

- [5] M. A. Bennett, M. I. Bruce, T. W. Matheson in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 4 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, 1982, S. 691; M. A. Bennett in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 7 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, 1995, S. 549.
- [6] Z. Shirin, R. Mukherjee, J. F. Richardson, R. M. Buchanan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1994, 465–469.
- [7] Wir schlagen Cœlenterand als Name für diesen Ligandentypus und Cœlenterat für seine Metallkomplexe vor; nach der Tierart *Phylum Cœlenterata* (griechisch: „hohler Bauch“). Wir danken Dr. J. A. Gerrard für den Namensvorschlag.
- [8] C. M. Hartshorn, P. J. Steel, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [9] C. M. Hartshorn, P. J. Steel, *Aust. J. Chem.* 1995, 48, 1587–1599.
- [10] Wir danken Prof. D. A. House für diesen Tip.
- [11] Kristallstrukturanalyse von $C_{21}H_{24}N_6Ru \cdot ZnCl_4 \cdot 3H_2O$: $M = 722.75$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.330(2)$, $b = 11.557(3)$, $c = 12.835(3)$ Å, $\alpha = 114.86(2)$, $\beta = 102.61(2)$, $\gamma = 93.59(2)^\circ$, $V = 1336.0(5)$ Å³, $F(000) = 728$, $\rho_{\text{ber.}} (Z = 2) = 1.797$ g cm⁻³, $\mu = 1.90$ mm⁻¹; ungefähre Kristallabmessungen $0.40 \times 0.29 \times 0.06$ mm³, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), ω -Scans, $T = -85^\circ\text{C}$, 4303 gemessene, davon 4078 unabhängige Reflexe, LP-Korrektur, keine Absorptionskorrektur, Patterson-Methode/Fourier-Synthese (SHELXS). Verfeinerung mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen alle F^2 (SHELXL93), 338 Parameter, H-Atome auf berechneten Lagen, konformative Orientierung der Methylwasserstoffatome aus wiederholten Fourier-Synthesen bestimmt, Restelektronendichte $< 1.6 \text{ e Å}^{-3}$, GOF 0.92, wR (alle Reflexe) = 0.156, konventioneller R -Wert [2571 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$] = 0.061. Die kristallographischen Daten (außer Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-115“ 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).
- [12] Die Struktur wird durch ein komplexes Netz aus Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten, an denen auch das Tetrachlorozincat-Ion und die drei Kristallwassermoleküle, eins davon über zwei Lagen fehlgeordnet, beteiligt sind.
- [13] R. J. Restivo, G. Ferguson, D. J. O'Sullivan, F. J. Lalor, *Inorg. Chem.* 1975, 14, 3046–3052.
- [14] D. Carmona, J. Ferrer, L. A. Oro, M. C. Apreda, C. Foces-Foces, F. H. Cano, J. Elguero, M. L. Jimeno, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1990, 1463–1476.
- [15] G. C. Martin, G. J. Palenik, J. M. Boncella, *Inorg. Chem.* 1990, 29, 2027–2030.
- [16] W. Luginbühl, P. Zbinden, P. A. Pittet, T. Armbruster, H.-B. Bürgi, A. E. Merbach, A. Ludi, *Inorg. Chem.* 1991, 30, 2350–2355.
- [17] S. Bhambri, D. A. Tocher, *Polyhedron* 1996, 15, 2763–2770.
- [18] In Acetonitril zeigt **5** nur eine Reihe von irreversiblen Reduktionen, die bei -0.91 V (gegen SCE) beginnen, aber keine nachweisbare Oxidation innerhalb des in Acetonitril zugänglichen Meßbereichs. $Ru(\eta^6\text{-benzol})$ -Komplexe mit dreizähligen Stickstoffliganden verhalten sich ähnlich [6]. Wir danken Dr. A. J. Downard für die Messungen.
- [19] M. Stebler-Rothlisberger, A. Ludi, *Polyhedron* 1986, 5, 1217–1221.
- [20] A. W. van der Made, R. H. van der Made, *J. Org. Chem.* 1993, 58, 1262–1263.
- [21] A. J. Downard, G. E. Honey, P. J. Steel, *Inorg. Chem.* 1991, 30, 3733–3737.

$K_7HW_5O_{19} \cdot 10H_2O$ – ein neuartiges Isopolyoxowolframat(VI)**

Joachim Fuchs, Rosemarie Palm und Hans Hartl*

Beim Ansäuern einer wäßrigen Wolframatlösung finden Additions- (Aufweitung der tetraedrischen zur oktaedrischen Koordination von W) und Kondensationsreaktionen statt, die zur Bildung höhermolekularer Isopolywolframat-Ionen führen^[1], von denen neun Typen bekannt sind. Welcher Strukturtyp entsteht, hängt hauptsächlich vom Ansäuerungsgrad ab, d.h. vom molaren Verhältnis von Protonen zu Monowolframat-Ionen^[2].

Daneben spielt das Alter der Lösung eine Rolle^[3] sowie die Gesamtkonzentration (in hochverdünnten Lösungen findet keine Aggregation statt). Untersuchungen von wäßrigen Wolframatlösungen in Abhängigkeit vom pH-Wert sind wegen der teilweise sehr langsamen Gleichgewichtseinstellung schwierig durchzuführen und häufig auch schwer interpretierbar. Deshalb ist man heute noch darauf angewiesen, Kristallstrukturuntersuchungen an isolierbaren Verbindungen durchzuführen, um z. B. durch ¹H-, ¹⁸³W- und ¹⁷O-NMR-spektroskopische Studien^[4, 5] Rückschlüsse auf den Lösungszustand ziehen zu können. Anders als bei Polymolybdaten^[6] wurde der Einfluß der in Wolframatlösungen anwesenden anorganischen Gegenionen bisher sehr wenig untersucht. Wir haben festgestellt, daß der Kationeneinfluß sehr groß sein kann, zumindest bei Feststoffen, die aus den Lösungen kristallisieren^[7]. Es gibt auch deutliche Anzeichen dafür, daß die Art der Kationen die Reaktionsabläufe in Lösung wesentlich beeinflusst. So geben ¹⁸³W-NMR-spektroskopische Untersuchungen in Gegenwart von Li⁺ einen Hinweis darauf, daß Kationen die Protonierung von Polyoxometallaten (durch Blockieren von Sauerstoffatomen) und damit auch die Kondensationsvorgänge unterschiedlich beeinflussen^[5].

Kürzlich haben wir über Synthese und Struktur des Natriumhexawolframats $Na_3H_3W_6O_{22} \cdot 18H_2O$ **1** berichtet^[8]. Es wurde versucht, das entsprechende Kaliumsalz mit einer analog angesetzten Lösung herzustellen; anstelle von Natriummonowolframat $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ wurde Kaliummonowolframat K_2WO_4 verwendet. Auf diese Weise konnte kein Kaliumhexawolframat(VI) isoliert werden. Aus der Lösung wurden nach etwa einjährigem Stehen Kristalle erhalten, deren Schwingungsspektren denen des Natriumhexawolframats zwar ähnelten, aber doch einige Abweichungen aufwiesen (Abb. 1). IR-Spektren eignen sich gut zur Identifizierung von Polyoxoanionen, weil die Anionen unterschiedlichen Typs nahezu unbeeinflusst von

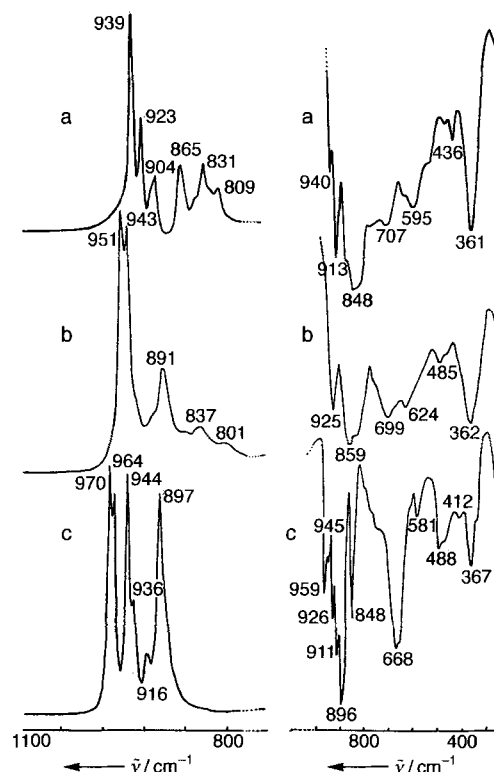


Abb. 1. IR- und Raman-Spektren von a) $Na_3H_3W_6O_{22} \cdot 18H_2O$ **1**, b) $K_7HW_5O_{19} \cdot 10H_2O$ **2** und c) $Na_6W_7O_{24} \cdot 18H_2O$ (im Bereich der W-O-Schwingungsbanden); links Raman-, rechts IR-Spektren.

[*] Prof. Dr. H. Hartl, Prof. Dr. J. Fuchs, R. Palm
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Fabeckstraße 34/36, D-14195 Berlin
Telefax: Int. +30/8382424

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

den beteiligten Kationen charakteristische Banden im Fingerprint-Bereich aufweisen (etwa zwischen 1000 und 300 cm^{-1}). Dagegen werden Raman-Spektren stark von den Kationen- und Wassergehalten beeinflusst. Laut Röntgenstrukturanalyse^[9] lag überraschenderweise das Kaliumpentawolframat $\text{K}_7\text{HW}_5\text{O}_{19} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 2 mit einem bis dahin unbekannten Polywolframat-Ion vor. Dieses Anion weist eine der drei für blockartige W_5O_{19} -Gerüste möglichen Strukturen^[10] auf und ist ein Fragment des Hexawolframat-Ions $\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{22}^{5-}$ und somit auch des Heptawolframat-Ions $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$ (Abb. 2). Es besteht aus 5 WO_6 -Okta-

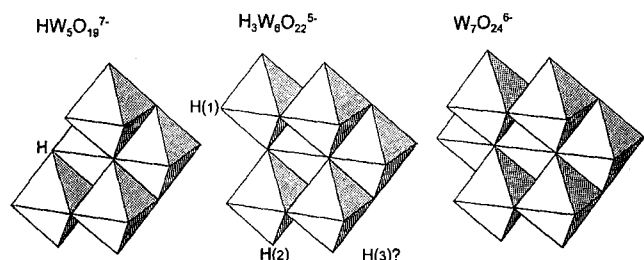


Abb. 2. Polyederdarstellung der Strukturen von $\text{HW}_5\text{O}_{19}^{7-}$, $\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{22}^{5-}$ und $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$.

edern, von denen zwei jeweils eine freie Fläche aufweisen, also drei benachbarte terminale Sauerstoffatome enthalten. Zwei Oktaeder haben eine freie Kante mit zwei endständigen Sauerstoffatomen, ein Oktaeder hat lediglich eine freie Ecke. Von den sieben Kalium-Ionen sind fünf sowohl von Sauerstoffatomen der Polyanionen als auch von Wassermolekülen koordiniert. Sie haben sämtlich eine verbrückende Funktion und stellen eine Verbindung von einem Polyanion zu fünf benachbarten Polyanionen her. Die Koordinationszahlen betragen sechs bis acht. Die beiden übrigen Kalium-Ionen sind nur von Wassermolekülen koordiniert. Dabei werden vierkernige $\text{K}^+/\text{H}_2\text{O}$ -Cluster, bestehend aus quadratischen Antiprismen $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_8]^+$ und einfach überdachten Oktaedern $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_7]^+$, gebildet; diese sind abwechselnd über gemeinsame Vierecksflächen und Kanten verbrückt (Abb. 3, rechts).

Durch Vergleich der Na^+ - und K^+ -haltigen Systeme wird deutlich, daß der Kationeneinfluß von größerer Bedeutung ist als der Ansäuerungsgrad. Sowohl das Hexawolframat 1 als auch das Pentawolframat 2 wurden nicht aus saurer, sondern aus alkalischer Lösung (pH etwa 9) erhalten.

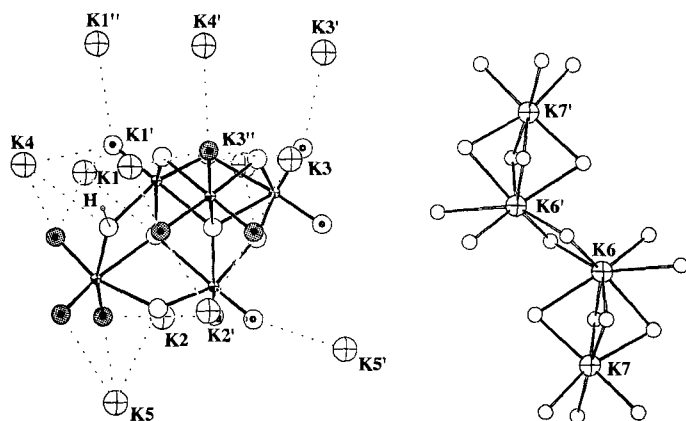
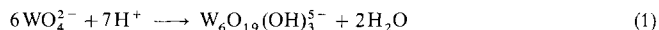
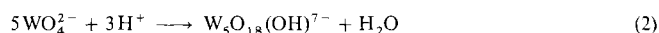


Abb. 3. Kugel-Stab-Darstellung des Anions $\text{HW}_5\text{O}_{19}^{7-}$ (mit der Koordination durch K1 bis K5; links) und der $\text{K}^+/\text{H}_2\text{O}$ -Polyeder von K6 und K7 (rechts); kleine Kugeln: W, mittlere: O, große: K, graue: terminale O der $\text{fac}[\text{WO}_3]$ -Gruppierung, Kugeln mit Stern: terminale O. W-O- und K-O-Bindungslängen [Å]: $\text{W-O}_{\text{terminal}} = 1.71 - 1.79$ (Mittelwert: 1.75), $\text{W-}\mu_2\text{-O} = 1.78 - 2.34$ (2.02), $\text{W-}\mu_3\text{-O} = 1.93 - 2.31$ (2.14), $\text{W-}\mu_4\text{-O} = 2.14 - 2.26$ (2.20), $\text{K-O} = 2.63 - 3.12$ (2.89), $\text{K-OH}_2 = 2.66 - 3.30$ (2.92), mittlere Standardabweichung: ± 0.02 Å.

Für das Hexawolframat-Ion ist ein Verhältnis $\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-}$ von $7/6 = 1.167$ erforderlich [Gl. (1)]; es gehört damit wie das



Heptawolframat-Ion formal zur Gruppe der Parawolframate. Für das Pentawolframat-Ion errechnet sich ein ungefähr halb so großes Verhältnis $\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-}$ von $3/5 = 0.60$ [Gl. (2)], wobei



tatsächlich viel schwächer angesäuert wurde, als es laut Reaktionsgleichung notwendig wäre (Ansäuerungsgrad der etwa 2 M Wolframatlösung: 0.29); bei der Herstellung von 1 mit dem Verhältnis $\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-}$ von 1.167 betrug der tatsächliche Ansäuerungsgrad nur 0.15.

Die Struktur von 2 ist Anlaß dafür, daß eine allgemeine und bisher auch von uns vertretene Auffassung korrigiert werden muß: In Polyoxowolframat(vi) sollten WO_6 -Oktaeder mit drei oder mehr terminalen Sauerstoffatomen im allgemeinen nicht auftreten (Lipscomb-Regel^[12]). Sie sollten nur dann stabil sein, wenn mindestens eines der drei terminalen Sauerstoffatome der Fläche protoniert ist. Verbindung 2 enthält zwei freie Flächen (Abb. 2) und nur eine OH-Gruppe, wobei laut Berechnung der Bindungssummen das Proton nicht an einem terminalen Sauerstoffatom lokalisiert ist, sondern an dem in Abbildung 2 mit H markierten verbrückenden Sauerstoffatom. Dieses hat ohne das Proton eine Bindungssumme^[13] von nur 1.0, während alle anderen Sauerstoffatome des Anions Bindungssummen größer als 1.65 aufweisen.

Das Auftreten freier Oktaederflächen wird in der Literatur^[1, 14] damit erklärt, daß bei höheren pH-Werten keine diprotonierten Monometallat-Ionen an den Kondensationsreaktionen beteiligt sind (keine Möglichkeit zur Bildung geschlossener Strukturen). Die im Anion von 2 vorliegenden beiden WO_6 -Oktaeder mit jeweils drei terminalen Oxogruppen werden im Kristall teilweise von K^+ (Abb. 3, links) und über Wasserstoffbrückenbindungen von Kristallwasser koordiniert und dadurch stabilisiert. In Lösung sind derartige endständige $\text{fac}[\text{MO}_3]$ -Gruppen ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) sehr instabil und reaktiv^[15, 16], wobei die Zahl der benachbarten endständigen Oxogruppen durch Additions- oder Kondensationsreaktionen reduziert wird. Obwohl mit den gegenwärtig zur Verfügung stehenden Methoden nicht experimentell bewiesen werden kann, daß die Penta- und Hexawolframat-Ionen Vorstufen des Anions $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$ (Abb. 2) sind, scheint dies plausibel zu sein (vgl. Lit.^[1, 14]). Der Grund dafür, daß die Anionen der Polywolframate 1 und 2 nicht analog zu $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$ durch Raman- oder ^{17}O - und ^{183}W -NMR-spektroskopische Messungen^[4, 5] in Lösung nachgewiesen werden konnten, dürfte sein, daß die Anionen von 1 und 2 sofort zum stabileren, höher kondensierten Heptawolframat-Ion weiterreagieren und somit in so geringen Konzentrationen vorliegen, daß sie sich einem experimentellen Nachweis entziehen. Das in Lösung und in festem Zustand nachgewiesene $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$ hat keine freien Oktaederflächen mit $\text{fac}[\text{WO}_3]$ -Gruppen.

Experimentelles

11.2 g K_2WO_4 (0.0343 mol) werden mit 1.25 g $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.005 mol; Ansäuerungsgrad (formales Verhältnis $\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-}$) = 0.2) in einer verschlossenen Cautexflasche in 12.5 mL Wasser (Wolframatkonzentration der Lösung: etwa 2 mol L^{-1}) unter CO_2 -Ausschluß bei 20 °C gerührt. Die anfangs gelbe Aufschlammung hellt sich bis zu fast weißer Farbe auf und wird filtriert. Aus der nach etwa einem Jahr völlig eingetrockneten Mutterlage werden an der Luft haltbare Einkristalle von 2 neben zwei anderen Verbindungen erhalten (Hauptprodukt $\text{K}_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 3).

In etwas größeren Mengen kann 2 (fast) rein erhalten werden, wenn aus der Mutterlage in Abständen von ca. einem Monat etwa dreimal hintereinander die

