

Polyoxometallate

Die sphärischen Heteropolyoxowolframate $[\{\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\}_{24}\{\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\}_{12}(\text{A}-\text{XW}_9\text{O}_{34})_{12}\}^{36-}]^{}$**

Ulrich Kortz,* Firasat Hussain und Markus Reicke

Polyoxometallate können als lösliche Metalloxidfragmente angesehen werden und weisen eine enorme strukturelle Vielfalt und eine große Zahl interessanter Eigenschaften auf.^[1–6] Die ersten Polyoxoanionen wurden vor fast zwei Jahrhunderten entdeckt.^[7,8] Die Suche nach neuen Vertretern dieses Verbindungstyps ist hauptsächlich getrieben von den katalytischen Eigenschaften vieler Übergangsmetallsubstituierter Polyoxowolframate^[9] und von möglichen Anwendungen in der Bio- und Nanotechnologie.

[*] Prof. U. Kortz, F. Hussain, M. Reicke
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 Forschungsförderung und der Florida State University für den unbegrenzten Zugang zum Einkristall-Röntgendiffraktometer sowie Prof. Dr. A. Müller, Dr. H. Bögge (beide Universität Bielefeld) und Dr. M. H. Dickman (IUB) für hilfreiche Diskussionen. Die Abbildungen 1–7 wurden mit Diamond Version 3 (Copyright Impact GbR) erstellt. Die Abbildung 8 wurde freundlicherweise von Dr. Bögge erstellt. X = P, As.

Abgesehen von möglichen Anwendungen zeichnen sich die Polyoxometallate durch ihre Symmetrie und molekulare Natur aus. Bis vor kurzem waren das Isopolyanion $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{8-}$ [10] sowie die Heteropolyanionen $[\text{As}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}]^{28-}$ [11] und $[\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{148}]^{33-}$ [12] Beispiele für die größten bekannten Polyoxoanionen. In den letzten Jahren wurden jedoch Polyoxometallate mit noch spektakuläreren Größen entdeckt. Insbesondere Müller et al. berichteten über „gigantische“ gemischtvalente Polyoxomolybdatringe und -kugeln mit bis zu 368 Molybdänatomen. [13] Pope et al. beschrieben Polyoxowolframate mit bis zu 148 Wolframatom, z.B. $[\text{As}_{12}\text{Ce}_{16}(\text{H}_2\text{O})_{36}\text{W}_{148}\text{O}_{524}]^{76-}$. [14] Secheresse et al. setzten den kationischen Oxo-Thio-Linker $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{OH})_6]^{2+}$ mit vielen lakunären Polyoxowolframat um und erhielten auf diesem Weg große Polyanionenverbindungen. [15] Unsere Arbeitsgruppe berichtete über ein großes Wolframarsenat(III) mit 65 Wolframatom, das durch Selbstkondensation der dilakunären Ausgangsverbindung $[\text{As}_2\text{W}_{19}\text{O}_{67}(\text{H}_2\text{O})]^{14-}$ hergestellt wurde. [16] Kürzlich berichteten wir auch über große Polyoxowolframate basierend auf Ti^{IV} . [17]

Der Mechanismus der Polyoxometallat-Bildung ist bislang jedoch nicht gut verstanden und wird gewöhnlich als Selbstorganisation beschrieben. Daher ist es gewöhnlich nicht möglich, eine mehrstufige Sequenz zur Synthese neuer Polyoxometallate zu entwerfen. Als Folge davon bleibt das Design neuer Polyoxometallate eine große Herausforderung.

Bei unserer Suche nach einem kationischen Linker, der hydrolytisch stabil ist und die kovalente Anlagerung von organischen funktionellen Gruppen ermöglicht, identifizierten wir die Diorganozinn-Gruppe (R_2Sn^{2+} ; $\text{R} = \text{CH}_3$, C_6H_5 etc.) als einen sehr interessanten Kandidaten. Wir haben bereits gezeigt, dass dieses Elektrophil in eine polyanionische Ausgangsverbindung mit einsamem Elektronenpaar eingeführt werden kann. [18] Weiterhin haben wir entdeckt, dass die beiden organischen Gruppen stets *trans* zueinander angeordnet sind, was den Aufbau großer Polyanionen ermöglicht. Hier beschreiben wir nun Untersuchungen zur Reaktivität von Dimethylzinnchlorid mit den trilakunären Keggin-Ionen $[\text{A-XW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$).

Die Reaktion von $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ mit $\text{Na}_9[\text{A-PW}_9\text{O}_{34}]$ im Verhältnis 3:1 in wässrigem Medium (pH 4) führt zum dodecameren sphärischen Anion $[\{\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\}_{24}\{\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\}_{12}(\text{A-PW}_9\text{O}_{34})_{12}]^{36-}$ (**1**; Abbildung 1 und 2). Mit der gleichen Methode wurde außerdem das isostrukturelle As-Analogon $[\{\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\}_{24}\{\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\}_{12}(\text{A-AsW}_9\text{O}_{34})_{12}]^{36-}$ (**2**) hergestellt. Beide Verbindungen kristallisieren in Form der Cs-Na-Salze und sind isomorph. [19] Wegen der hohen Symmetrie im Festkörper (Raumgruppe $\text{Im}\bar{3}$) ist die asymmetrische Einheit von **1** und **2** sehr klein und besteht aus nur fünf Wolfram- und zwei Zinnatomen. Die kugelförmige Struktur von **1** und **2** ist in Bezug auf Geometrie und Größe spektakulär (Durchmesser ca. 30 Å) und in der Polyoxowolframatechemie präzedenzlos (Abbildungen 2 und 3). Dieses supermolekulare Aggregat besteht aus 12 trilakunären Keggin-Fragmenten $[\text{A-XW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$), die durch insgesamt 36 Dimethylzinngruppen (12 innere $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$ - und 24 äußere $(\text{CH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Sn}^{2+}$ -Gruppen) verbunden sind, sodass ein Polyanion mit T_h -Symmetrie resultiert. **1** und **2** enthalten fast 1000 Atome bei Molmassen von ungefähr

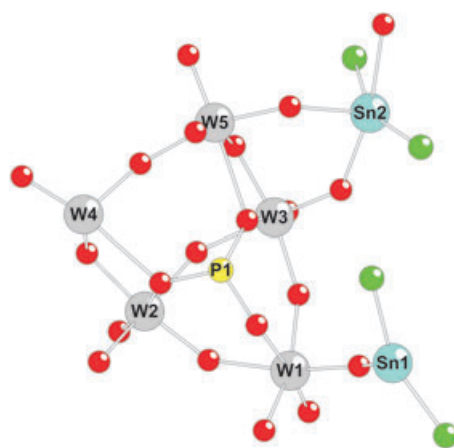


Abbildung 1. Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit von $[\{\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\}_{24}\{\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\}_{12}(\text{A-PW}_9\text{O}_{34})_{12}]^{36-}$ (**1**); O rot, C grün. Das Modell ist auch repräsentativ für das As-Analogon $[\{\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\}_{24}\{\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\}_{12}(\text{A-AsW}_9\text{O}_{34})_{12}]^{36-}$ (**2**), da beide Strukturen isomorph sind.

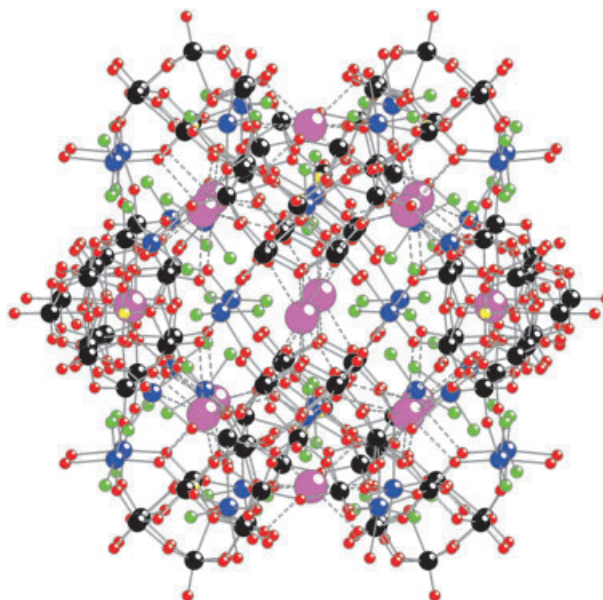


Abbildung 2. Kugel-Stab-Modell von **1** und **2** plus die 14 Cs-Gegenionen. W schwarz, Sn blau, P/As gelb, O rot, C grün, Cs lila. Der Übersicht wegen sind die Wasserstoffatome nicht gezeigt.

33000 g mol^{-1} . Hinzu kommen 14 Caesium-Ionen, die sehr eng mit **1** und **2** im Festkörper assoziiert sind und sich in hydrophilen Oberflächentaschen der sphärischen Cluster befinden, wodurch diese weiter stabilisiert werden (Abbildung 2).

Die Polyanionen **1** und **2** sind die zweitgrößten diskreten Polyoxowolframate, über die jemals berichtet wurde. [14] In ihrer Gesamtgestalt ähneln sie den Müllerschen Kepleraten, bei denen es sich um hoch symmetrische Polyoxomolybdate handelt. [20] Diese bestehen aus sphärischen Clustern mit ikosaedrischer Symmetrie des Typs $(\text{Pentagon})_{12}(\text{Linker})_{30}$, wobei die Zentren der 12 Pentagone ein Ikosaeder aufspannen und die Zentren der 30 Linker ein Icosidodekaeder. Eine genaue Betrachtung der Strukturen von **1** und **2** zeigt, dass

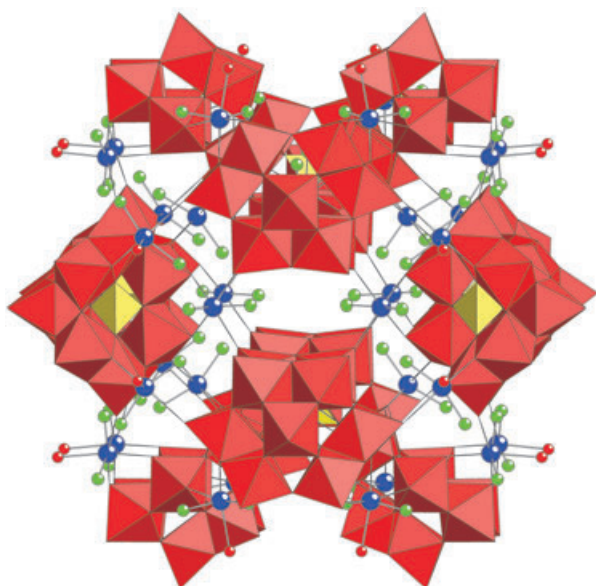


Abbildung 3. Polyeder-Darstellung von **1** und **2**. Die WO_6 -Oktaeder sind rot, die XO_4 -Tetraeder ($\text{X} = \text{P}$, As) gelb; ansonsten gleiches Farbschema wie in Abbildung 2. Der Übersicht wegen sind die Wasserstoffatome und Cesium-Ionen nicht gezeigt.

diese am besten als „Pseudo-Keplerate“ beschrieben werden. Die 12 Heteroatome (P in **1** und As in **2**) spannen ein fast perfektes Ikosaeder auf (Abbildung 4), aber die 12 inneren

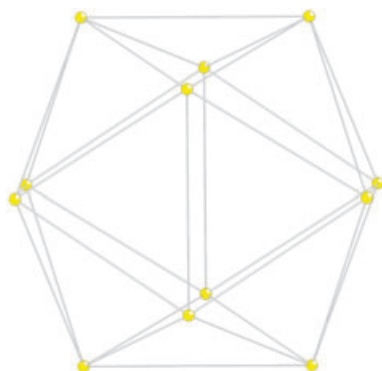


Abbildung 4. Darstellung des Ikosaeders, das von den Heteroatomen in **1** (P) und **2** (As) aufgespannt wird.

Zinnatome nicht (Abbildung 5). Interessanterweise bilden auch die 24 äußeren Sn -Atome eine hoch symmetrische Anordnung (Abbildung 6), und sogar die 14 Cesium-Ionen spannen einen sechsfach-gekappten Würfel auf (Abbildung 7). Folglich ähneln die Polyanionen **1** und **2** einer russischen Matroschka, sind aber natürlich komplexer, da die verschiedenen Schalen unterschiedliche Symmetrien und chemische Zusammensetzungen aufweisen. Der mehrschalige Aufbau von **1** und **2** ist in Abbildung 8 gut sichtbar (ohne Cesium-Ionen zur besseren Übersicht).

Die Bindungswertsummen (BVS) von **1** und **2** zeigen an, dass es sich bei den terminalen Sauerstoffliganden der 24 äußeren Zinnatome um Wassermoleküle handelt. Andere

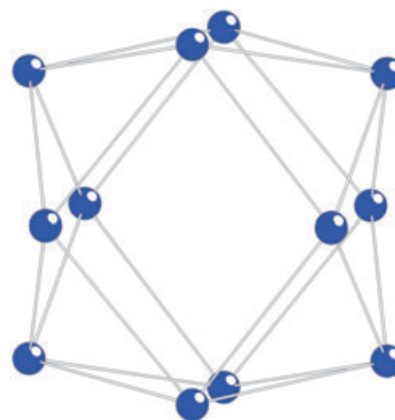


Abbildung 5. Darstellung des Polyeders, das von den 12 inneren Zinnatomen in **1** und **2** aufgespannt wird.

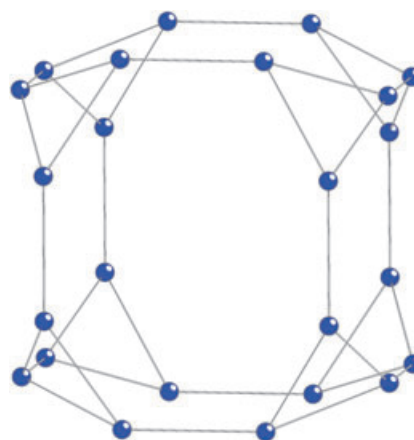


Abbildung 6. Darstellung des Polyeders, das von den 24 äußeren Zinnatomen in **1** und **2** aufgespannt wird.

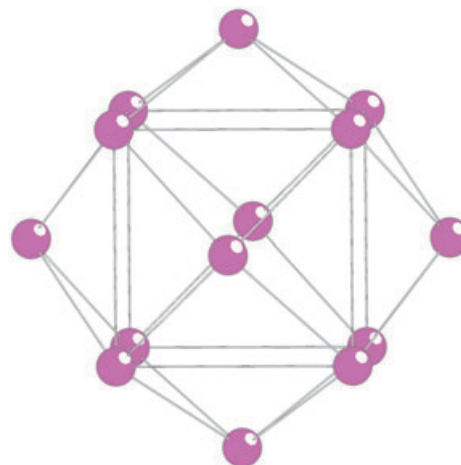


Abbildung 7. Darstellung des sechsfach-gekappten Würfels, der von den 14 Cesium-Ionen in **1** und **2** aufgespannt wird.

protonierte Sauerstoffe gibt es in **1** und **2** nicht, folglich muss die Ladung der Polyoxoanionen -36 betragen.^[21] Dies ist in Einklang mit der Elementaranalyse, nach der 14 Cesium- und 22 Natrium-Ionen vorliegen. Die Cesium-Ionen konn-

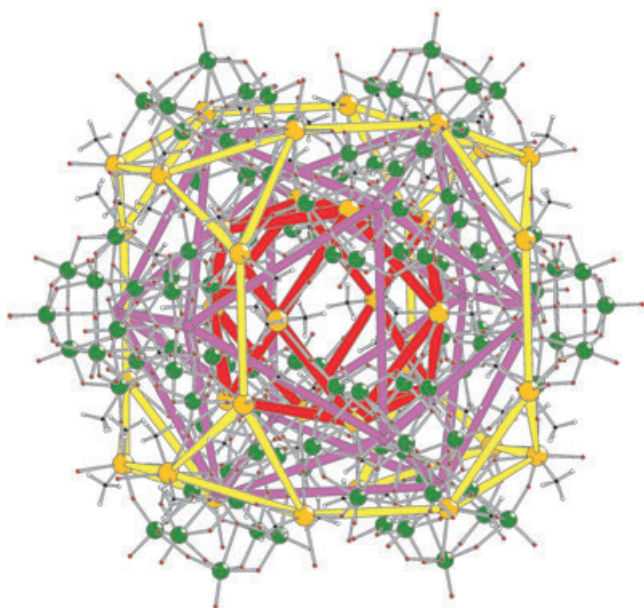


Abbildung 8. Kugel-Stab-Modell von **1** und **2** mit Hervorhebung der Polyederschalen (12 innere Sn-Atome rot, 12 Heteroatome lila, 24 äußere Sn-Atome gelb).

ten wir auch kristallographisch nachweisen, die Natrium-Ionen wegen Fehlordnung jedoch nicht.

Der zentrale Hohlraum der sphärischen Strukturen **1** und **2** hat einen Durchmesser von ungefähr 8 Å und enthält keine Wassermoleküle oder Ionen. Der Hohlraum ist hydrophob, da er von insgesamt 12 Methylgruppen eingerahmt ist. Dies erklärt sehr wahrscheinlich, weshalb bei der Synthese in wässrigem Medium keine Gäste eingeschlossen werden. Wir nehmen aber an, dass prinzipiell kleine Gastmoleküle passender Größe und Polarität während der Bildung von **1** und **2** eingeschlossen werden können. Des Weiteren identifizierten wir hydrophobe Kanäle (eingerahmt von Methylgruppen), die sich durch die gesamte Struktur von **1** und **2** ziehen, sodass eine Aufnahme und Abgabe von Gastmolekülen auch nach der Bildung der Polyanionen möglich sein könnte. Darüber hinaus befinden sich auf der Oberfläche von **1** und **2** insgesamt 14 hydrophile Taschen, die alle von Caesium-Ionen besetzt sind (Abbildung 2).

Die Eigenschaften von **1** in Lösung wurden durch Multikern-NMR-Spektroskopie (^{183}W , ^{119}Sn , ^{31}P , ^{13}C , ^1H) bei Raumtemperatur in D_2O untersucht (JEOL-ECX, 400 MHz). Das ^{183}W -NMR-Spektrum von **1** besteht aus zwei Singulets bei $\delta = -134.0$ und -157.9 ppm mit einem Verhältnis von 1:2. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei $\delta = -13.1$ ppm und das ^{119}Sn -NMR-Spektrum eines bei $\delta = -170.8$ ppm. Das ^{13}C -NMR-Spektrum besteht aus zwei Signalen bei $\delta = 22.1$ und 8.4 ppm mit einem Verhältnis von 1:2, ebenso wie das ^1H -NMR-Spektrum mit Signalen bei $\delta = 1.9$ und 0.8 ppm mit einem Verhältnis von 1:2. Somit wurden für Lösungen von **1** mithilfe der NMR-Spektroskopie zwei Sorten von W-, C- und H-Atomen sowie eine Sorte von P-Atomen identifiziert. Aus den ^{183}W -NMR-Untersuchungen geht hervor, dass alle zwölf Keggin-Einheiten magnetisch

äquivalent sind und die sechs Wolframatomte in der Gürtelzone der Struktur ($\delta = -157.9$ ppm) von den drei Wolframatomten in den überdachenden Einheiten ($\delta = -134.0$ ppm) unterschieden werden können. Wie erwartet sind alle zwölf P-Atome äquivalent. Die Ergebnisse der NMR-Messungen für **2** stimmen gut mit denen von **1** überein (relative Intensitäten in Klammern): ^{183}W -NMR: $\delta = -131.4$ (1), -139.1 ppm (2); ^{119}Sn -NMR: $\delta = -228.4$ ppm; ^{13}C -NMR: $\delta = 20.8$ (1), 10.3 ppm (2); ^1H -NMR: 2.0 (1), 0.9 ppm (2). Wir können derzeit nicht erklären, weshalb NMR-Spektroskopie in Lösung die beiden kristallographisch identifizierten Sorten von Zinnatomen nicht unterscheiden kann (Abbildungen 1–3, 5, 6).

Zusammenfassend haben wir die supermolekularen sphärischen Polyoxowolframate **1** und **2** mithilfe einer einfachen Eintopfstrategie in wässriger Lösung synthetisiert. Die Verbindungen zeigen präzedenzlose Strukturen und bieten sich für Studien der Wirt-Gast-Chemie, des Ionenaustauschs, der Gas-Speicherung sowie für Anwendungen in der Katalyse und Medizin an. Die Dimethylzinngruppe erwies sich als hoch reaktives Elektrophil, das die lakunären Polyanionenfragmente in einer zuvor nicht bekannten Weise verknüpft. Die erhaltenen Verbindungen sind diamagnetisch, sodass Multikern-NMR-Studien in Lösung möglich sind, was von großer Bedeutung für medizinische Anwendungen ist. Die Tatsache, dass alle Wolframzentren in der höchsten Oxidationsstufe $+VI$ vorliegen, ermöglicht auch eine zweifelsfreie Bestimmung der Polyanionenladung. Zusätzlich zu den von uns bereits publizierten Resultaten (siehe Lit. [18]) und der hier beschriebenen Strukturen haben wir noch einige andere diskrete und auch polymere Polyanionen mit neuartigen Strukturen hergestellt. Diese Resultate werden an anderer Stelle publiziert.

Experimentelles

Synthese von $\text{Cs}_{14}\text{Na}_{22}\text{-1-149H}_2\text{O}$: Eine Lösung von 0.435 g (1.98 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ in 20 mL H_2O wurde unter Rühren mit 1.46 g (0.60 mmol) $\text{Na}_9[\text{A-PW}_9\text{O}_{34}]$ (synthetisiert nach Lit. [22]) versetzt. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 4M HCl auf 4 eingestellt. Die Lösung wurde 1 h auf 80°C erwärmt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert. Nach Zugabe von 0.5 mL einer 1.0M CsCl-Lösung zum farblosen Filtrat und langsamer Verdampfung bei Raumtemperatur war nach etwa einer Woche ein weißes kristallines Produkt entstanden. Ausbeute 1.3 g (69%). IR: $\tilde{\nu} = 1084(\text{s})$, $1070(\text{s})$, $1019(\text{m})$, $977(\text{sh})$, $961(\text{sh})$, $945(\text{s})$, $928(\text{s})$, $882(\text{m})$, $833(\text{s})$, $774(\text{vs})$, $719(\text{vs})$, $668(\text{m})$, $640(\text{sh})$, $596(\text{w})$, $574(\text{w})$, $520(\text{m})$, $495(\text{sh})$, $478(\text{w})$, $465(\text{w})\text{cm}^{-1}$. Elementaranalyse (%) ber. für $\text{Cs}_{14}\text{Na}_{22}\text{-1-149H}_2\text{O}$: Cs 5.0 , Na 1.4 , W 52.8 , Sn 11.4 , P 1.0 , C 2.3 , H 1.5 ; gef.: Cs 4.6 , Na 1.2 , W 53.6 , Sn 11.9 , P 1.2 , C 2.5 , H 1.2 .

Synthese von $\text{Cs}_{14}\text{Na}_{22}\text{-2-149H}_2\text{O}$: analog zur Synthese von $\text{Cs}_{14}\text{Na}_{22}\text{-1-149H}_2\text{O}$; anstelle von $\text{Na}_9[\text{A-PW}_9\text{O}_{34}]$ wurden 1.59 g (0.60 mmol) $\text{Na}_8\text{H}[\text{A-AsW}_9\text{O}_{34}]$ eingesetzt (synthetisiert nach Lit. [23]), und der pH-Wert wurde auf 3 eingestellt. Ausbeute: 1.2 g (63%). IR: $\tilde{\nu} = 1015(\text{sh})$, $983(\text{sh})$, $951(\text{s})$, $901(\text{sh})$, $863(\text{s})$, $840(\text{sh})$, $773(\text{s})$, $715(\text{s})$, $658(\text{s})$, $578(\text{sh})$, $520(\text{w})$, $484(\text{w})$, $471(\text{w})$, $411(\text{m})\text{cm}^{-1}$. Elementaranalyse (%) ber. für $\text{Cs}_{14}\text{Na}_{22}\text{-2-149H}_2\text{O}$: Cs 4.9 , Na 1.3 , W 52.1 , Sn 11.2 , As 2.4 , C 2.3 , H 1.5 ; gef.: Cs 4.5 , Na 1.2 , W 53.1 , Sn 11.6 , As 2.6 , C 2.4 , H 1.6 .

Die Elementaranalysen wurden von Kanti Labs Ltd. in Mississauga, Kanada, durchgeführt.

Eingegangen am 14. Februar 2005
Online veröffentlicht am 11. Mai 2005

Stichwörter: Organisch-anorganische Hybridverbindungen · Polyoxometallate · Wolfram · Zinn

- [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 über Polyoxometallate.
- [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. Chem.* **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] B. Krebs, I. Paulat-Bösch, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38*, 1710–1718.
- [11] M. Leyrie, G. Hervé, *Nouv. J. Chim.* **1978**, *2*, 233–237.
- [12] R. Contant, A. Tézé, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4610–4614; R. Contant, *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 104–111.
- [13] a) A. Müller, B. Botar, S. K. Das, H. Bögge, M. Schmidtman, A. Merca, *Polyhedron* **2004**, *23*, 2381–2385; b) A. Müller, S. Q. N. Shah, H. Bögge, M. Schmidtman, *Nature* **1999**, *397*, 48–50.
- [14] K. Wassermann, M. H. Dickman, M. T. Pope, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1513–1516; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1445–1448.
- [15] E. Cadot, M. A. Pilette, J. Marrot, F. Sécheresse, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2223–2226; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2173–2176.
- [16] U. Kortz, M. G. Savelieff, B. S. Bassil, M. H. Dickman, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3488–3491; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3384–3386.
- [17] a) F. Hussain, B. S. Bassil, L.-H. Bi, M. Reicke, U. Kortz, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3567–3571; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3485–3488; b) U. Kortz, S. S. Hamzeh, N. A. Nasser, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2945–2952.
- [18] a) F. Hussain, U. Kortz, *Chem. Commun.* **2005**, 1191–1193; b) F. Hussain, M. Reicke, U. Kortz *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2733–2738.
- [19] Kristallstrukturdaten für Cs₁₄Na₂₂-1·149H₂O: Ein farbloser Block von Cs₁₄Na₂₂-1·149H₂O (0.10 × 0.09 × 0.05 mm³) wurde an einem Glasfaden angebracht. Die Indizierung und Aufnahme der Intensitätsdaten wurde bei 173 K auf einem Einkristalldiffraktometer (Bruker D8 SMART APEX CCD) mit MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) durchgeführt. Von den 7655 Reflexen ($2\theta_{\max} = 56.60^\circ$) wurden 6604 ($R_{\text{int}} = 0.150$) als beobachtet gewertet ($I > 2\sigma(I)$). Zur Strukturaufklärung und Lokalisierung der Wolfram- und Zinnatome wurden Direkte Methoden eingesetzt (SHELXS-97), die übrigen Atome wurden mit der sukzessiven Differenzmethode gefunden (SHELXL-97). Der letzte Zyklus der Verfeinerung, einschließlich der Atomkoordinaten, anisotropen thermischen Parameter (W-, Sn-, P-, Cs-Atome) und isotropen thermischen Parameter (O-Atome),
- ergab $R = 0.064$ und $R_w = 0.148$ ($I > 2\sigma(I)$). Min./max. Restelektronendichte $-2.488/2.839$ e Å⁻³. Es wurden Lorentz- und Polarisationskorrekturen durchgeführt sowie eine Absorptionskorrektur mit SADABS (G. M. Sheldrick, Siemens Analytical X-ray Instrument Division, Madison, **1995**). Kristallstrukturdaten für Cs₁₄Na₂₂-2·149H₂O: Ein farbloser Block von Cs₁₄Na₂₂-2·149H₂O (0.10 × 0.10 × 0.05 mm³) wurde an einem Glasfaden angebracht. Indizierung, Aufnahme der Intensitätsdaten und Datenverarbeitung analog wie bei Cs₁₄Na₂₂-1·149H₂O. 7714 Reflexe ($2\theta_{\max} = 56.56^\circ$), davon 6356 ($R_{\text{int}} = 0.138$) beobachtet ($I > 2\sigma(I)$); $R = 0.056$, $R_w = 0.133$ ($I > 2\sigma(I)$). Min./max. Restelektronendichte $-2.539/3.597$ e Å⁻³. CCDC-263197 und CCDC-263198 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [20] A. Müller, P. Kögerler, A. W. M. Dress, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *222*, 193–218.
- [21] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, *41*, 244–247.
- [22] P. J. Domaille, *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 100.
- [23] L.-H. Bi, R.-D. Huang, J. Peng, E.-B. Wang, Y.-H. Wang, C.-W. Hu, *Dalton Trans.* **2001**, 121–129.