

Atoms eindeutig lokalisieren (vgl. [4]; die Bindungsängen für das V<sup>V</sup>-Atom des zentralen VO<sub>4</sub>-Tetraeders weichen von denen der übrigen V<sup>V</sup>-Zentren ab, weil sie durch die Fehlordnung verfälscht werden). Das Anion  $[V_6^{IV}V_5^{V}O_{42}(OH)_6]^{6-}$  unterscheidet sich von dem von Johnson hergestellten, nicht publizierten Anion „ $[V_6^{IV}V_5^{V}O_{42}(OH)]^{8-}$ “ (vgl. [6, 7]) vor allem durch die Struktur, die Zahl der O- und H-Atome und das V<sup>IV</sup>/V<sup>V</sup>-Verhältnis. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß Johnson die Zahl der Protonen und das V<sup>IV</sup>/V<sup>V</sup>-Verhältnis in seinem Anion nicht eindeutig bestimmen und zusätzlich gefundene Elektronendichte in der Nähe des zentralen V-Atoms nicht erklären konnte.

- [4] Bei 50 strukturell bekannten Verbindungen konnten VO<sub>n</sub>-Zentren mit Hilfe der Summe  $\sum_{i=1}^n \exp(-2.7d(V-O_i))$ , die nach Paulings Konzept der Bindungsstärke (L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 542) entwickelt wurde, eindeutig in V<sup>IV</sup>- und V<sup>V</sup>-Zentren eingeteilt werden (vgl. [6]).
- [5] C. N. Kenney, *Catalysis* 3 (1980) 123.
- [6] G. K. Johnson, *Dissertation*, University of Columbia-Missouri, Columbia, MO, USA 1977.
- [7] M. T. Pope: *Heteropoly and Isopoly Oxometalates (Inorg. Chem. Concepts 8)*, Springer, Berlin 1983.

ten mit vier VO<sub>5</sub>-Pyramiden verbunden sind und über zwei Ecken zwei As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gruppen miteinander verknüpfen.

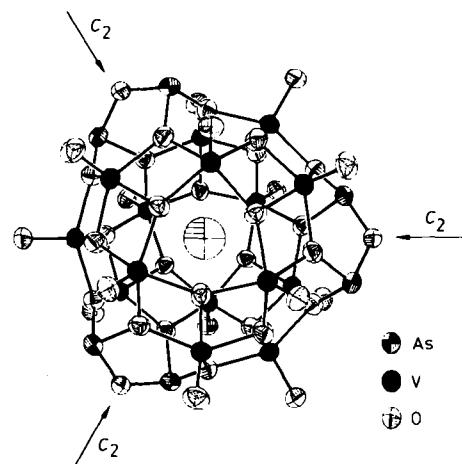
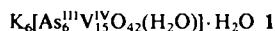


Abb. 1. Struktur des Anions  $[As_6^{III}V_{15}^{IV}O_{42}(H_2O)]^{6-}$  mit interstitiellem, fehlgeordnetem H<sub>2</sub>O-Molekül in Kristallen von 1; C<sub>3</sub>-Achse senkrecht zur Papierebene. Ausgewählte Bindungsängen [pm]: V ··· V 287.0(1) bis 304.9(1), V-(μ<sub>3</sub>-O) 191.2(5) bis 200.6(5), As-O 177.0(4) bis 179.0(4), V-O<sub>term</sub> 161.0(5) bis 161.8(5); Ausgewählte Bindungswinkel [°]: O<sub>term</sub>-V-(μ<sub>3</sub>-O) 105.3(2) bis 113.8(2), (μ<sub>3</sub>-O)-V-(μ<sub>3</sub>-O) 76.9(2) bis 91.6(2) und 133.1(2) bis 149.5(2), As-O-As 130.7(1), As-O-V 123.5(2) bis 135.2(2), V-O-V 95.5(2) bis 104.5(2) und 147.0(3) bis 149.1(3).

## Ein neuartiger einundzwanzigkerniger Heterocluster mit D<sub>3</sub>-Symmetrie: [As<sub>6</sub><sup>III</sup>V<sub>15</sub><sup>IV</sup>O<sub>42</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>6-</sup>

Von Achim Müller\* und Joachim Döring

Arsen-Vanadium-Cluster mit Arsen und Vanadium in niedrigen Oxidationsstufen waren bisher unbekannt. Das neuartige AsV-Cluster-Anion, über das hier berichtet wird, hat interessante Struktur-, Symmetrie- und Kryptandeneigenschaften. Die braune Verbindung



wurde durch Reduktion von Vanadat mit Hydraziniumsulfat in Gegenwart von As<sup>III</sup> in Form rhomboedrischer Kristalle dargestellt<sup>[1]</sup>. 1 wurde durch Elementaranalyse (einschließlich manganometrischer Titration und thermogravimetrischer Kristallwasserbestimmung), schwingungsspektroskopische Untersuchungen<sup>[2]</sup>, magnetische Messungen<sup>[2]</sup> und durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse<sup>[3]</sup> charakterisiert.

Das Anion von 1 hat kristallographische D<sub>3</sub>-Symmetrie. Es besteht aus 15 verzerrt tetragonalen VO<sub>5</sub>-Pyramiden und sechs trigonalen AsO<sub>3</sub>-Pyramiden (Abb. 1). Es schließt im Zentrum ein statistisch fehlgeordnetes H<sub>2</sub>O-Molekül ein. Die 15 VO<sub>5</sub>-Pyramiden sind über Ecken und Kanten untereinander und nur über Ecken mit AsO<sub>3</sub>-Gruppen verknüpft. Je zwei AsO<sub>3</sub>-Gruppen sind über eine Pyramidenecke miteinander verbunden und bilden so eine henkelförmige As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gruppierung.

Die VO<sub>5</sub>-Pyramiden lassen sich in drei verschiedenartig verknüpfte Gruppen unterteilen. Zur ersten gehören sechs Polyeder, die über je zwei Kanten und drei Ecken mit ihren Nachbarpyramiden und über eine Ecke mit einer AsO<sub>3</sub>-Gruppe verbunden sind. Die zweite Gruppe enthält sechs VO<sub>5</sub>-Pyramiden, die über drei Kanten mit anderen VO<sub>5</sub>-Pyramiden und über zwei Ecken mit zwei AsO<sub>3</sub>-Gruppen verbunden sind. Die dritte Gruppe schließlich umfaßt drei VO<sub>5</sub>-Pyramiden, die über zwei Ecken und zwei Kan-

ten mit vier VO<sub>5</sub>-Pyramiden verbunden sind und über zwei Ecken zwei As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gruppen miteinander verknüpfen.

Im Kristallverband sind die Anionen über „hydratisierte“ Kalium-Ionen miteinander verbunden, die eine verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre aus terminal gebundenen Sauerstoffatomen der Anionen und Sauerstoffatomen des Kristallwassers haben.

V<sup>IV</sup>- und V<sup>IV</sup>/V<sup>V</sup>-Cluster sind Kryptanden und neigen zu einer kugelförmigen Struktur. Dies zeigen sowohl die Erfahrung<sup>[4]</sup> als auch quantenchemische Rechnungen (in diesem Zusammenhang ist von Bedeutung, daß die As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gruppen den größtmöglichen Abstand voneinander einnehmen). Auch im Cluster-Anion von 1 sind die V-Zentren, die antiferromagnetisch gekoppelt sind<sup>[2]</sup>, auf einer Kugeloberfläche ( $r = 385 \pm 15$  pm) lokalisiert, wobei es zu „Ausbeulungen“ durch die As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gruppen kommt.

Das Cluster-Anion von 1 kann als ein Modell für Spezies angesehen werden, die bei der Vergiftung des V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Katalysators (enthält V<sup>IV</sup>-Zentren) durch Arsen entstehen.

Eingegangen am 25. Juli 1988 [Z 2885]

[1] Arbeitsvorschrift: 1: 4.1 g (29.7 mmol) Kaliummetavanadat, 1.4 g (7.1 mmol) As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10.0 g (103 mmol) KSCN und 1.0 g (17.8 mmol) KOH werden unter Rühren bei 85°C in 100 mL H<sub>2</sub>O gelöst (pH-Wert der Lösung ca. 8.6). Nach portionsweiser Zugabe von 2.5 g (19.2 mmol) festem Hydraziniumsulfat wird 2 min bei 85°C gerührt (Farbwechsel nach grünlich-braun; pH-Wert ca. 6.8). Beim Aufbewahren der Reaktionslösung bei 20°C steigt der pH-Wert auf ca. 8.4, und es fallen große braune Kristalle aus, die nach 1–2 Tagen abfiltriert werden können. Ausbeute: 1.48 g (55%).

[2] IR-Spektrum (Festkörper/CsI-Preßling):  $\tilde{\nu}(OH)=3400$  (s),  $\delta(HOH)=1610$  (m),  $\tilde{\nu}(V-O_{term})=970$  (s),  $\tilde{\nu}(V-O-V)=720$  (s),  $\tilde{\nu}(As-O)=635$  (s) cm<sup>-1</sup>. Magnetische Messungen:  $\mu_{eff}(290\text{ K})=4.2$  B.M.,  $\mu_{eff}(160\text{ K})=2.9$  B.M.

[3]  $R\bar{3}c$ :  $a=1402.9(4)$  pm,  $\alpha=79.26(2)$ °,  $V=2632.0 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>;  $\mu=67.74$  cm<sup>-1</sup>;  $Z=2$ ;  $R=0.052$  für 1693 unabhängige Reflexe,  $F_0 > 5.0\sigma(F_0)$ ; Syntax-P2<sub>1</sub>-Diffraktometer, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung (Graphitmonochromator). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53334, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[4] Vgl. A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, H. J. Walberg, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1060; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1045.

[\*] Prof. Dr. A. Müller, J. Döring  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1