

Polyoxometallate

**Strukturkontrolle auf der Nanoskala:
Selbstorganisation des ringförmigen
Polyoxowolframats $[\{\beta\text{-Ti}_2\text{SiW}_{10}\text{O}_{39}\}_4]^{24-}$ ****

*Firasat Hussain, Bassem S. Bassil, Li-Hua Bi,
Markus Reicke und Ulrich Kortz**

Polyoxometallate bilden eine Verbindungsklasse mit hoher struktureller Vielfalt, verbunden mit sehr interessanten Eigenschaften.^[1–6] Diese Metall-Oxo-Cluster sind seit langer Zeit bekannt, und derzeit werden mehr Spezies entdeckt als je zuvor.^[7,8] Dennoch ist der Mechanismus der Bildung von Polyoxometallaten noch nicht ausreichend verstanden, üblicherweise wird er im Sinne einer Selbstorganisation beschrieben. Die Suche nach neuen Polyoxometallaten ist hauptsächlich getrieben von den erstaunlichen katalytischen Eigenschaften vieler metallsubstituierter Polyoxowolframatsalze.^[9] Die katalytische Aktivität (z. B. in der Aktivierung von O_2 und H_2O_2), kombiniert mit hoher Temperaturbeständigkeit, hat zu vielen industriellen Anwendungsmöglichkeiten dieser Verbindungen geführt, meistens als heterogene Katalysatoren für die Oxidation von organischen Substraten (z. B. im Wacker-Prozess).^[3–6]

Die Redoxaktivität von Titan in der Oxidationsstufe +IV ist gut bekannt, und zahlreiche katalytische Studien mit TiO_2 als Photokatalysator wurden durchgeführt.^[10] Bis jetzt sind

[*] F. Hussain, B. S. Bassil, Dr. L.-H. Bi, M. Reicke, Prof. U. Kortz
International University Bremen
School of Engineering and Science
P.O. Box 750561, 28725 Bremen (Deutschland)
Fax: (+49) 421-200-3229
E-mail: u.kortz@iu-bremen.de

[**] U.K. dankt der International University Bremen für die Forschungsunterstützung und dem Chemistry Department der Florida State University (USA) für unbegrenzten Zugang zum Einkristallröntgendiffraktometer. Die Abbildungen 1–4 wurden mit dem Programm Diamond, Version 2.1e, angefertigt.

nur wenige Titan(IV)-substituierte Polyoxoanionen synthetisiert worden, und die meisten von ihnen sind vom Keggin-Typ. Strukturanalysen im festen Zustand zeigen, dass es eine starke Tendenz zur Bildung von Dimeren über Ti-O-Ti-Bindungen gibt; Beispiele sind $[(\alpha\text{-Ti}_3\text{PW}_9\text{O}_{38.5})_2]^{12-}$, $[(x\text{-Ti}_3\text{SiW}_9\text{O}_{38.5})_2]^{14-}$ ($x = \alpha, \beta$), $[(\alpha\text{-Ti}_3\text{GeW}_9\text{O}_{38.5})_2]^{14-}$ und $[(\alpha\text{-1,2-Ti}_2\text{PW}_{10}\text{O}_{39})_2]^{10-}$.^[11] Aber auch zwei monomere Spezies wurden strukturell charakterisiert.^[12] Einige der genannten Verbindungen haben interessante katalytische (z.B. Photokatalyse) und auch medizinische Eigenschaften (z.B. antivirale Wirkung).^[13,14]

Vor kurzem haben wir einige dimere und tetramere Ti-substituierte Polyoxowolframate basierend auf dem Wells-Dawson-Fragment strukturell charakterisiert.^[15] Kurz danach berichtete Nomiya et al. über ähnliche tetramere Spezies.^[16]

Unsere Arbeitsgruppe hat intensiv die Wechselwirkung des dilakunaren Wolframosilicats $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ mit niederwertigen Übergangsmetallen der ersten Periode untersucht.^[17] Hier beschreiben wir nun das System $\text{Ti}^{4+}/[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$.

Aus der Umsetzung zwischen festem $\text{TiO}(\text{SO}_4)$ und $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ im Verhältnis 2:1 in wässrig-saurem Medium (pH 2) resultiert das tetramere $[\{\beta\text{-Ti}_2\text{SiW}_{10}\text{O}_{39}\}_4]^{24-}$ (**1**) (Abbildung 1 und 2). Das Polyoxoanion **1** ist das erste

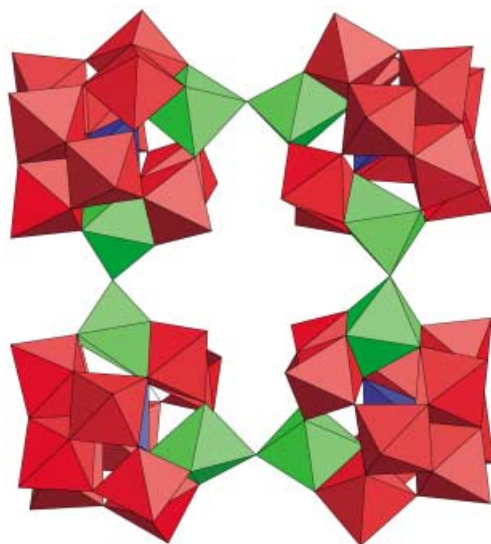


Abbildung 1. Polyederdarstellung von $[\{\beta\text{-Ti}_2\text{SiW}_{10}\text{O}_{39}\}_4]^{24-}$ (**1**): rot WO_6 , grün TiO_6 , blau SiO_4 .

cyclische tetramere Polyoxowolframat, und es ist auch das größte bisher bekannte Ti-substituierte Wolframosilicat.^[18] Die Bestimmung der Bindungswinkelsummen belegt, dass **1** nicht protoniert ist und daher eine Ladung von -24 aufweisen muss.^[19] Dies bestätigt auch die Elementaranalyse, wonach 24 Kaliumionen vorliegen. Wegen Fehlordnung konnten wir nur 17 Kaliumionen durch Röntgenbeugung identifizieren.

Der zentrale Hohlraum des ringförmigen **1** ist von einem Kaliumion (K8) besetzt; zwei zusätzliche K^+ -Ionen (K9, K9') fungieren als „Radkappen“ (Abbildung 3). Das zentrale K8-Ion (das über zwei Positionen fehlgeordnet ist) ist siebenfach koordiniert ($\text{K}\cdots\text{O} = 2.91\text{--}3.25(3) \text{ \AA}$), und zwar von sechs

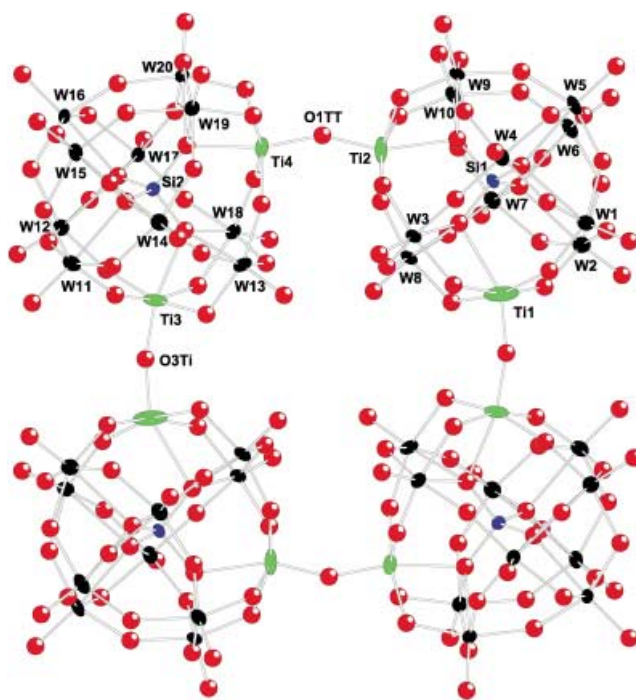


Abbildung 2. Kugel-Stäbchen-Modell von $[\{\beta\text{-Ti}_2\text{SiW}_{10}\text{O}_{39}\}_4]^{24-}$ (**1**) (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Alle Schweratome der asymmetrischen Einheit sind gekennzeichnet.

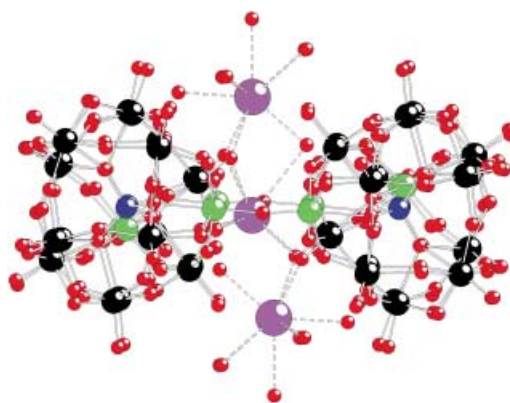


Abbildung 3. Seitenansicht von $[\{\beta\text{-Ti}_2\text{SiW}_{10}\text{O}_{39}\}_4]^{24-}$ (**1**); die Kaliumionen (violett) befinden sich innerhalb des zentralen Hohlraums (K8) sowie ober- und unterhalb des Hohlraums (K9, K9'). Blau Si, grün Ti, schwarz W, rot O.

Oxo-Gruppen des Wolfram-Oxo-Gerüsts von **1** und einem Wassermolekül. Die beiden äquivalenten, äußeren Kationen K9 und K9' sind neunfach koordiniert ($\text{K}\cdots\text{O} = 2.66\text{--}3.22(3) \text{ \AA}$), und zwar von sieben Wassermolekülen und zwei terminalen Oxo-Gruppen der Wolframzentren. Die verbleibenden Kaliumionen sind um **1** verteilt und werden von verbrückenden und terminalen Oxo-Gruppen von **1** sowie von Hydratwassermolekülen koordiniert. Von Interesse ist auch die Rolle der Kaliumionen bei der Bildung und Kristallisation von **1**. Die Bindungen um das zentrale K8-Ion (siehe oben) sind etwas länger als erwartet, aber wir haben festgestellt, dass **1** auch in Gegenwart von Rb^+ - und

K^+ -Ionen ausschließlich als Kaliumsalz kristallisiert. Deswegen nehmen wir an, dass Kaliumionen einen Templateffekt bei der Bildung von **1** ausüben. Des Weiteren erinnert die selektive Bindung von Erdalkalimetallionen durch das makrocyclische Polyanion **1** an Eigenschaften der Kronenether.

In der Festkörperstruktur von $K_{24}[\{\beta-Ti_2SiW_{10}O_{39}\}_4] \cdot 50H_2O$ (K_{24} -**1**) sind die Polyanionen **1** so angeordnet, dass sie mit ihren Flächen nebeneinander liegen. Dies führt zu einer tunnelähnlichen Anordnung entlang der kristallographischen *a*-Achse (Abbildung 4). Das Polyanion **1** ist aus vier

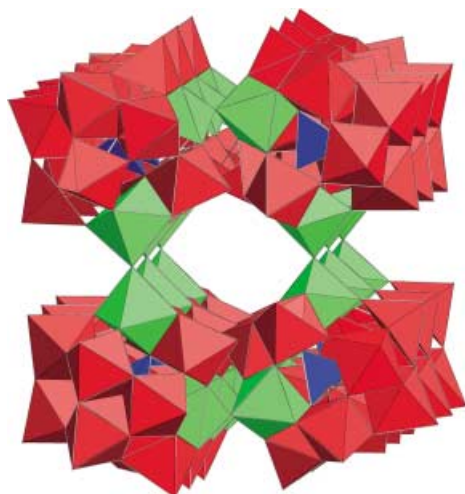


Abbildung 4. Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse; gezeigt sind drei nebeneinanderliegende $[\{\beta-Ti_2SiW_{10}O_{39}\}_4]^{24-}$ -Ringe (**1**) und der daraus resultierende tunnelähnliche Hohlraum. Zur besseren Übersicht sind die Kationen und die Hydratwassermoleküle nicht gezeigt. Farbcode siehe Abbildung 1.

$(\beta-Ti_2SiW_{10}O_{39})$ -Keggin-Fragmenten zusammengesetzt, die über Ti-O-Ti-Brücken zu einer cyclischen Struktur verknüpft sind. Bei näherer Betrachtung von **1** zeigt sich, dass die vier Keggin-Fragmente vom sehr selten vorkommenden β -Typ sind. Die erste strukturell aufgeklärte Verbindung mit einem solchen dilakunaren Wolframosilicatfragment ist das dimere Nickel-substituierte Polyanion $[\{\beta-Ni_2SiW_{10}O_{36}(OH)_2(H_2O)_2\}_2]^{12-}$.^[17c] Somit ist **1** erst das zweite Polyanion, das aus β -Dekawolframosilicat-Keggin-Fragmenten aufgebaut ist, und es ist das erste tetramere Derivat.

Interessanterweise sind die beiden Titanatome in jedem β -Keggin-Fragment nicht in derselben M_3O_{13} -Triade angeordnet. Tatsächlich werden sie von vier Bindungen getrennt ($Ti_2-O-W_3-O-Ti_1$ oder $Ti_2-O-W_8-O-Ti_1$, Abbildung 2), und eines der beiden Ti-Atome ist in der rotierten Triade angeordnet (Ti_2 und Ti_4 , Abbildung 2). Basierend auf der IUPAC-Nomenklatur sind die beiden Titanatome in den Positionen 1 und 10 angeordnet (das in Position 10 befindet sich in der rotierten Triade).^[4,20] Diese Anordnung verhindert die Bildung von dimeren Produkten, wie sie normalerweise in der Ti-Polyoxowolframatchemie beobachtet werden.^[11,15] In **1** enthält jedes der vier Keggin-Fragmente eine Spiegelebene, und beide Titanatome befinden sich in dieser Symmetrie-

ebene (Abbildungen 1 und 2). Zum Vergleich sind die Nickel(II)-Zentren in $[\{\beta-Ni_2SiW_{10}O_{36}(OH)_2(H_2O)_2\}_2]^{12-}$ in den Positionen 4 und 10 angeordnet.^[17c]

Das Polyoxoanion **1** kann als größeres Titan-Derivat des trimeren cyclischen Mangan(II)-substituierten Wolframosilicats $[(\beta_2-SiW_{11}MnO_{38}OH)_3]^{15-}$ angesehen werden. Dieser Cluster wurde auch ausgehend von $[\gamma-SiW_{10}O_{36}]^{8-}$ synthetisiert und enthält ebenfalls β -Keggin-Fragmente.^[17a] Der bedeutende Unterschied zu **1** liegt jedoch darin, dass der Grundbaustein eine monosubstituierte ($\beta-SiW_{11}O_{39}$)-Keggin-Einheit ist. Daraus resultierend werden die Keggin-Keggin-Verknüpfungen über Mn-O-W-Bindungen hergestellt.

Es ist offensichtlich, dass **1** nicht perfekt cyclisch ist, sondern leicht elliptisch (Abbildungen 1 und 2). Diese Form spiegelt die Nichtäquivalenz der beiden Ti-Zentren innerhalb jedes Keggin-Fragments wider. In **1** beträgt die Nebenachse (Abstand O_3Ti zu O_3Ti' , Abbildung 2) 10,8 Å und die Hauptachse (Abstand O_1TT zu O_1TT') 13,0 Å. Der Grund für diese Verzerrung ist, dass **1** zwei Paare von nichtäquivalenten Ti-O-Ti-Brücken enthält: zunächst die Verknüpfung über die beiden Ti-Zentren in der rotierten Triade ($Ti_2-O_1TT-Ti_4$, $Ti_2'-O_1TT'-Ti_4'$, Abbildung 2), und dann die Verknüpfung über die beiden Ti-Zentren in der nichtrotierten Triade ($Ti_3-O_3Ti-Ti_3'$, $Ti_1-O_3Ti-Ti_1'$). Die beiden Typen von Ti-O-Ti-Bindungswinkeln unterscheiden sich im festen Zustand nur wenig: 152,8(12)° ($Ti_3-O_3Ti-Ti_3'$) gegenüber 153,9(12)° ($Ti_2-O_1TT-Ti_4$). Daher wird **1** am besten als „Dimer aus Dimeren“ beschrieben.

Der Cluster **1** entsteht durch die Reaktion von $TiO(SO_4)$ mit $[\gamma-SiW_{10}O_{36}]^{8-}$, weshalb der Bildungsmechanismus von **1** in der folgende Sequenz ablaufen muss: a) Einbau des Metalls, b) Rotationsisomerisierung (γ -Keggin \rightarrow β -Keggin), c) Dimerisierung, d) Ringschluss. Sehr wahrscheinlich führt der Einbau von zwei Ti^{IV} -Ionen in $[\gamma-SiW_{10}O_{36}]^{8-}$ zu der monomeren Spezies $[\gamma-Ti_2(OH)_2SiW_{10}O_{38}]^{6-}$, die zu $[\beta-(1,10)-Ti_2(OH)_2SiW_{10}O_{38}]^{6-}$ isomerisiert. Diese Verbindung ist ebenfalls nicht stabil und dimerisiert zu $[\{\beta-(1,10)-Ti_2(OH)_2SiW_{10}O_{38}\}_2(O)]^{12-}$, das äquivalent zu der asymmetrischen Einheit von **1** ist. In den meisten strukturell aufgeklärten Ti-substituierten Polyoxometallaten tragen die Titanatome keine terminal gebundenen Liganden. Daher ist es nicht überraschend, dass $[\{\beta-(1,10)-Ti_2(OH)_2SiW_{10}O_{38}\}_2(O)]^{12-}$ eine hochreaktive, dimere Spezies ist, die mit identischen Dimeren unter Bildung von **1** reagiert. Dieser „Dimer-aus-Dimeren-Mechanismus“ schließt die Möglichkeit eines stufenweisen Wachstums basierend auf individuellen Keggin-Einheiten aus und impliziert auch, dass während der Bildung von **1** kein trimeres Zwischenprodukt auftritt. Experimentell lassen sich diese Hypothese und die Identität der postulierten Zwischenprodukte praktisch nicht beweisen, da die Bildung von **1** durch schnelle Selbstorganisation stattfindet, sobald die optimalen Reaktionsbedingungen erreicht sind.

Die Eigenschaften von **1** in Lösung wurden mit ^{183}W -NMR-Spektroskopie untersucht (bei 16,66 MHz mit einem 400-MHz-Jeol-ECX-Instrument bei Raumtemperatur und D_2O als Lösungsmittel). Es wurden zehn Peaks von ungefähr gleicher Intensität identifiziert ($\delta = -111,4, -118,0, -122,8, -125,7, -141,4, -156,2, -157,8, -170,6, -173,8$ und $-221,0$ ppm). Aus der Festkörperstruktur des Polyanions **1**

resultiert die Punktgruppe C_i , sodass die asymmetrische Einheit aus 20 Wolframatomen besteht (Abbildung 2). Es ist jedoch zu erwarten, dass **1** in Lösung die C_2 -Symmetrie einnimmt. In diesem Fall besteht das Polyanion **1** aus zehn magnetisch nichtäquivalenten Wolframgruppen (W1/W2, W3/W8, W4/W7, W5/W6, W9/10, W11/W12, W13/W18, W14/W17, W15/W16, W19/W20 und deren Symmetrieanaloga, Abbildung 2). Daher sind zehn Signale gleicher Intensität im ^{183}W -NMR-Spektrum von **1** in Lösung zu erwarten, was bei einer Lösung von $\text{K}_{24}\text{-1} auch beobachtet wurde (siehe oben). Das ^{183}W -NMR-Spektrum von frisch synthetisiertem **1** in sehr hoher Konzentration enthält einige zusätzliche Signale von sehr geringer Intensität, die wir jedoch noch nicht zuordnen können. Jeder aus dieser Lösung ausgefallene oder kristallisierte Feststoff ergab aber ein zum Spektrum von $\text{K}_{24}\text{-1}$ identisches IR-Spektrum.$

Zusammengefasst haben wir ein tetrameres und cyclisches Wolframosilicat unter milden Eintopf-Reaktionsbedingungen synthetisiert. Das Polyanion **1** wurde in Lösung und im festen Zustand mit mehreren Analysetechniken charakterisiert. Die Bildung von **1** zeigt, dass a) sehr große und cyclische Ti^{IV} -substituierte Wolframosilicate gebildet werden können, b) es möglich sein könnte, noch größere ringförmige Polyoxowolframate herzustellen, c) es vielleicht möglich ist, anorganische Nanoröhren durch geeignete Verknüpfung oder Orientierung der einzelnen Polyoxoanionen aufzubauen, d) zu den gemischtvalenten Polyoxomolybdat-Riesenringen einige kleinere, voll oxidierte Polyoxowolframatanaloga existieren, e) eine noch weitaus größere strukturelle Vielfalt von supra- und supersupramolekularen Polyoxowolframat zu erwarten ist und f) es ohne Frage keine andere Klasse von anorganischen Verbindungen neben den Polyoxometallaten gibt, die die Herstellung diskreter nanomolekularer Objekte von ähnlicher Größe, Struktur und Funktion ermöglicht.

Zurzeit erforschen wir die elektro- und photochemischen, elektrokatalytischen und oxidativ-katalytischen Eigenschaften von **1**. Diese Arbeiten werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Experimentelles

Synthese von $\text{K}_{24}[\{\beta\text{-Ti}_2\text{SiW}_{10}\text{O}_{39}\}_4]\cdot 50\text{H}_2\text{O}$ ($\text{K}_{24}\text{-1}$): 2.23 g (0.75 mmol) $\text{K}_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]$ (synthetisiert wie in Lit. [21] beschrieben) wurden unter Rühren zu einer Lösung von 0.26 g (1.65 mmol) $\text{TiO}(\text{SO}_4)$ (Merck) in 40 mL H_2O gegeben. Mit 4 M HCl wurde ein pH-Wert von 2 eingestellt. Diese Lösung wurde 1 Stunde auf 80°C erhitzt, dann auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Langsames Verdampfen bei Raumtemperatur führte nach 2–3 Wochen zu einem weißen kristallinen Produkt, das abfiltriert und luftgetrocknet wurde. Ausbeute: 1.39 g (61 %). IR: $\tilde{\nu} = 1000(\text{w})$, $966(\text{m})$, $913(\text{s})$, $803(\text{s})$, $657(\text{m})$, $541(\text{w})$, $516(\text{w})$, $487(\text{w})$, $467(\text{w})\text{ cm}^{-1}$. Elementaranalyse berechnet für $\text{K}_{24}\text{-1}$ (%): K 7.7, W 60.4, Ti 3.1, Si 0.9; gefunden: K 7.3, W 61.6, Ti 2.8, Si 1.2. Die Elementaranalyse wurde von Kanti Labs Ltd. in Mississauga, Kanada, durchgeführt.

Eingegangen am 6. März 2004 [Z54203]

Stichwörter: Clusterverbindungen · Polyoxometallate · Selbstorganisation · Titan · Wolfram

- [1] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Berlin, **1983**.
- [2] M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 56–70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 34–48.
- [3] *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer, Dordrecht, **1994**.
- [4] *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1–389 (Themenheft zu Polyoxometallaten).
- [5] *Polyoxometalate Chemistry: From Topology via Self-Assembly to Applications* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer, Dordrecht, **2001**.
- [6] *Polyoxometalate Chemistry for Nano-Composite Design* (Hrsg.: T. Yamase, M. T. Pope), Kluwer, Dordrecht, **2002**.
- [7] J. Berzelius, *Ann. Phys. (Weinheim)* **1826**, *6*, 369.
- [8] a) J. F. Keggin, *Nature* **1933**, *131*, 908–909; b) J. F. Keggin, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1934**, *144*, 75–77.
- [9] C. L. Hill, C. M. Prosser-McCartha, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *143*, 407–455.
- [10] a) R. R. Ozer, J. L. Ferry, *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 3242–3246; b) D. A. Friesen, L. Morello, J. V. Headley, C. H. Langford, *J. Photochem. Photobiol. A* **2000**, *133*, 213–220; c) I. Texier, C. Giannotti, S. Malato, C. Richter, J. Delaire, *Catal. Today* **1999**, *54*, 297–307.
- [11] a) K. Nomiya, M. Takahashi, K. Ohsawa, J. A. Widegren, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2872–2878; b) Y. Lin, T. J. R. Weakley, B. Rapko, R. G. Finke, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5095–5101; c) T. Yamase, T. Ozeki, H. Sakamoto, S. Nishiya, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 103–108; d) O. A. Kholdeeva, G. M. Maksimov, R. I. Maksimovskaya, L. A. Kovaleva, M. A. Fedotov, V. A. Grigoriev, C. L. Hill, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3828–3837; e) J. He, X. Wang, Y. Chen, J. Liu, N. Hu, H. Jia, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 796–799.
- [12] a) W. H. Knoth, P. J. Domaille, D. C. Roe, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 198–201; b) T. Yamase, T. Ozeki, S. Motomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 1453–1459; c) P. J. Domaille, W. H. Knoth, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 818–822; d) T. Ozeki, T. Yamase, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, *47*, 693–696.
- [13] a) F. X. Gao, T. Yamase, H. Suzuki, *J. Mol. Catal. A* **2002**, *180*, 97–108; b) E. Ishikawa, T. Yamase, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *142*, 61–76; c) T. Yamase, E. Ishikawa, Y. Asai, S. Kanai, *J. Mol. Catal. A* **1996**, *114*, 237–245.
- [14] S. Shigeta, S. Mori, E. Kodama, J. Kodama, K. Takahashi, T. Yamase, *Antiviral Res.* **2003**, *58*, 265–271, zit. Lit.
- [15] U. Kortz, S. S. Hamzeh, N. A. Nasser, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2945–2952.
- [16] a) Y. Sakai, K. Yoza, C. N. Kato, K. Nomiya, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4077–4083; b) Y. Sakai, K. Yoza, C. N. Kato, K. Nomiya, *Dalton Trans.* **2003**, 3581–3586.
- [17] a) U. Kortz, S. Matta, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 815–817; b) U. Kortz, S. Isber, M. H. Dickman, D. Ravot, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2915–2922; c) U. Kortz, Y. P. Jeannin, A. Tézé, G. Hervé, S. Isber, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3670–3675.
- [18] Strukturdaten für $\text{K}_{24}[\{\beta\text{-Ti}_2\text{SiW}_{10}\text{O}_{39}\}_4]\cdot 50\text{H}_2\text{O}$ ($\text{K}_{24}\text{-1}$): Ein farbloser Block von $\text{K}_{24}\text{-1}$ mit den Abmessungen $0.06 \times 0.10 \times 0.10\text{ mm}^3$ wurde auf einen Glasfaden aufgebracht und bei 173 K indiziert und vermessen (Bruker-D8-SMART-APEX-CCD-Einkristallröntgendiffraktometer, MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0.71073\text{ Å}$). Von den 23877 unabhängigen Reflexen ($2\theta_{\text{max}} = 56.64^\circ$) wurden 19910 ($R_{\text{int}} = 0.093$) als beobachtet betrachtet ($I > 2\sigma(I)$). Strukturlösung und Lokalisierung der W- und Ti-Atome mit Direkten Methoden (SHELXS97); Lokalisierung der übrigen Atome mit der sukzessiven Differenzmethode (SHELXL97). Der letzte Verfeinerungszyklus, der die Atomkoordinaten, die anisotropen thermischen Parameter (W-, Ti-, K- und Si-Atome) und die isotropen thermischen Parameter (O-

Atome) einschließt, führte zu $R=0.104$ und $R_w=0.201$ ($I>2\sigma(I)$). Restelektronendichte (min./max.): $-2.501/5.731 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$; Lorentz- und Polarisationskorrekturen sowie Absorptionskorrektur mit SADABS (G. M. Sheldrick, Siemens Analytical X-ray Instrument Division, Madison, **1995**). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax:

(+ 49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-413815 angefordert werden.

- [19] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, *41*, 244–247.
- [20] Y. Jeannin, M. Fournier, *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 1529–1548.
- [21] A. Tézé, G. Hervé, *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 88–89.