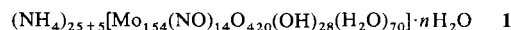


- [18] Kristallstrukturbestimmung: Kristall-Dimensionen:  $0.38 \times 0.17 \times 0.14 \text{ mm}^3$ , monoklin, Raumgruppe  $C_{2h}$ ,  $a = 16.418(3)$ ,  $b = 12.720(3)$ ,  $c = 10.466(2) \text{ Å}$ ,  $\beta = 105.00(3)^\circ$ , zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.722 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 75.9^\circ$ ,  $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54178 \text{ Å}$ ,  $\omega/2\theta$ -Scan,  $T = 178(2) \text{ K}$ , 4216 Reflexe gemessen, davon 2232 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0644$ ), Lp-Korrektur,  $\mu = 3.030 \text{ mm}^{-1}$ , Strukturbestimmung mit Direkten Methoden, Volle-Matrix-Verfeinerung über alle unabhängigen  $F^2$ , C- und Cl-Atome anisotrop, H-Atome isotrop verfeinert, 374 Parameter, 20 „Restraints“. Die Lösungsmittelmoleküle wurden als planar eingeschränkt ( $\sigma = 0.02 \text{ Å}$ ) und mit sechs gleichen C-C-Distanzen ( $\sigma = 0.02 \text{ Å}$ ) und zwei gleichen C-Cl-Distanzen ( $\sigma = 0.02 \text{ Å}$ ) berücksichtigt. Die Richtungen der C-H-Vektoren wurden nach stereochemischen Kriterien festgelegt und die C-H-Distanzen variabel belassen.  $R_1$  ( $|F|$ , alle Daten) = 0.056,  $\omega R_2$  ( $F^2$ , alle Daten) = 0.107,  $\text{GOOF}(F^2) = 3.55$ , max. und min. Restelektronendichte 0.6 bzw.  $-0.66 \text{ e Å}^{-3}$ . Berechnungen mit SHELXL92 (G. M. Sheldrick, Program for the Refinement of Crystal Structure, Universität Göttingen, 1992). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-29“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336 033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [19] Aufgrund des Volumens der Elementarzelle von **3** (ca.  $3595 \text{ Å}^3$ ) und der Raumgruppensymmetrie kann mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß die Elementarzelle vier Moleküle **3**, aber keine Lösungsmittelmoleküle enthält. Mit dieser Annahme ist die berechnete Dichte ca.  $1.67 \text{ g cm}^{-3}$ , liegt also zwischen jener von **2** ( $1.722 \text{ g cm}^{-3}$ ) und jener von **4** ( $1.561 \text{ g cm}^{-3}$ ). Die Raumgruppensymmetrie verlangt zwei Molekülschichten, eine bei  $y$  und eine bei  $y + 1/2$ . Die Verteilung von 1171 Intensitätsmessungen mit  $I(hkl)/\sigma(I) \geq 3$  zeigt, daß Intensitäten mit  $(h+l)$  gerade zweimal so häufig und durchschnittlich doppelt so groß sind wie die Intensitäten für  $(h+l)$  ungerade. Aus dieser Beobachtung läßt sich auf eine Pseudo-Translationsperiode  $(a+c)/2$  schließen. Innerhalb einer Schicht müssen die Moleküle **3** durch Translationen entlang  $a$  in Beziehung stehen. Dies bedeutet, daß jedes  $\text{C}_{60}$ -Fragment von **3** sechs nächste Nachbarn hat, zwei bei  $10.1 \text{ Å}$  ( $\pm a/2 \pm c/2$ ), zwei bei  $10.8 \text{ Å}$  ( $\pm a/2 \pm c/2$ ) und zwei bei  $12.8 \text{ Å}$  ( $\pm a$ ). Diese Abstände sind ähnlich jenen, die in kristallinem **2** gefunden wurden, bei dem sie  $10.38 \text{ Å}$  zwischen den Stapeln und  $12.72 \text{ Å}$  innerhalb der Stapeln betragen. Der erste Wert ist nahe dem Durchschnitt von  $10.45 = (10.1 + 10.8)/2 \text{ Å}$  in **3**, der zweite beinahe gleich dem Wert von  $12.8 \text{ Å}$  in **3**. Aus diesen Ähnlichkeiten schließen wir, daß Schichten von **3** eine Stapelung analog jener in **2** zeigen (siehe Abb. 1). Dieser Schluß wird durch die Kristallstruktur von **4** gestützt, die durch lineare  $\text{C}_{60}$ -„Anthrazen“- $\text{C}_{60}$ -Motive mit einer Distanz von  $12.77 \text{ Å}$  zwischen den  $\text{C}_{60}$ -Zentren gekennzeichnet ist [17] (vs.  $12.8 \text{ Å}$  in den postulierten linearen  $\text{C}_{60}$ -„Anthrazen“- $\text{C}_{60}$ -Motiven von **3**). Wie danken Dr. F. Pichierri und S. Capelli für Messungen an der Swiss-Norwegian Beam Line (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble).
- [20] O. Ermer, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1339–1351.
- [21] H.-B. Bürgi, E. Blanc, D. Schwarzenbach, S. Lu, Y. Lu, M. M. Kappes, J. A. Ibers, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 667–670; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 640–643.
- [22] H.-B. Bürgi, R. Restori, D. Schwarzenbach, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1993**, *49*, 832–838.
- [23] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**.

## Molybdänblau – ein 200 Jahre altes Geheimnis wird gelüftet\*\*

Achim Müller\*, Jochen Meyer, Erich Krickemeyer und Ekkehard Diemann

„This is a substance or group of substances about which there has been much discussion“, lesen wir in einem etwas älteren Standard-Lehrbuch der Anorganischen Chemie<sup>[1]</sup>. Diese Aussage bezieht sich auf ein blaues (in der Regel amorphes) Material, welches zum ersten Mal 1778 von C. W. Scheele erwähnt wurde und heute als „Molybdänblau“ bekannt ist<sup>[2]</sup>. Erste Angaben zu seiner Zusammensetzung finden sich bei J. J. Berzelius (1826)<sup>[3]</sup>. Seit dieser Zeit war dieses Material Gegenstand vieler Publikationen<sup>[4, 5]</sup>, und Generationen von Studenten und Chemikern benutzten den „Molybdänblau-Test“ als einfache, schnelle und empfindliche Methode zum Nachweis von Molybdän<sup>[6]</sup>. Die Konstitution dieser Verbindung(en) blieb dennoch unklar<sup>[7–10]</sup>, und so verwundert es nicht, daß man viele der bemerkenswerten Eigenschaften nicht erklären konnte. Wir zeigen hier, daß das Anion der kürzlich von uns nach einer nützlichen Strategie<sup>[11]</sup> zur Bildung immer größerer Cluster synthetisierten blau-schwarzen, kristallinen Verbindung **1**<sup>[12]</sup> ( $n \approx 350$ )



offensichtlich archetypisch für die Verbindungen ist, die als „amorphes Molybdänblau“ bezeichnet werden<sup>[13]</sup>. Nach Untersuchung der nach bekannten Methoden erhaltenen Produkte sowie einiger analytischer Nachweisreaktionen waren Ähnlichkeiten zwischen den Eigenschaften des Molybdänblaus und denen von **1** unübersehbar (siehe Abb. 1)<sup>[17]</sup>. Im besonderen haben wir uns mit der Reduktion angesäuerten, wäßriger Molybdatlösungen a) mit  $(\text{N}_2\text{H}_5)\text{SO}_4$ , b) mit  $\text{SnCl}_2$ , c) mit elementarem Fe und d) mit elementarem Zn<sup>[4]</sup> sowie e) photochemisch induziert mit Ameisensäure<sup>[15]</sup> beschäftigt. Während wir in den Fällen (c) und (d) nur „amorphe“ Niederschläge mit einem entsprechend niedrigen Kristallinitätsgrad erhielten, konnten wir bei (a) und (b) geringe Mengen eines schwarzblauen, homogenen Materials mit einem höheren Kristallinitätsgrad isolieren. Es war daher möglich, in diesen Fällen Spektren einer homogenen, definierten Festsubstanz aufzunehmen und mit denen der amorphen blauen Niederschläge (mit möglicherweise nicht konstanter Zusammensetzung) zu vergleichen. So weisen die IR-Spektren dieser Verbindungen mit Ausnahme einer ausgeprägten Bande bei  $728 \text{ nm}$ , die mit einer der beiden Valenzschwingungen der  $\{\text{MoNO}\}$ -Gruppe assoziiert werden kann, große Ähnlichkeit mit dem IR-Spektrum von **1** auf<sup>[12]</sup> (Abb. 1 A). Gleiches gilt für die entsprechenden Resonanz-Raman-Spektren (Nd-YAG-Laser;  $\lambda_e = 1064 \text{ nm}$ ; Inter-Valence-Charge-Transfer (IVCT)-Bande bei ca.  $1070 \text{ nm}$ ), die jeweils eine Serie von fünf charakteristischen Banden im Bereich zwischen  $900$  und  $200 \text{ cm}^{-1}$  zeigen (Abb. 1 B). Durch eine einfache Normalkoordinatenanalyse konnten diese  $\{(\text{Mo}^{\text{V/VI}})_m\text{O}\}$ -Fragmenten zugeordnet werden ( $m = 2, 3, 4$ )<sup>[23]</sup>. Auch die Resonanz-Raman-Spektren der auf den unterschiedlichen bekannten

[\*] Prof. Dr. A. Müller, Dipl.-Chem. J. Meyer, E. Krickemeyer, Dr. E. Diemann  
Fakultät für Chemie der Universität  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I  
Postfach 100131, D-33501 Bielefeld  
Telefax: Int. + 521/106-6003  
E-mail: amueller@cheops.chemie.uni-bielefeld.de

[\*\*] Wir danken Dr. H. Bögge, F. Hellweg, Dipl.-Chem. B. Hollmann, Dipl.-Chem. C. Menke, Dipl.-Chem. F. Nonnenbruch, Dipl.-Ing. M. Ohm, Dipl.-Chem. F. Peters, Dr. W. Plass, Dipl.-Chem. M. Randerath und Dipl.-Chem. C. Serain für ihre Mitarbeit.

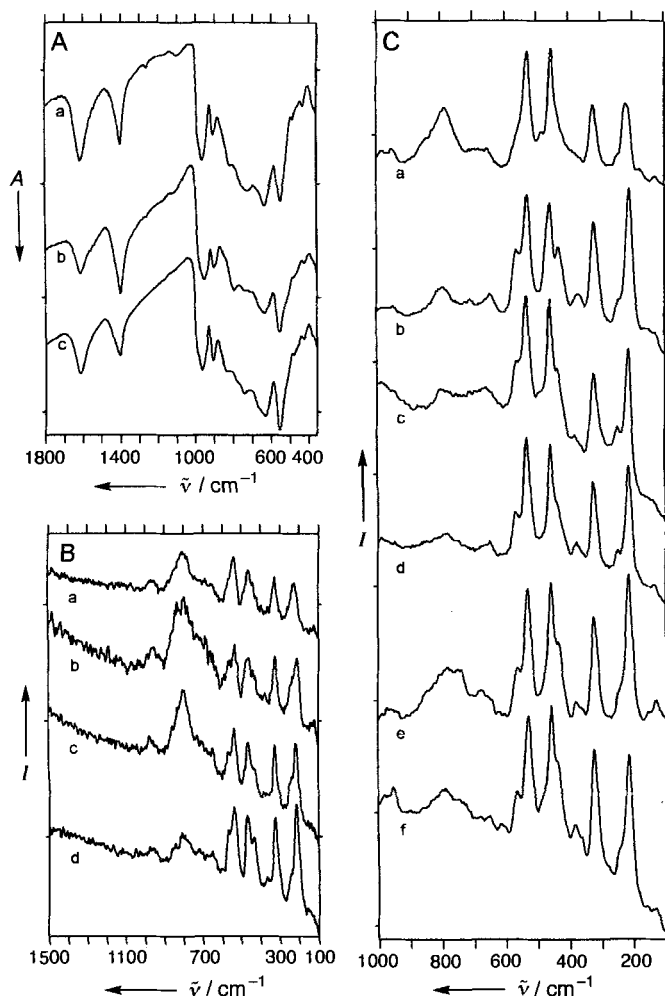


Abb. 1. A) IR-Spektren (KBr) von **1** (a) sowie von „Molybdänblau“, erhalten durch Reduktion von Molybdat mit  $(\text{N}_2\text{H}_5)\text{SO}_4$  (b) oder  $\text{SnCl}_2$  (c). B) Festkörper-Raman-Spektren ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ) von den unter A) genannten Substanzen sowie von einem löslichen, blauen „amorphen“ Niederschlag, der durch Reduktion mit elementarem Eisen isoliert wurde (d). C) Lösungs-Raman-Spektren von den unter B) genannten Substanzen sowie von einer mit Zn reduzierten wässrigen Molybdatlösung (pH 1.4) (e) und einer mit UV-Licht in Gegenwart von Ameisensäure bestrahlten Molybdatlösung (f).

Reaktionswegen erhaltenen Lösungen des „Molybdänblaus“ ähneln dem entsprechenden Lösungsspektrum von **1** (Abb. 1C). Die Unterschiede hinsichtlich Intensität und Form der Bande bei ca.  $800 \text{ cm}^{-1}$  können auf eine variable Elektronenpopulation des Clusteranions zurückgeführt werden. Durch Erhöhung des Reduktionsgrades ( $\text{Mo}^{\text{V}}/\text{Mo}^{\text{VI}}$ ) einer angesäuerten Molybdatlösung (pH = 1.4) von etwa 10 auf 20% nimmt die Intensität der Bande zu und ihre Halbwertsbreite ab. Oberhalb eines Reduktionsgrades von 20% dominiert diese Bande. (Nach einer Modellrechnung ist sie wahrscheinlich einem  $\{(\text{Mo}^{\text{V/VI}})_3-\mu_3\text{O}\}$ -Fragment zuzuordnen, in dem der für den Resonanzeffekt entscheidende IVCT-Übergang überwiegt<sup>[23]</sup>). Zusätzlich ähneln auch die Elektronenabsorptionsspektren der reduzierten Molybdatlösungen dem von **1**; die Extinktion und in geringerem Maße auch die Lage der Banden variieren allerdings hier ebenfalls mit dem Reduktionsgrad.

Raman-spektroskopische Untersuchungen ergaben weiterhin, daß als dominierende Spezies in nichtreduzierten Molybdatlösungen bei pH-Werten zwischen 1 und 2 das Isopolymolybdat  $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$  ( $\equiv[(\text{MoO}_2)_2\text{H}_{24}\{\text{Mo}_{17}\}_2]^{8-}$ )<sup>[24, 25]</sup> vorliegt. Es wird vermutet, daß dieses oder die das Ion auf-

bauende  $\{\text{Mo}_{17}\}$ -Einheit ( $\equiv\text{Mo}_{17}\text{O}_{60}(\text{H}_2\text{O})_2$ ) als Templat (vgl. aber auch Lit.<sup>[1, 2a]</sup>) bei der Bildung des ringförmigen Clusteranions vom Typ **1** fungiert<sup>[1, 2]</sup>. Das bei der Synthese von **1** anfallende, durch eine Verunreinigung grünlich gefärbte, wasserunlösliche Nebenprodukt<sup>[1, 2]</sup> wurde als die polymere Verbindung  $\{(\text{NH}_4)\text{HMo}_5\text{O}_{16}(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  identifiziert<sup>[1, 2c]</sup>. Diese bildet sich ebenfalls aus Lösungen, die das  $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$ -Ion enthalten<sup>[24]</sup>.

Weiterhin weisen die Pulverdiffraktogramme der auf unterschiedlichen Synthesewegen erhaltenen blauen Niederschläge fast identische Beugungsmuster auf. Diese zeigen (abgesehen von den charakteristischen scharfen Reflexen des Anteils analog **1** mit höherem Kristallinitätsgrad) lediglich diffuse Maxima ( $2\theta \approx 26, 29.5$  und  $51^\circ$ ;  $\text{CuK}\alpha = 154.18 \text{ pm}$ ), wie sie gewöhnlich für nichtkristalline Substanzen beobachtet werden. Der Intensitätsverlauf entspricht allerdings recht gut der „Einhüllenden“ der für kristallines **1** erhaltenen sowie berechneten Bragg-Reflexe, so daß nach diesen Befunden davon ausgegangen werden kann, daß in allen Proben Spezies vorliegen, deren Strukturen der des Clusteranions von **1** stark ähneln.

Die bisher vorliegenden Ergebnisse legen nahe, daß die häufigste Spezies des „amorphen Molybdänblaus“ ein „molekulares Molybäntrioxid“  $[(\text{MoO}_3)_{154}(\text{H}_2\text{O})_{70}\text{H}_x]^-$  mit variablem Protonierungs- sowie Reduktionsgrad ist. Die Formel leitet sich aus der des Anions von **1** durch Substitution der 14  $\{\text{Mo}(\text{NO})\}^{3+}$ - durch eine entsprechende Zahl an  $\{\text{MoO}\}^{4+}$ -Gruppen ab<sup>[11]</sup>. (Analoge Clusterpaare kennt man auch in Form der Anionen  $[\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{12-}/[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$ <sup>[11]</sup> sowie  $[\text{Mo}_6(\text{NO})\text{O}_{18}]^{3-}/[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ <sup>[26]</sup>.) Interessant ist dabei, daß  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sowie die homologen Oxide  $\text{CrO}_3$  und  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Endprodukte eines durch Ansäuern eingeleiteten Kondensationsprozesses sind, wobei im vorliegenden Fall die Bildung von neutralen Verbindungen mit Festkörperstrukturen durch Reduktion verhindert wird.

Die Kenntnis der Grundstruktur des „Molybdänblaus“ ermöglicht uns nun zum ersten Mal, einige seiner ungewöhnlichen Eigenschaften zu verstehen:

a) Der amorphe Charakter des überwiegenden Teils der erhaltenen Proben kann auf die prinzipielle Schwierigkeit zurückgeführt werden, extrem große Anionen in einem hoch geordneten Kristallgitter anzuordnen. Eine große Herausforderung ist es, die stochastische Natur der Fluktuationen während des Nucleationsprozesses anhand der Langevin-Gleichung<sup>[27]</sup> zu verstehen. Hierzu gibt es für Ionenkristalle bisher kaum Untersuchungen.

b) Die große hydrophile, innere und äußere Oberfläche, die unter anderem aus einer außerordentlich großen Zahl von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen und OH-Gruppen als Liganden aufgebaut wird (70 bzw. 28 im Fall von **1**, Abb. 2), erklärt die gute Löslichkeit in Wasser<sup>[4]</sup> und (die etwas geringere) in Methanol, 95proz. Ethanol sowie wässrigem Aceton.

c) Die große Oberfläche führt darüber hinaus zur hohen Affinität des „Molybdänblaus“ zu Adsorbentien (Aktivkohle, Baumwolle, Seide etc.)<sup>[28]</sup> und ist als Modell für die Oberflächen gemischtvalenter Übergangsmetalloxide mit Festkörperstrukturen und katalytischer Aktivität geeignet<sup>[29]</sup>.

d) Die bekannte kolloidale Natur der Lösungen (sichtbar durch einen Tyndall-Effekt) und die Tendenz zur Bildung von Micellen sowie Eigenschaften, die denen „realer“ Lösungen allerdings sehr nahe kommen<sup>[4, 30]</sup>, kann auf die Größe der Anionen sowie auf die von uns kürzlich durch dynamische Lichtstreuung<sup>[31]</sup> bestätigte Fähigkeit zur Aggregation zurückgeführt werden.

e) Die Wanderung des „Molybdänblaus“ in einem elektrischen Feld zur Anode<sup>[32]</sup> resultiert aus der „wahren“ anioni-

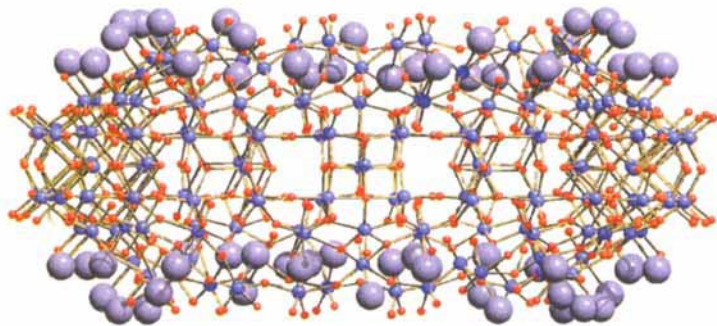


Abb. 2. Kugel-Stab-Darstellung des Anions  $[(\text{MoO}_3)_{154}(\text{H}_2\text{O})_{70}\text{H}_2]^{7-}$ , das ausgehend von **1** formal durch Substitution der  $\{\text{Mo}(\text{NO})\}^{3+}$ - durch  $\{\text{MoO}\}^{4+}$ -Gruppen erhalten wird (Blickrichtung entlang der angenäherten  $\text{C}_2$ -Achse); die 70  $\text{H}_2\text{O}$ -Liganden sind als große graue, die Mo- und O-Atome als kleine blaue bzw. rote Kugeln dargestellt.

schen Natur des Clusterions und wird nicht – wie normalerweise bei Kolloiden – durch nichtstöchiometrische Oberflächenladungen hervorgerufen.

Als weitere interessante Eigenschaften sind zu nennen: der extrem große, zentrale Hohlraum und eine hiermit verbundene Eignung der Cluster als nanostrukturierte Wirtverbindungen, die hohe Zustandsdichte im HOMO/LUMO-Bereich, die zu einer Pseudo-Bandstruktur mit kleinen Energiedifferenzen zwischen den Bändern und somit zu einem sehr kleinen, molekularen Halbleiter führt, die Elektronenspeichereigenschaften und die hiermit verbundene potentielle Eignung als Redoxkatalysator sowie die auffällig intensive Farbe, die nach den Resonanz-Raman-Untersuchungen aus IVCT-Übergängen resultiert.

Nach den vorliegenden Ergebnissen muß davon ausgegangen werden, daß die Anionenstruktur von **1** den grundlegenden Strukturtyp der hier untersuchten „amorphen Molybdänblauverbindungen“ repräsentiert. Die große Komplexität der Moleküle und die damit verbundenen vielfältigen Eigenschaften machen die Konfusion in der Literatur in Bezug auf diese Substanzen verständlich. Mit der Strukturbestimmung von **1** und der Übereinstimmung wesentlicher Eigenschaften mit denen, die für „amorphes Molybdänblau“ angegeben wurden, konnte der Schleier eines nun mehr als 200 Jahre alten Geheimnisses ein wenig gelüftet werden.

### Experimentelles

**Niederschläge des „amorphen Molybdänblaus“** durch Reduktion angesäuerter wäßriger Molybdatlösungen wurden im wesentlichen nach bekannten Methoden hergestellt [4, 5]. Mit  $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$  und mit  $\text{SnCl}_2$  wurde ein homogenes, blau-schwarzes Material in geringer Ausbeute und mit hohem Kristallinitätsgrad erhalten, das mechanisch von Nebenprodukten getrennt wurde. Alle isolierten Produkte werden in einer Inertgas-Atmosphäre aufbewahrt.

**Reduktion mit Hydraziniumsulfat:** Zu einer Lösung von 1,12 g (0,9 mmol)  $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und 0,24 mL 50proz. Essigsäure in 12 mL Wasser wird bei 20 °C eine Lösung von 0,16 g (1,2 mmol)  $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$  in 8 mL Wasser hinzugegeben. 2 mL der resultierenden grünen Lösung werden ca. zwei Monate in einem geschlossenen 20 mL-Röhrchen erschütterungsfrei zur Kristallisation belassen.

**Reduktion mit Zinn(II)-chlorid:** In einer Inertgas-Atmosphäre werden 6,66 mL einer 0,025 M wäßrigen  $\text{SnCl}_2$ -Lösung (pH 1,4, HCl) zu 10 mL einer 0,014 M wäßrigen Lösung von  $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (pH 1,4) gegeben. Die resultierende blaue Lösung wird zwei Monate unter Ausschluß von Luft zur Kristallisation belassen.

**Reduktion mit elementarem Eisen:** Zu einer Lösung von 20 g (16 mmol)  $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in 250 mL Wasser werden 5 g Eisenpulver (150 µm, Merck) gegeben. Unter Rühren wird der pH-Wert mit 25proz. Salzsäure auf 1,0 eingestellt (farbloser Niederschlag) und die Mischung anschließend 18 h ohne weiteres Rühren bei 20 °C belassen. Nach Filtration wird die Lösung weitere 3 d in einem geschlossenen Gefäß bei 20 °C belassen. Der sich aus der tief-blauen Lösung langsam bildende blaue Niederschlag wird unter Inertgas-Atmosphäre abfiltriert und getrocknet.

Eingegangen am 20. Dezember 1995 [Z8676]

**Stichworte:** Cluster · Kolloide · Molybdänblau · Molybdänverbindungen · Polyoxometallate

- [1] N. V. Sidgwick, *The Chemical Elements and their Compounds*, Vol. II, Clarendon, London, 1962, S. 1046.
- [2] C. W. Scheele, *Sämtliche Physische und Chemische Werke*, Vol. II (Hrsg.: D. S. F. Hermbstädt), 1793; Neudruck: Martin Sändig, Niederwalluf/Wiesbaden, 1971, S. 185.
- [3] J. J. Berzelius, *Poggendorffs Ann. Phys. Chem.* **1826**, 6, 385.
- [4] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Mo, Verlag Chemie, Berlin, 1935, S. 134.
- [5] *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, Mo, Suppl., Vol. B3a, Springer, Berlin, 1987, S. 61.
- [6] G. Jander, E. Blasius, *Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum*, Hirzel, Stuttgart, 1977, S. 143.
- [7] P. Souchay, *Polyanions et polycations*, Gauthier-Villars, Paris, 1963, S. 143.
- [8] F. B. Schirmer, Jr., L. F. Audrieth, S. T. Gross, D. S. McClellan, L. J. Seppi, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 2543.
- [9] W. D. Treadwell, Y. Schaeppi, *Helv. Chim. Acta* **1946**, 29, 771.
- [10] O. Glemser, G. Lutz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1951**, 264, 17.
- [11] a) A. Müller, E. Krickemeyer, S. Dillinger, H. Bögge, W. Plass, A. Proust, L. Dloczik, C. Menke, J. Meyer, R. Rohlfing, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 599; b) A. Müller, W. Plass, E. Krickemeyer, S. Dillinger, H. Bögge, A. Armata, A. Proust, C. Beugholt, U. Bergmann, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 897; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 849.
- [12] a) A. Müller, E. Krickemeyer, J. Meyer, H. Bögge, F. Peters, W. Plass, E. Diemann, S. Dillinger, F. Nonnenbruch, M. Randerath, C. Menke, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2122. **1** enthält ein extrem großes Clusteranion (Stöchiometrie  $(\text{MoO}_3)_{154}\text{N}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}\text{H}_2$ ) mit einem Hohlraum von mehr als 2 nm Durchmesser. Es ist das größte anorganische, clusterartige Molekül, das bisher röntgenographisch charakterisiert wurde und besteht aus 140  $\{\text{MoO}_6\}$ -Oktaedern sowie 14 pentagonal-bipyramidalen  $\{\text{Mo}_2(\text{NO})\}$ -Untereinheiten; b) A. Müller, H. Reuter, S. Dillinger, *ibid.* **1995**, 107, 2505 bzw. **1995**, 34, 2328; c) Durch Änderung der Reaktionsparameter konnten wir inzwischen die Bildung des Nebenproduktes  $\{(\text{NH}_4)_6\text{HMo}_7\text{O}_{24}(\text{H}_2\text{O})_n\}$  bei der Herstellung von **1** [12a] vermeiden und **1** in 80 % Ausbeute und mit einem höheren Kristallinitätsgrad als bisher isolieren.
- [13] Gegenstand dieser Zurschrift sind die blauen Lösungen, die durch (partielle) Reduktion von angesäuerten, wäßrigen Molybdat(vi)-Lösungen mit vielen Reduktionsmitteln sowie durch elektrolytische [14] oder photochemisch induzierte Reduktion [15] erhalten werden und die zum qualitativen Nachweis von Molybdän verwendet werden können. Die aus diesen Lösungen isolierten Festkörper werden in der Regel als „amorphes Molybdänblau“ bezeichnet – im Unterschied zu kristallinen Oxid-Hydraten (hergestellt aus  $\text{MoO}_3$ -Suspensionen) oder wasserfreien blauen Oxiden mit typischen Festkörperstrukturen [10]. Erwähnt seien der Vollständigkeit halber hier auch die „Heteropolyblauverbindungen“ mit einem weiteren Element [16].
- [14] G. Marchetti, *Z. Anorg. Chem.* **1899**, 19, 391.
- [15] J. Duclaux, R. Titeica, *Rev. Gen. Coll.* **1929**, 7, 289.
- [16] a) M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Berlin, 1983, S. 101–117; b) M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 34; c) N. Casañ-Pastor, L. C. W. Baker in *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer, Dordrecht, 1994, S. 203.
- [17] In den frühen Publikationen wurde die stöchiometrische Zusammensetzung der gemischvalenten Verbindungen  $(\text{Mo}^V/\text{Mo}^VI)$ , Typ III [18] gewöhnlich als  $\text{MoO}_{3-x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (siehe Tabelle in Lit. [4]) angegeben. Erstaunlicherweise wurde der anionische Charakter des „Molybdänblaus“ in mehreren älteren Untersuchungen übersehen, selbst in Fällen, in denen Molybdate als Ausgangsverbindungen verwendet wurden (zu Ausnahmen siehe Lit. [15, 20–22]). In einigen Arbeiten wurde entsprechend das Problem der Synthese von „elektrolyt-freien“ oder kationenfreien Proben des Molybdänblaus erwähnt [3, 19].
- [18] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, 10, 247.
- [19] A. Dumanski, *Z. Chem. Ind. Kolloide* **1910**, 7, 20.
- [20] P. Klason, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, 34, 158.
- [21] W. F. Jakob, W. Trzebiatowski, *Roczn. Chem.* **1929**, 9, 676.
- [22] S. Ostrowsky, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1964**, 5, 1003.
- [23] Prinzipiell kann allein aus Pulverdiffraktometern oder IR- und Raman-Spektren das Vorliegen anderer und auch größerer, ringförmiger Spezies (oder Fragmente) mit der allgemeinen Zusammensetzung  $(\text{MoO}_3)_m(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2$  nicht völlig ausgeschlossen werden. Dies entspricht dem generellen Problem der Strukturbestimmung von amorphen Substanzen (siehe z. B. für den Fall eines Molybdänsulfids: A. Müller, V. Fedin, K. Hegetschweiler, W. Amrein, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1795). Beide Methoden zusammen geben aber einen deutlichen Hinweis darauf, daß zumindest eine Spezies überwiegt. Die IR-Spektren der sehr großen Polyoxomolybdate (Typ  $\{\text{Mo}_{36}\}$ ,  $\{\text{Mo}_{57}\}$  [11],  $\{\text{Mo}_{154}\}$  [12]) können recht gut durch Überlagerung der Subspektren modelliert werden, die durch die nur schwach gekoppelten (!), charakteristischen Schwingungen der  $\{\text{Mo}_m\text{O}\}$ -Fragmente ( $m = 2, 3, 4$ ) hervorgerufen werden. Die Metallzentren verhindern (oder vermindern) eine effektive Kopplung, was

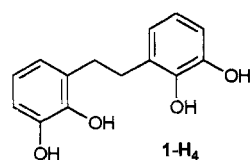
den Nachweis von funktionellen Gruppen zwar erleichtert, die Unterscheidung von Spezies mit unterschiedlicher Zahl derartiger Basisfragmente z. B. aber erschwert (A. Müller, M. Ohm, H. Bögge, unveröffentlichte Ergebnisse).

- [24] K. H. Tytko, B. Schönfeld, *Z. Naturforsch. B* **1975**, *30*, 471; K. H. Tytko, B. Schönfeld, B. Buss, O. Glemser, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 305; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 330.
- [25] B. Krebs, I. Paulat-Bösch, *Acta Crystallogr. B* **1976**, *32*, 1697; B. Krebs, S. Stiller, K. H. Tytko, J. Mehmke, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, *28*, 883.
- [26] P. Gouzerh, Y. Jeannin, A. Proust, F. Robert, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1377; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1363.
- [27] Siehe beispielsweise: I. Oppenheimer, K. E. Schuler, G. H. Weiss in *Encyclopedia of Physics*, 2. Aufl. (Hrsg: R. G. Lerner, G. L. Trigg), VCH, New York, **1991**, S. 1177.
- [28] W. Biltz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, *38*, 2963.
- [29] *The Surface Science of Metal Oxides* (Hrsg: V. E. Henrich, P. A. Cox), Cambridge Univ. Press, Cambridge, **1995**.
- [30] W. Biltz, W. Geibel, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen Math. Phys. Kl.* **1906**, 141.
- [31] A. Müller, C. Serain, A. Herrmann, W. Eimer, T. Hellweg, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [32] W. Biltz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1904**, *37*, 1095.

## Stabilisierung einer ungewöhnlichen Koordinationsgeometrie von $\text{Li}^+$ im Inneren eines cryptandartigen Helicats\*\*

Markus Albrecht\* und Sirpa Kotila

Die Bildung von chiralen, dreisträngigen Helicaten durch metallgesteuerte Selbstorganisation von linearen Oligodonororganen verläuft mit hoher Stereoselektivität<sup>[1–3]</sup>. Kürzlich haben wir über das erste Beispiel für ein achirales „meso-Helicat“ berichtet, das aus drei Bis(brenzkatechinato)-Liganden und zwei Titan(IV)-Ionen gebildet wird<sup>[4]</sup>. Wir nahmen an, daß das meso-Helicat wegen der Zickzack-Konformation der Alkylbrücken zwischen den koordinierenden Einheiten im Vergleich zum „traditionellen“ Helicat bevorzugt gebildet wird. Eine Brücke mit einer geraden Zahl von Methylengruppen sollte demnach zur Bildung des Helicats und eine mit einer ungeraden Zahl zum meso-Helicat führen. Um diese Annahme zu prüfen, haben wir nun einen zweikernigen, dreisträngigen Titan(IV)-Komplex mit  $(\text{CH}_2)_2$ -verbrückten koordinierenden Gruppen hergestellt.



$\text{Li}_4[\text{Ti}_2(\text{I})_3]$  wird durch Selbstorganisation aus 3,3'-Ethan-1,2-diylbis(1,2-benzodiol) **1-H<sub>4</sub>**<sup>[5]</sup> (3 Äquiv.) und  $[\text{TiO}(\text{acac})_2]$  (2 Äquiv.; acac = Acetylacetonat) in Gegenwart von Lithiumcarbonat (2 Äquiv.) als Base quantitativ erhalten. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-

NMR-spektroskopisch ( $[\text{D}_4]$ Methanol) läßt sich nur ein Diastereomer von  $\text{Li}_4[\text{Ti}_2(\text{I})_3]$  nachweisen<sup>[6]</sup>. Anhand der Spektren ist keine Aussage darüber möglich, ob die Verbindung die Helicat- oder die meso-Helicatstruktur aufweist<sup>[6]</sup>. Das bei Raumtemperatur aufgenommene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt die Signale der aromatischen Einheiten

bei  $\delta = 6.46\text{--}6.39$  (m, 12 H) und  $6.29$  (dd,  $J = 1.4, 7.4$  Hz, 6 H) sowie ein breites Signal für die Protonen der Ethylenbrücken bei  $\delta = 2.80$  (12 H). Bei 194 K ist dieses Signal zu zwei Multipletts bei  $\delta = 3.25$  (6 H) und  $2.31$  (6 H) aufgespalten. Aus der Koaleszenztemperatur (233 K) wurde die Energiebarriere  $\Delta G^\ddagger$  für die Racemisierung der beiden chiralen oktaedrisch koordinierten Titan(IV)-Zentren zu  $10.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  bestimmt.

In Abbildung 1a ist die Struktur des Tetraanions  $[\text{Ti}_2(\text{I})_3]^{4-}$  im Festkörper dargestellt<sup>[7]</sup>.  $[\text{Ti}_2(\text{I})_3]^{4-}$  liegt, wie erwartet, als chirales Helicat vor. Zwei der Liganden **1** sind schraubenförmig angeordnet und übertragen hierdurch die chirale Information von einem Titan(IV)-Zentrum zum anderen. Der dritte Ligand ist annähernd linear. Anhand dieser Ergebnisse wird also deutlich, daß es durchaus möglich ist, die Bildung von chiralen Verbindungen durch Selbstorganisation von achiralen Komponenten zu steuern<sup>[8]</sup>. Einfache Veränderungen mit konformativen Konsequenzen beeinflussen dabei die Diastereoselektivität der Reaktion und führen dazu, daß ausschließlich ein Diastereomer gebildet wird.

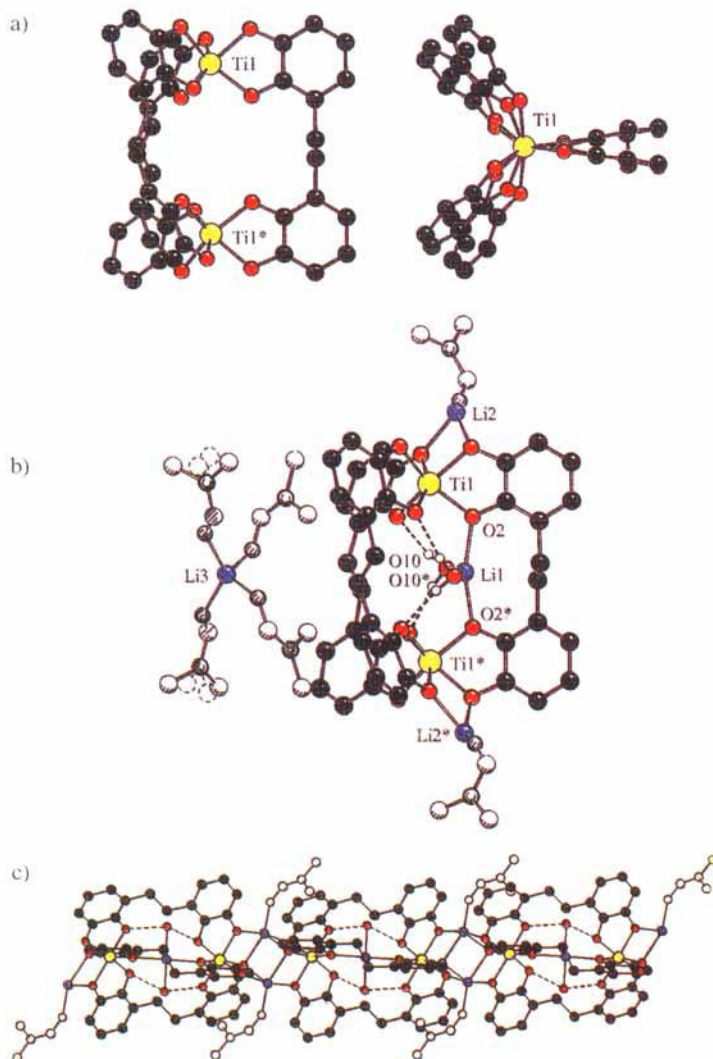


Abb. 1. Molekülstruktur von  $\text{Li}_4[\text{Ti}_2(\text{I})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{DMF}$ . a) Das Tetraanion  $[\text{Ti}_2(\text{I})_3]^{4-}$ , links: Seitenansicht, rechts: Blick entlang der Ti-Ti-Achse; b) monomere Einheit; c) polymere Struktur im Festkörper. Schwarz: Kohlenstoff, rot: Sauerstoff, gelb: Titan, blau: Lithium; aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur H-Atome, die Wasserstoffbrücken bilden, wiedergegeben; Lösungsmittelmoleküle sind nicht farblich dargestellt; Fehlkoordinierungen sind durch gestrichelte Linien angedeutet.

[\*] Dr. M. Albrecht

Institut für Organische Chemie der Universität  
Richard-Willstätter-Allee, D-76131 Karlsruhe  
Telefax: Int. + 721/698529

Dr. S. Kotila

Organisch-chemisches Institut der Universität Münster

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (Liebig-Stipendium), der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Finnischen Akademie gefördert. Wir danken Dr. H. Röttele (NMR), Frau B. Wibbeling (Kristallstrukturanalyse), Dr. R. Fröhlich (Kristallstrukturanalyse) und Dr. D. Röttger (CSD-Recherche) für ihre Hilfe.