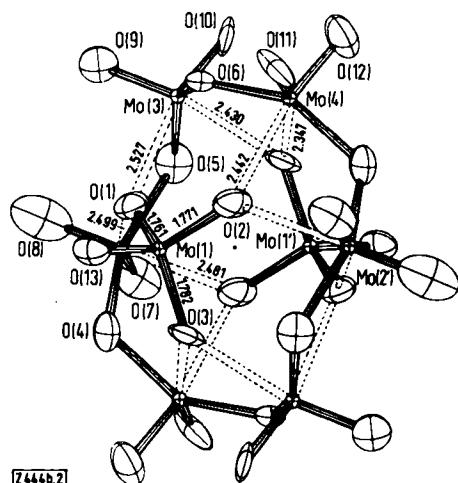


Abb. 2. Anionenstruktur des Tetrabutylammoniumoctamolybdat-Anions; Abstandsangaben in Å.

Dieses Anion ist ein Isomer des nur aus  $\text{MoO}_6$ -Oktaedern aufgebauten Anions von Ammoniumoctamolybdat  $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26} \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{[3]}$  (vgl. Abb. 1). Somit wird hier zum ersten Mal eine Strukturisomerie diskreter Isopolyanionen nachgewiesen. In Lösung (z. B. in Acetonitril) wandelt sich

das Tetrabutylammoniumoctamolybdat leicht in das Hexamolybdat  $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$  um. Die Bindungsverhältnisse lassen erwarten, daß bereits die Annäherung einer negativen Ladung an das Sauerstoffatom O(13) zur Abtrennung einer  $\text{MoO}_4^2-$ -Einheit führen kann. Die Struktur gibt Hinweise auf die Art der Additions- und Eliminierungsmechanismen bei der Bildung und gegenseitigen Umwandlung von Polyionen.

Eingegangen am 27. Februar 1976 [Z 444b]

CAS-Registry-Nummern:  
[ $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ : 59054-50-1.

[1] H. T. Evans Jr., J. Am. Chem. Soc. 90, 3275 (1968).

[2] R. Allmann, Acta Crystallogr. B 27, 1393 (1971).

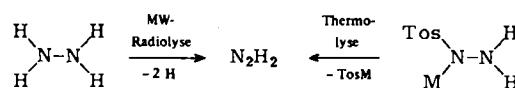
[3] I. Lindquist, Acta Crystallogr. 5, 667 (1952); L. O. Atomjan u. O. N. Krasotschka, Zh. Strukt. Khim. 12, 342 (1971).

## Zur Existenz isomerer Diazene (Diimine)<sup>[1]</sup>

Von Nils Wiberg, Gerd Fischer und Heinz Bachhuber<sup>[\*]</sup>

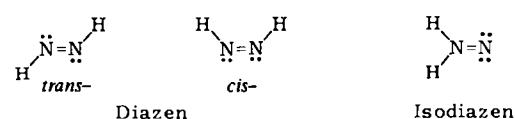
Professor Egon Wiberg zum 75. Geburtstag gewidmet

Für die Darstellung gasförmigen Diazens (Diimins) stehen mit der Mikrowellen-Radiolyse von Hydrazin<sup>[2]</sup> sowie der Thermolyse von Alkalimetall-tosylhydraziden<sup>[3]</sup> bisher zwei Verfahren zur Verfügung<sup>[4]</sup> (zur Darstellung von gelöstem Diimin vgl. <sup>[5]</sup>).



Das auf dem zweiten Wege aus dem Lithiumsalz erzeugte und durch fraktionierende Tieftemperaturkondensation von gleichzeitig gebildetem Stickstoff und Hydrazin gereinigte  $\text{N}_2\text{H}_2$ , läßt sich an mit flüssigem Stickstoff gekühlten Flächen in Form von leuchtend gelbem, festem Diimin abscheiden<sup>[3]</sup>. Hingegen kann das auf dem ersten Wege hergestellte, von gleichzeitig (neben anderen Stickstoffwasserstoffen) gebildetem Ammoniak nicht trennbare  $\text{N}_2\text{H}_2$  nur zusammen mit viel  $\text{NH}_3$  kondensiert werden<sup>[2, 6a]</sup>.

Für das „Diimin“  $\text{N}_2\text{H}_2$  kommen insbesondere drei Konstitutions- oder Konfigurationsisomere in Frage:



Nach IR-spektroskopischen Befunden erweist sich das aus Lithium-tosylhydrazid entstehende und in Substanz bei  $-96^\circ\text{C}$  untersuchte  $\text{N}_2\text{H}_2$  als trans-Diazen<sup>[3]</sup>. Wie wir nun mehr gefunden haben, unterscheidet sich jedoch das auf gleicher Weise aus Cäsium-tosylhydrazid praktisch ohne Nebenprodukte zugängliche  $\text{N}_2\text{H}_2$  in seinem physikalischen und chemischen Verhalten von trans-Diazen, woraus auf die Bildung eines isomeren Stickstoffwasserstoffs (cis-Diazen oder Isodiazien) zu schließen ist. So beträgt das Intensitätsverhältnis der auf die Molekül- und Bruchstückionen  $\text{N}_2\text{H}_2^+$ ,  $\text{N}_2\text{H}^+$  und  $\text{N}_2^+$  zurückgehenden Massenlinien (Ionisierungsspannung 18 eV) 100 : 32 : 1 (trans-Diazen) bzw. 100 : 46 : 5 (neues Isomer). Auch die unter exakt vergleichbaren Bedingungen nach der RPD-Methode<sup>[7a]</sup> bestimmten Ionisierungs- und Auftrittsenergien für die Ionen  $\text{N}_2\text{H}_2^+$  und  $\text{N}_2\text{H}^+$  unterscheiden sich bei beiden Diazenen auffällig (vgl. Abb. 1)<sup>[7b]</sup>; die zum gleichen

[\*] Prof. Dr. N. Wiberg, Dipl.-Chem. G. Fischer und Dr. H. Bachhuber  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, 8000 München 2