

- [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[*]
 Professor Georg Manecke zum 60. Geburtstag gewidmet

Zahlreiche Untersuchungen^[1a] über Größe und Struktur des in wäßrigen Vanadat(V)-Lösungen bei $Z \approx 1$ ^[1b] ($\text{pH} \approx 7$) vorliegenden Isopolyvanadat-Ions haben zu widersprüchlichen Aussagen geführt. Diskutiert werden ketten- oder ringförmige Tri- oder Tetravanadat-Ionen mit vier- oder fünffach 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 VO_4 -Tetraedern (Diopsid- oder Spodumen-Typ)^[2]. $\text{KVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[2] und $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^[3] enthalten Ketten aus kantenverknüpften VO_5 -Einheiten.

Durch Umsetzung von V_2O_5 mit alkoholischer Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung^[4] 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 $\text{P}2_1/\text{c}$ mit den Gitterparametern: $a = 12.347 \pm 0.005$, $b = 24.463 \pm 0.005$, $c = 23.236 \pm 0.005$ Å; $\beta = 92.476 \pm 0.05^\circ$; $V = 7011.6$ Å³; $Z = 4$. Die Vanadiumpositionen wurden mit direkten Methoden, die Leichtatomlagen sukzessiv durch Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt. Wegen der ungünstigen Aufnahmebedingungen und einer teilweisen Fehlordnung der Kohlenstoffatome (Endglieder der Butylketten) konnte eine Verfeinerung nur bis zum R-Wert 12.8 % erreicht werden.

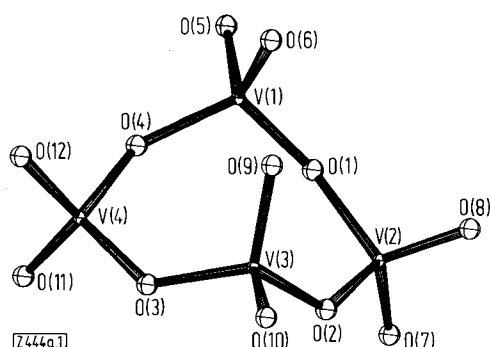


Abb. 1. Anionenstruktur des Tetrabutylammoniumhydrogentetravanadats $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_3\text{HV}_4\text{O}_{12}$.

[*] 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 22

Das Anion erweist sich als ein Ring aus vier eckenverknüpften VO_4 -Tetraedern (Abb. 1), ähnlich dem Tetrametaphosphat^[5] sowie dem Cyclotetrasilicat-Ion^[6]. 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 Å, die der endständigen O-Atome mit Ausnahme von O(9) 1.62 Å. Das Sauerstoffatom O(9) fällt durch einen hohen Temperaturfaktor und seinen deutlich größeren V—O-Abstand (1.86 Å) auf; es liegt offenbar (bevorzugt) protoniert vor. Die Stickstoffatome der Kationen umgeben das Polyanion annähernd oktaedrisch. ¹H-NMR-Messungen in Deuteriochloroform zeigen, daß das OH-Proton sehr leicht ausgetauscht wird (Signal bei -3.99 ppm).

Das Raman-Spektrum des Tetrabutylammoniumsalzes gleicht dem Spektrum einer bis zur „Metavanadat“-Stufe ($Z = 1$) angesäuerten Alkalimetallvanadat-Lösung, was darauf schließen läßt, daß solche Lösungen ebenfalls das cyclische Tetravanadat-Ion enthalten. Die polarisierten Banden entsprechen totalsymmetrischen Schwingungen endständiger (947 cm^{-1}) und verbrückender (477 cm^{-1}) Sauerstoffatome sowie der Vanadiumatome (325 cm^{-1}). Die Banden bei 920 und 628 cm^{-1} sind asymmetrischen Schwingungen terminaler und verbrückender Sauerstoffatome zuzuordnen. Die symmetrische VOV-Valenzschwingung ist im Feststoffspektrum erwartungsgemäß aufgespalten (512 und 471 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° , die Winkel $\text{V}(2)\text{—O}(2)\text{—V}(3)$ und $\text{V}(3)\text{—O}(3)\text{—V}(4)$ 146° . 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^[7].

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 H^+ - zu ursprünglich vorhandenen HVO_4^{2-} -Ionen. Bei $Z = 1$ liegt formal H_2VO_4^- vor, das durch H_2O -Abspaltung (Bildung der „Metasäure“) formal in VO_3^- 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- $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$

Von Joachim Fuchs und Hans Hartl[*]

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 angesäuerter 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 $P2_1/n$ die Gitterparameter: $a = 15.086 \pm 0.003$, $b = 15.997 \pm 0.003$, $c = 18.528 \pm 0.003$ Å; $\beta = 91.31 \pm 0.01^\circ$; $Z = 2$.

Das zentrosymmetrische Anion besteht aus einem aus sechs MoO_6 -Oktaedern aufgebauten Ring (wie in $\text{TeMo}_6\text{O}_{24}^{6-}$ ^[1]), der oberhalb und unterhalb seiner Oktaederlücke mit je einem MoO_4 -Tetraeder verbunden ist (Abb. 1a). Aufgrund der extrem unterschiedlichen Molybdän-Sauerstoff-Abstände kann es jedoch auch als lockere Additionsverbindung aus zwei MoO_4^{2-} und einem aus verzerrten MoO_4 -Tetraedern aufgebauten (neutralen) Mo_6O_{18} -Ring aufgefaßt werden. Die Abstände der Mo-Atome zu den terminalen Sauerstoffatomen

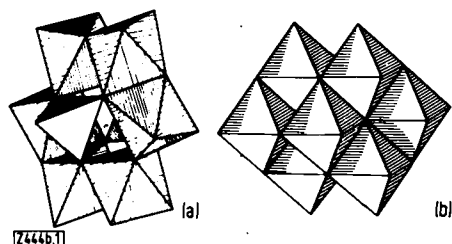


Abb. 1. Polyedermodell der Struktur von $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ im Tetrabutylammoniumsalz (a) und im Ammoniumsalz (b).

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 MoO_4^{2-} zu den Mo-Atomen des Ringes mit 2.35 bis 2.53 Å, entsprechend Bindungsordnungen von 0.35 bis 0.2^[2]. 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.

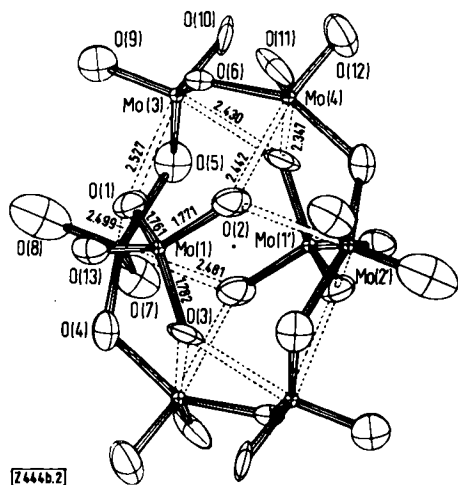


Abb. 2. Anionenstruktur des Tetrabutylammoniumoctamolybdates; Abstandsangaben in Å.

Dieses Anion ist ein Isomer des nur aus 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 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).

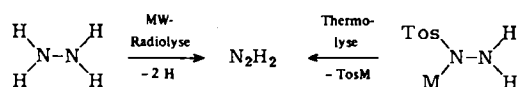
[3] I. Lindqvist, Acta Crystallogr. 5, 667 (1952); L. O. Atomjan u. O. N. Krasotschka, Zh. Strukt. Khim. 12, 342 (1971).

Zur Existenz isomerer Diazene (Diimine)^[1]

Von Nils Wiberg, Gerd Fischer und Heinz Bachhuber^[*]

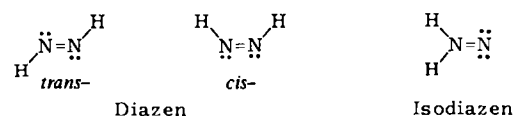
Professor Egon Wiberg zum 75. Geburtstag gewidmet

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



Das auf dem zweiten Wege aus dem Lithiumsalz erzeugte und durch fraktionierende Tieftemperaturkondensation von gleichzeitig gebildetem Stickstoff und Hydrazin gereinigte N_2H_2 läßt sich an mit flüssigem Stickstoff gekühlten Flächen in Form von leuchtend gelbem, festem Diimin abscheiden^[3]. Hingegen kann das auf dem ersten Wege hergestellte, von gleichzeitig (neben anderen Stickstoffwasserstoffen) gebildetem Ammoniak nicht trennbare N_2H_2 nur zusammen mit viel NH_3 kondensiert werden^[2, 6a].

Für das „Diimin“ N_2H_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°C untersuchte N_2H_2 als trans-Diaz^[3]. Wie wir nunmehr gefunden haben, unterscheidet sich jedoch das auf gleichem Wege aus Cäsium-tosylhydrazid praktisch ohne Nebenprodukte zugängliche N_2H_2 in seinem physikalischen und chemischen Verhalten von trans-Diaz, woraus auf die Bildung eines isomeren Stickstoffwasserstoffs (cis-Diaz oder Isodiaz) zu schließen ist. So beträgt das Intensitätsverhältnis der auf die Molekül- und Bruchstückionen N_2H_2^+ , N_2H^+ und N_2^+ zurückgehenden Massenlinien (Ionisierungsspannung 18 eV) 100:32:1 (trans-Diaz) bzw. 100:46:5 (neues Isomer). Auch die unter exakt vergleichbaren Bedingungen nach der RPD-Methode^[7a] bestimmten Ionisierungs- und Austrittsenergien für die Ionen N_2H_2^+ und N_2H^+ unterscheiden sich bei beiden Diazenen auffällig (vgl. Abb. 1)^[7b]; 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