

Das Wolframatogermanat $[\text{Ce}_{20}\text{Ge}_{10}\text{W}_{100}\text{O}_{376}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{56-}$: ein Polyoxometallat mit 20 Cer(III)-Atomen**

Bassem S. Bassil, Michael H. Dickman, Isabella Römer, Bernd von der Kammer und Ulrich Kortz*

Polyoxometallate (POMs) sind anionische Metall-Sauerstoff-Cluster mit großer Strukturvielfalt und interessanten Eigenschaften,^[1] die mögliche Anwendungen in der Katalyse, der Bio- und Nanotechnologie, der Medizin, den Materialwissenschaften und als magnetische Materialien erschließen.^[2] POMs werden üblicherweise durch Kondensationsreaktionen im wässrigen sauren Medium synthetisiert. Der Reaktionsverlauf kann über die Reaktionsbedingungen beeinflusst werden, beispielsweise über die Konzentrationsverhältnisse der Reagentien, das Lösungsmittel, den pH-Wert, die Genionen und die Temperatur. Unter geeigneten Reaktionsbedingungen verläuft die Bildung der POMs normalerweise sehr rasch durch Selbstorganisationsprozesse.

POM-Gerüste mit eingegliederten Lanthanoid-Ionen zeigen interessante Lumineszenz-, magnetische und katalytische Eigenschaften (Lewis-Säure-Katalyse). Wegen ihrer höheren Koordinationszahlen im Vergleich zu den 3d-Übergangsmetallen sind Lanthanoide zur Kupplung von einzelnen POM-Fragmenten zu großen diskreten POMs oder zu erweiterten Metall-Sauerstoff-Verbunden befähigt.^[3] Anzahl und Größe der Lanthanoid-Polywolframate konnten in den vergangenen Jahren bedeutend gesteigert werden.^[4] 1997 beschrieben Pope et al. ein POM mit 148 Wolfram- und 16 Cer-Atomen, $[\text{As}_{12}\text{Ce}_{16}(\text{H}_2\text{O})_{36}\text{W}_{148}\text{O}_{524}]^{76-}$, das bis heute größte molekulare Polywolframat.^[5] Es folgten ein Europium-Phosphatowolframat $[(\text{PEu}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38})_4(\text{W}_3\text{O}_{14})]^{30-}$ von Francesconi et al.^[6] sowie zwei große Cer-haltige Polyanionen, $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_5\text{As}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}]^{25-}$ und $[(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_4(\text{WO}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ce}_3(\text{H}_2\text{O})_8(\text{Sb}_4\text{O}_4)]^{19-}$, von Gouzerh et al.^[7] Zwei kronenförmige Europium-Wolframatoarsenate(III), $[\text{K}\subset\{\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-AsW}_9\text{O}_{33})\}_6]^{35-}$ und $[\text{Cs}\subset\{\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-AsW}_9\text{O}_{33})\}_4]^{23-}$, wurden durch Yamase et al. beschrieben.^[8] Unsere Arbeitsgruppe berichtete 2003 über das Ytterbium-substituierte Wolframatoarsenat(III) $[\text{YbAs}_2\text{W}_{20}\text{O}_{68}(\text{H}_2\text{O})_3]^{7-}$ und das Lanthan-haltige Wells-Dawson-Dimer $[(\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2]^{16-}$ mit zwei La^{3+} -

verbrückenden Acetat-Ionen.^[9a,b] 2007 stellten wir außerdem eine Serie von chiralen Peacock-Weakley-POMs vom Typ $[\text{Ln}(\beta_2\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{13-}$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb, Lu}$) vor.^[9c]

Für weitere Studien auf diesem Gebiet wollten wir die 1977 erstmals von Hervé und Tézé beschriebene trilakunare polyanionische Vorstufe $[\alpha\text{-GeW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ heranziehen.^[10] Bislang wurden keine Lanthanoid-Derivate dieser POM-Vorstufe beschrieben. Unsere Vorstellung war, dass der trilakunare Aufbau des $[\alpha\text{-GeW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ die Koordination zu mehreren Lanthanoid-Zentren und eventuell die Bildung sehr großer POMs ermöglichen könnte.

Hier berichten wir über das 20 Cer(III)-Ionen enthaltende Wolframatogermanat $[\text{Ce}_{20}\text{Ge}_{10}\text{W}_{100}\text{O}_{376}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{56-}$ (**1**). Das Polyanion **1** wurde durch Reaktion der trilakunaren POM-Vorstufe $[\alpha\text{-GeW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ mit Ce^{III} -Ionen im Verhältnis 1:1 in wässriger Lösung bei pH 5.0 synthetisiert und als gemischtes Caesium-Natrium-Salz $\text{Cs}_{28}\text{Na}_{28}[\text{Ce}_{20}\text{Ge}_{10}\text{W}_{100}\text{O}_{376}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{30}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \approx 180$; CsNa-1) isoliert, das in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ kristallisiert (Abbildung 1).^[11] Es weist ein kristallographisches Inversionszentrum auf, das zur Punktgruppensymmetrie C_i führt. Das Polyanion konnte außerdem als Natriumsalz $\text{Na}_{56}[\text{Ce}_{20}\text{Ge}_{10}\text{W}_{100}\text{O}_{376}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{30}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \approx 180$; Na-1) gewonnen werden, durch Einsatz einer 1M NaCl-Lösung anstelle von Wasser als Lösungsmittel bei ansonsten analogen Reaktionsbedingungen. Diese Bedingungen ergaben eine verbesserte Ausbeute, die Kristalle waren aber nicht für die Röntgenbeugung geeignet. Die Ähnlichkeit der IR-Spektren des Natriumsalzes und des gemischten Caesium-Natrium-Salzes lassen jedoch den Schluss zu, dass in beiden Verbindungen das gleiche Polyanion vorliegt.

Das Polyanion **1** kann als dimere Einheit beschrieben werden, bestehend aus zwei Halbzellen $[\text{Ce}_{10}\text{Ge}_5\text{W}_{50}\text{O}_{188}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{15}]^{28-}$ (**1a**), die über ein Inversionszentrum zueinander in Beziehung stehen (Abbildung 2). Die beiden Einheiten **1a** sind miteinander über lange Ce-O(W)-Brücken verbunden (2.61(4) Å). Dies lässt vermuten, dass **1** in Lösung relativ leicht zu zwei Äquivalenten **1a** dissoziieren kann. Erste $^{183}\text{W-NMR}$ -Messungen des gelösten Na-1 (CsNa-1 war nicht ausreichend löslich) gaben keinen Aufschluss darüber, ob in Lösung **1** oder **1a** oder beide im Gleichgewicht vorliegen.^[12]

Nach Popes cyclischem W_{148} -POM $[\text{As}_{12}\text{Ce}_{16}(\text{H}_2\text{O})_{36}\text{W}_{148}\text{O}_{524}]^{76-}$ ^[5] und dem von uns synthetisierten sphärischen Dimethylzinn-W₁₀₈-POM $[(\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_{24})_2(\text{Sn}(\text{CH}_3)_2)_{12}(\text{A-XW}_9\text{O}_{34})_{12}]^{36-}$ ($\text{X} = \text{P, As}$)^[13] ist das Polyanion **1** das drittgrößte bislang beschriebene Polywolframat (bezogen

[*] B. S. Bassil, Dr. M. H. Dickman, I. Römer, B. von der Kammer, Prof. U. Kortz
Jacobs University Bremen
School of Engineering and Science
Postfach 750561, 28725 Bremen (Deutschland)
Fax: (+49) 421-200-3229
E-Mail: u.kortz@jacobs-university.de

[**] U.K. dankt der Jacobs University Bremen für die Unterstützung unserer Forschungsarbeiten. I.R. dankt für finanzielle Unterstützung durch das Nanomolecular Science Graduate Program der Jacobs University. Wir danken Can F. Bilgin herzlich für den Entwurf des Titelbildes. Die Abbildungen 1–3 wurden mit der Software Diamond, Version 3.1e (Crystal Impact GbR), erzeugt.

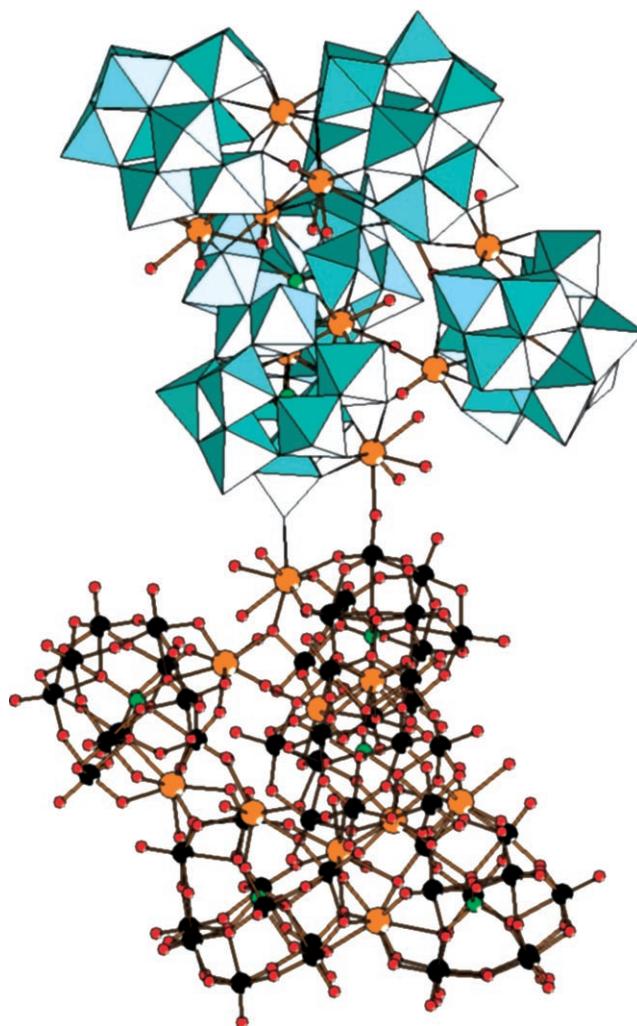


Abbildung 1. Kombinierte Polyeder-/Kugel-Stab-Darstellung von $[\text{Ce}_{20}\text{Ge}_{10}\text{W}_{100}\text{O}_{376}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{56-}$ (**1**). Farbkodierung: W schwarz, Ce orange, Ge grün, O rot, WO_6 -Oktaeder hellblau.

auf die Zahl der W-Zentren). Das annähernd hantelförmige **1** hat eine maximale Ausdehnung von etwa 4.2 nm.

Jede Molekülhälfte **1a** enthält fünf durch zehn Ce^{3+} -Zentren asymmetrisch verbundene $\{\beta(4,11)\text{-GeW}_{10}\text{O}_{38}\}$ -Einheiten (d. h. β -Keggin-Fragmente, die eine WO_6 -Gruppe aus der Position „4“ im Gürtel und aus Position „11“ in der gedrehten Triade verloren haben, entsprechend der IUPAC-Regeln für POMs),^[2b] was zu einer asymmetrischen Anordnung mit C_1 -Symmetrie führt (siehe Abbildung 2). Die dilakunare $\{\beta(4,11)\text{-GeW}_{10}\text{O}_{38}\}$ -Keggin-Einheit ist präzedenzlos. Wir haben kürzlich die dimeren und trimeren Zirconium-Wolframatosilicate $[\text{Zr}_4\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\beta\text{-SiW}_{10}\text{O}_{37})]^{10-}$ bzw. $[\text{Zr}_6\text{O}_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\beta\text{-SiW}_{10}\text{O}_{37})_3]^{14-}$ beschrieben, deren lakunare Keggin-Fragmente denen von **1** sehr ähnlich sind;^[15] allerdings ist das Zr_4 -POM aus $\{\beta(1,9)\text{-SiW}_{10}\text{O}_{37}\}$ - und $\{\beta(4,9)\text{-SiW}_{10}\text{O}_{37}\}$ -Einheiten aufgebaut und das Zr_6 -POM aus $\{\beta(4,10)\text{-SiW}_{10}\text{O}_{37}\}$ -Einheiten. Aus der Struktur von **1a** wird ersichtlich, dass fünf jeweils zwei Cer-Ionen enthaltende Baugruppen vom Typ $\{\beta(4,11)\text{-GeW}_{10}\text{O}_{38}\}$ miteinander verknüpft sind, d. h., jede der dilakunaren $\beta(4,11)$ -Keggin-Einheiten enthält zwei Cer-Ionen, die durch die vakanten Posi-

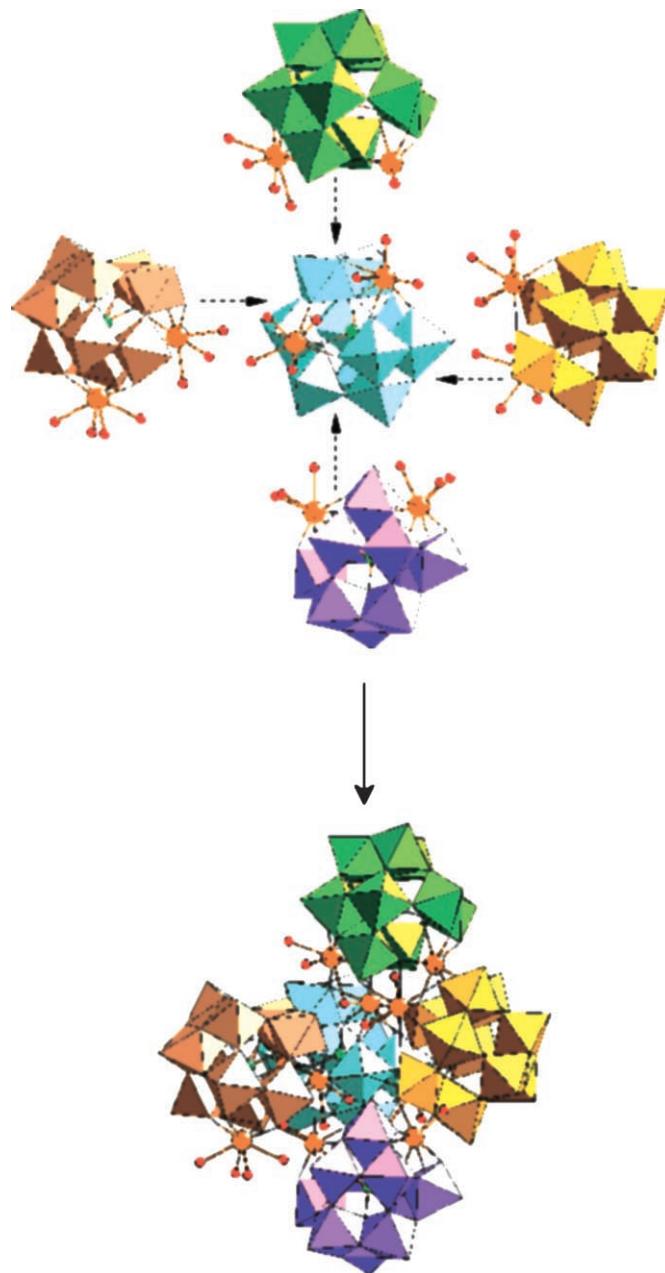


Abbildung 2. Links: Explosionszeichnung (oben) der Molekülhälfte $[\text{Ce}_{10}\text{Ge}_5\text{W}_{50}\text{O}_{188}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{15}]^{28-}$ (**1a**); unten: die Anordnung von fünf gleichartigen „ $\text{Ce}_2\text{GeW}_{10}$ “-Keggin-Einheiten in **1** (unterschiedliche Farben dienen lediglich der Übersicht).

tionen in der gedrehten Triade bzw. im angrenzenden Gürtel koordiniert sind.

Die gleiche Bindungsweise über ein Cer-Ion des Keggin-Gürtels wurde bereits in den Lanthanoid-Wolframatosilicaten $[\text{Ln}(\beta\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{13-}$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb, Lu}$) angetroffen.^[9c] Anhand dieser Beobachtungen kann ein Bildungsmechanismus für **1a** vorgeschlagen werden, demzufolge zunächst die monomeren Baugruppen $(\beta(4,11)\text{-Ce}_2\text{GeW}_{10}\text{O}_{38})$ entstehen, die anschließend (sehr wahrscheinlich stufenweise) durch asymmetrische Selbstorganisation zu **1a** aggregieren. Danach dimerisieren zwei Enantio-

mere **1a** (*R,S* oder *S,R*) über zwei Ce-O(W')-Bindungen zu **1** (das C_2 -Symmetrie aufweist).

Wie schon erwähnt, enthält **1** ausschließlich dilakunare „GeW₁₀“-Keggin-Einheiten, obwohl die Reaktion mit der trilakunaren „GeW₉“-Vorstufe ausgeführt wurde. Ein solcher „Zugewinn“ an Wolfram (ebenso wie dessen Verlust) bei Reaktionen mit lakunaren Polywolframatvorstufen wurde bereits beobachtet, z.B. bei der Reaktion von Mn^{II}-Ionen mit $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ zum trimeren, cyclischen, chiralen $[(\beta_2\text{-SiW}_{11}\text{MnO}_{38}\text{OH})_3]^{15-}$ ^[16]

Einige andere Strategien wurden zur Synthese von **1** untersucht, z.B. mit $[\gamma\text{-GeW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ ^[17] als Vorstufe oder ausgehend von $[\alpha\text{-GeW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ unter Hinzufügen eines Äquivalents Natriumwolframat. Bei gleichem Lösungsmittel, pH-Wert usw. wie bei der ursprünglichen Reaktion führte gemäß IR-Spektroskopie keiner der Reaktionswege zu **1**.

Ein mögliches Vorliegen von Hydroxygruppen in **1a** wurde mithilfe von Bindungsvalenzsummen(BVS)-Rechnungen untersucht.^[18] Wir fanden zwei Hydroxybrücken, eine zwischen W17 und Ce4, die andere zwischen W38 und Ce8 (siehe Abbildung 3). Eine detaillierte Formel für **1** ergibt sich deswegen zu: $[[\text{Ce}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{15}[\beta(4,11)\text{-GeW}_{10}\text{O}_{37}(\text{OH})]_2\beta(4,11)\text{-GeW}_{10}\text{O}_{38}]_3]_2^{56-}$. Die Gesamtladung von -56 wird im Festkörper zu gleichen Teilen von Caesium- und Natrium-Ionen ausgeglichen. Wir haben außerdem Thermogravimetrieanalysen (TGA) von CsNa-**1** und Na-**1** von Raumtemperatur bis 900°C ausgeführt. Die Analysen sind mit der oben angegebenen Formel in Einklang.

Die insgesamt zehn Cer(III)-Ionen in **1a** weisen zwei unterschiedliche Koordinationszahlen auf, $Z_K=9$ für Ce8

und Ce9 und $Z_K=8$ für die übrigen Ce-Atome. Die Ce-O-Abstände liegen im Bereich von 2.20(3) bis 2.88(3) Å. Die Cer-Zentren werden entweder direkt über Oxo- oder Aquabrücken oder indirekt über O-W-O-Brücken verknüpft, sodass insgesamt ein asymmetrischer Aufbau von **1a** resultiert (Abbildung 3). Acht der zehn Cer-Atome sind über O-Brücken verknüpft, was zur Bildung von vier Paaren führt (Ce1/Ce10, Ce2/Ce3, Ce6/Ce7, und Ce8/Ce9); Ce4 ist zudem in einem größeren Abstand (2.87(3) Å) über eine Wolfram-Oxo-Brücke mit Ce8 verbrückt. Ce5 ist dagegen von den übrigen Ce-Atomen „isoliert“ und bindet lediglich an Wolframatsauerstoff und Wasserliganden. Ce2 und Ce9 tragen keine terminalen Wasserliganden, während Ce5 und Ce6 jeweils einen und Ce3, Ce4 und Ce8 jeweils zwei terminale Wasserliganden tragen. Ce1 und Ce10 sind über ein Wassermolekül verbrückt, wobei Ce1 keine terminalen Liganden und Ce10 zwei zusätzliche terminale Wasserliganden aufweist. Ce7 schließlich trägt drei terminale Wasserliganden und ist über eine lange Oxo-Brücke (2.61(4) Å) mit einem Wolfram-Atom der zweiten Molekülhälfte verknüpft.

Wir haben das dimere, 20 Cer(III)-Ionen enthaltende Wolframatgermanat $[\text{Ce}_{20}\text{Ge}_{10}\text{W}_{100}\text{O}_{376}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{56-}$ (**1**) unter konventionellen Reaktionsbedingungen aus der trilakunaren Vorstufe $[\alpha\text{-GeW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ und Ce^{III}-Ionen synthetisiert. Untersuchungen der physikalischen und katalytischen Eigenschaften von **1** sind geplant. Die Wasserliganden an den Cer-Zentren von **1** bieten sich für Ligandensubstitutionen an, was zu interessanten Derivaten führen könnte. Es bestätigt sich, dass Lanthanoide oder andere große Kationen ideale Komponenten für die Verknüpfung von lakunaren POM-Fragmenten sind und die Bildung sehr großer Architekturen ermöglichen.

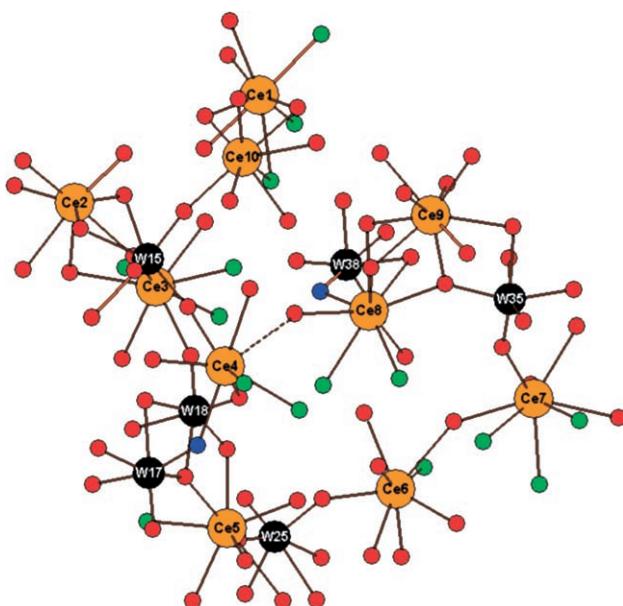


Abbildung 3. Kugel-Stab-Darstellung von **1a** mit allen zehn Ce^{III}-Zentren. Die Darstellung zeigt die innere Koordinationssphäre der Ce^{III}-Ionen und ihre Verknüpfung über WO₆-Einheiten, die zum asymmetrischen Aufbau führt. Die 15 terminalen Wasserliganden der zehn Cer-Zentren sind als grüne Kugeln dargestellt, die beiden verbrückenden Hydroxogruppen sind blau und die verbleibenden Sauerstoffe sind rot. Die schwache Bindung zwischen Ce4 und dem verbrückenden Sauerstoff zu Ce8 wird als gepunktete Linie gezeigt.

Experimentelles

CsNa-**1**: Eine Lösung von 0.064 g (0.17 mmol) CeCl₃·7H₂O in 20 mL Wasser bei pH 5.0 wurde mit 0.5 g (0.17 mmol) Na₁₀[GeW₉O₃₄] (synthetisiert nach Lit. [10]) versetzt, 30 min auf 50°C erhitzt und filtriert. Die Lösung wurde mit 0.5 mL einer 1M CsCl-Lösung versetzt und in einem offenen Gefäß bei Raumtemperatur unter Verdunsten aufbewahrt. Nach etwa einer Woche begann sich ein gelbes kristallines Produkt zu bilden. Die Verdunstung wurde fortgesetzt, bis der Flüssigkeitsspiegel das feste Produkt erreichte. Dieses wurde abfiltriert und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 0.1 g (16%). IR: $\tilde{\nu} = 1619(\text{s}), 941(\text{m}), 892(\text{sh}), 787(\text{s}), 752(\text{sh}), 702(\text{sh}), 671(\text{w}), 594(\text{w}), 521(\text{w}), 501(\text{w}) \text{ cm}^{-1}$. Elementaranalyse für CsNa-**1** ber.: Cs 10.3, Na 1.8, Ce 7.8, W 50.9, Ge 2.0; gef.: Cs 9.1, Na 2.2, Ce 7.4, W 52.0, Ge 1.7. Verwendung einer 1M NaCl-Lösung anstelle von Wasser unter ansonsten analogen Reaktionsbedingungen (aber ohne Zugabe von 1M CsCl-Lösung) ergab nach zwei Wochen das kristalline Produkt Na-**1** in höherer Ausbeute als CsNa-**1**; die Einkristalle waren jedoch nicht zur XRD-Analyse geeignet. Die Identität von Na-**1** wurde durch Vergleich mit dem IR-Spektrum von CsNa-**1** und dem Hydratationsgrad (mit TGA) bestimmt. Ausbeute: 0.2 g (36%). IR: $\tilde{\nu} = 1628(\text{s}), 937(\text{m}), 897(\text{sh}), 800(\text{s}), 765(\text{sh}), 714(\text{sh}), 625(\text{w}), 602(\text{w}), 518(\text{w}) \text{ cm}^{-1}$. Die Elementaranalysen wurden von der Firma Analytische Laboratorien, Lindlar (Deutschland), ausgeführt.

Eingegangen am 2. April 2007
Online veröffentlicht am 19. Juli 2007

Stichwörter: Cer · Lanthanoide · Polyoxyometallate · Selbstorganisation · Wolfram

- [1] a) J. Berzelius, *Poggendorff's Ann. Phys.* **1826**, 6, 369; b) J. F. Keggin, *Nature* **1933**, 131, 908–909; c) J. F. Keggin, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1934**, 144, 75–77; d) M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Berlin, **1983**.
- [2] a) *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti Retroviral Activity* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer, Dordrecht, **1994**; b) *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1–389 (Schwerpunkttheft über Polyoxyometallate); c) *Polyoxometalate Chemistry: From Topology via Self-Assembly to Applications* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer, Dordrecht, **2001**; *Polyoxometalate Chemistry for Nano-Composite Design* (Hrsg.: T. Yamase, M. T. Pope), Kluwer, Dordrecht, **2002**; d) M. T. Pope, *Compr. Coord. Chem. II* **2003**, 4, 635–678; e) C. L. Hill, *Compr. Coord. Chem. II* **2003**, 4, 679–759; f) *Polyoxometalate Molecular Science* (Hrsg.: J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, A. Müller, M. T. Pope), Kluwer, Dordrecht, **2004**; g) N. Casan-Pastor, P. Gomez-Romero, *Front. Biosci.* **2004**, 9, 1759–1770.
- [3] a) C. Zhang, R. C. Howell, K. B. Scotland, F. G. Perez, L. Todaro, L. C. Francesconi, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 7691–7701; b) R. C. Howell, F. G. Perez, S. Jain, W. D. Horrocks, Jr., A. L. Rheingold, L. C. Francesconi, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4155–4158; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4031–4034.
- [4] Aktuelle Beispiele: a) F. Li, L. Xu, Y. Wei, G. Gao, L. Fan, Z. Li, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 3795–3799; b) C. Boglio, G. Lenoble, C. Duhayon, B. Hasenknopf, R. Thouvenot, C. Zhang, R. C. Howell, B. P. Burton-Pye, L. C. Francesconi, E. Lacote, S. Thorimbert, M. Malacria, C. Afonso, J. C. Tabet, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 1389–1398; c) C. Zhang, L. Bensaid, D. McGregor, X. Fang, R. C. Howell, B. Burton-Pye, Q. Luo, L. Todaro, L. C. Francesconi, *J. Cluster Sci.* **2006**, 17, 389–425; d) P. Mialane, A. Dolbecq, E. Rivière, J. Marrot, F. Sécheresse, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 33–36; e) N. Belai, M. H. Dickman, M. T. Pope, R. Contant, B. Keita, I. Mbomekalle, L. Nadjo, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 169–171; f) C. Zhang, R. C. Howell, D. McGregor, L. Bensaid, S. Rahyab, M. Nayshtut, S. Lekperic, L. C. Francesconi, *C. R. Chim.* **2005**, 8, 1035; g) C. Zhang, R. C. Howell, Q. H. Luo, H. L. Fieselmann, L. Todaro, L. C. Francesconi, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 3569–3578.
- [5] K. Wassermann, M. H. Dickman, M. T. Pope, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1513–1516; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1445–1448.
- [6] R. C. Howell, F. G. Perez, S. Jain, W. D. Horrocks, Jr., A. L. Rheingold, L. C. Francesconi, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4155–4158; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4031–4034.
- [7] G. L. Xue, J. Vaissermann, P. Gouzerh, *J. Cluster Sci.* **2002**, 13, 409–421.
- [8] K. Fukaya, T. Yamase, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 678–682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 654–658.
- [9] a) U. Kortz, C. Holzapfel, M. Reicke, *J. Mol. Struct.* **2003**, 656, 93–100; b) U. Kortz, *J. Cluster Sci.* **2003**, 14, 205–214; c) B. S. Bassil, M. H. Dickman, B. von der Kammer, U. Kortz, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 2452–2458.
- [10] a) G. Hervé, A. Tézé, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2115–2117; b) A. Tézé, G. Hervé, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, 39, 999–1002; c) A. Tézé, G. Hervé, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, 39, 2151–2154.
- [11] Kristallographische Daten für $\text{Cs}_{28}\text{Na}_{28}[\text{Ce}_{20}\text{Ge}_{10}\text{W}_{100}\text{O}_{376}(\text{OH})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{30}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \approx 180$; **CsNa-1**): Ein roter stäbchenförmiger Kristall von **CsNa-1** ($0.17 \times 0.03 \times 0.03 \text{ mm}^3$) wurde auf ein Hampton-Kryoloop montiert und zur Indizierung und Datenaufnahme bei 173 K auf einem CCD-Einkristalldiffraktometer Bruker D8 APEX II ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) vermessen. Von den 331397 gesammelten Reflexen ($2\theta_{\max} = 41.6^\circ$, 99,4 % insgesamt), waren 27826 eindeutig ($R_{\text{int}} = 0.278$), und 16425 Reflexe wurden betrachtet ($I > 2\sigma(I)$). Lorentz- und Polarisationskorrekturen sowie eine Absorptionskorrektur mit dem Programm SADABS (G. M. Sheldrick, Siemens Analytical X-ray Instrument Division, Madison, WI, **1995**) wurden durchgeführt. Wolfram- und Cer-Atome wurden mit Direkten Methoden (SHELXS-97) und die verbleibenden Atome mit der Methode der sukzessiven Differenzen (SHELXL-97) lokalisiert. Der letzte Verfeinerungszyklus, einschließlich der Atomkoordinaten, der anisotropen thermischen Parameter (W, Ce, Ge und Cs Atome) und der isotropen thermischen Parameter (O und Na Atome), konvergierte bei $R = 0.069$ ($I > 2\sigma(I)$) und $R_w = 0.212$ (alle Daten). Restelektronendichte min./max.: $-2.85/3.98 \text{ e \AA}^{-3}$ (0.74 \AA von O34W/0.88 \AA von Cs5). 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-391392 angefordert werden.
- [12] Wir planen chromatographische und elektrochemische Experimente, um diesen Sachverhalt zu klären. Des Weiteren sollen Laserlichtstreuungsanalysen Aufschluss darüber geben, ob **1** und/oder **1a** in Lösung supramolekulare sphärische, „Brombeeren“ genannte Agglomerate bilden (siehe G. Liu, T. Liu, S. S. Mal, U. Kortz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10103–10110).
- [13] U. Kortz, F. Hussain, M. Reicke, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3839–3843; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3773–3777.
- [14] A. Tézé, G. Hervé, *Inorg. Synth.* **1990**, 27, 85.
- [15] B. S. Bassil, M. H. Dickman, U. Kortz, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 2394–2396.
- [16] U. Kortz, S. Matta, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 815–817.
- [17] N. H. Nsouli, B. S. Bassil, M. H. Dickman, U. Kortz, B. Keita, L. Nadjo, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 3858–3860.
- [18] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, 41, 244–247.