Struktur und Schwingungsspektrum des α -Undekawolframtophosphats $\text{Na}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_4\text{HPW}_{11}\text{O}_{39} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

Structure and Vibrational Spectrum

of the α -Undecatungstophosphate $\text{Na}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_4\text{HPW}_{11}\text{O}_{39} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

Joachim Fuchs*, Axel Thiele und Rosemarie Palm

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin,
Fabeckstraße 34/36, D-1000 Berlin 33

Herrn Prof. Dr. Georg Manecke zum 65. Geburtstage gewidmet

Z. Naturforsch. **36b**, 544–550 (1981); eingegangen am 2. Februar 1981

α -Undecatungstophosphate, X-ray, Vibrational Spectra, Thermogravimetry

The crystal structure of the compound $\text{Na}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_4\text{HPW}_{11}\text{O}_{39} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ was solved by X-ray diffraction. It crystallizes in the space group C2/m with lattice parameters $a = 23.895 \text{ \AA}$, $b = 11.417 \text{ \AA}$, $c = 28.930 \text{ \AA}$, $\beta = 126.0^\circ$.

The distances between the tungsten atoms and the kind of bridging by oxygen atoms prove the α -isomer. The differences between the vibration spectra of α -undecatungstophosphate and α -dodecatungstophosphate are discussed.

Einleitung

In einer vorangehenden Arbeit [1] wurden die Strukturen und Schwingungsspektren eines α - und eines β -Dodekawolframatosilicats beschrieben. Für diese Untersuchung waren Tetraalkylammoniumsalze ausgewählt worden, die in der Regel kristallwasserfrei anfallen und dadurch Schwingungsspektren besonders guter Qualität liefern. Undekawolframatosilikate konnten von uns noch nicht als Einkristalle gewonnen werden, wohl aber ein Undekawolframtophosphat. Allerdings gelang der Einbau von Tetraalkylammoniumionen nur unvollständig. Die Verbindung enthält neben Tetramethylammonium- noch Natriumionen und daher etwas Kristallwasser, das zu ihrer Koordinationssphäre gehört. Die Analyse (s. Experimentelles) ergab die Zusammensetzung $\text{Na}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_4\text{HPW}_{11}\text{O}_{39} \cdot x \text{H}_2\text{O}$. Von Heteropolyanionen des Typs $\text{XM}_{11}\text{O}_{39}^{z-}$ ($X = \text{Si}, \text{P}$; $M = \text{W}, \text{Mo}$) liegt bisher erst eine vollständige Strukturuntersuchung vor. Im kubisch kristallisierenden $\text{K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39} \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$ [2] wurde allerdings nur aufgrund der chemischen Analyse sichergestellt, daß es Silicium und Wolfram im Verhältnis 1:11 enthält. Kristallographisch besitzt das Anion 12 äquivalente Wolframpositionen, von denen offenbar eine unbesetzt ist. Bei der Verfeinerung mußte von einer statistischen Verteilung dieser „Defektstelle“

ausgegangen werden. Nach bisherigen Erkenntnissen existieren vier unterschiedliche Strukturtypen von Heteropolyanionen der Zusammensetzung $\text{XM}_{11}\text{O}_{39}^{z-}$. Eine leitet sich vom α - $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{z-}$ ab und wird deshalb als α -Form bezeichnet. Vom β - $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{z-}$, in dem drei geometrisch unterschiedliche Wolframpositionen existieren, können durch Entfernen eines Wolfram- und eines Sauerstoffatoms drei isomere $\text{XM}_{11}\text{O}_{39}^{z-}$ erhalten werden, die nach einem Vorschlag von Tézé und Hervé [3] als β_1 -, β_2 - und β_3 -Typ bezeichnet werden. Die wesentliche Aufgabe der vorliegenden Arbeit bestand daher zunächst darin, festzustellen, ob eine Verbindung vom α -Typ oder einem der drei β -Typen vorliegt.

Strukturbestimmung des Dinatrium-tetrakis-tetramethylammoniumundekawolframtophosphat-heptahydrats, $\text{Na}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_4\text{HPW}_{11}\text{O}_{39} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

Für die Verbindung folgt aus Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen eine monokline Elementarzelle der Raumgruppe C2/m. Die an einem STOE-Vierkreisdiffraktometer verfeinerten Gitterkonstanten haben die Werte: $a = 23,895(8) \text{ \AA}$, $b = 11,417(7) \text{ \AA}$, $c = 28,930(9) \text{ \AA}$, $\beta = 126,0(1)^\circ$. Aus der experimentell (grob) ermittelten Dichte von $\rho = 3,2 \text{ g/cm}^3$ folgt, daß die Zelle 4 Formeleinheiten enthält ($\rho_{\text{rs}} = 3,23 \text{ g/cm}^3$ für $Z = 4$).

Mit Hilfe von Cu-K α -Strahlung (Ni-Filter) wurden an einem etwa säulenförmigen Kristall (13 Flächen) der Abmessungen $0,04 \times 0,06 \times 0,14 \text{ mm}$ im Winkelbereich $3,5^\circ < \theta < 50^\circ$ die Intensitäten von 3609

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Joachim Fuchs.

kristallographisch unabhängigen Reflexen gemessen, von denen 590 mit $I_0 < 2\sigma(I)$ als unbeobachtet eingestuft wurden. Die Struktur wurde anhand der zunächst noch nicht absorptionskorrigierten Daten gelöst. Die Wolframpositionen konnten einer Patterson-Synthese entnommen werden. Die Leichtatomlagen wurden weitgehend durch Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt, zum Auffinden der organischen Kationen war allerdings eine Absorptionskorrektur notwendig. Leider blieben trotz dieser Korrektur ($\mu = 372,2 \text{ cm}^{-1}$) noch starke Restmaxima in Nähe der Wolframatome. Die abschließende Verfeinerung erbrachte einen konventionellen R -Wert von 11,6% und einen gewichteten R -Wert von 11,5%. Verwendet wurde das Gewichtsschema:

$$\begin{aligned} w &= xy, \quad x = 1 \text{ für } \sin \theta > 0,2; \\ x &= \sin \theta \text{ für } \sin \theta \leq 0,2; \quad y = 1 \text{ für } F_0 < 600, \\ y &= 600/F_0 \text{ für } F_0 > 600. \end{aligned}$$

Beschreibung der Struktur

Die Struktur des $\text{Na}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_4\text{HPW}_{11}\text{O}_{39} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ weist eine Fehlordnung auf. Die asymmetrische Einheit enthält 7 Wolframatome, von denen zwei auf einer Spiegelebene liegen. Die Wolframlage W5 ist statistisch zur Hälfte besetzt. Das Anion stellt eine Defektstruktur des α -Dodekawolframato-phosphations, der sog. Kegginstruktur [4], dar. Die

Wolframatome zeigen eine kubisch-dichteste* Packung (s. Abb. 1).

Die WO_6 -Oktaeder, aus denen das Anion aufgebaut ist, sind teils über $\text{W} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{W}$ -Brücken (Okta-

ederkanten, s. Abb. 2a), teils über $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ -Brücken (Oktaederecken) verknüpft. Dies äußert sich in unterschiedlichen Wolfram-Wolfram-Abständen. Sie betragen im Mittel 3,43 bzw. 3,72 Å. Das Fehlen eines Wolfratoms gegenüber der Kegginstruktur führt offenbar allgemein zu einer Verlängerung der $\text{W}-\text{W}$ -Abstände, die im $\text{NaH}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 12-14 \text{H}_2\text{O}$ [5] 3,41 Å (Kantenverbrückung) bzw. 3,68 Å (Eckenverknüpfung) betragen. Auffallend ist ferner, daß im $\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}^{6-}$ die Abstände zwischen den spiegelbildlich angeordneten Wolframatomen deutlich über den Mittelwerten liegen. So betragen die Abstände $\text{W}_1-\text{W}_1'$ und $\text{W}_2-\text{W}_2'$ 3,78 Å, die Abstände $\text{W}_3-\text{W}_3'$ und $\text{W}_4-\text{W}_4'$ 3,51 Å. Der gemittelte Phosphor-Wolfram-Abstand ist 3,58 Å.

Wie in der Kegginstruktur sind drei Typen von Sauerstoffatomen vertreten: die zum PO_4 -Tetraeder gehörenden O_c , die außerdem mit 3 Wolframatomen verbunden und somit vierbindig sind, tragen in Tab. I

* Im β -Typ der Heteropolyanionen $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{z-}$ liegt eine hexagonaldichteste Packung vor.

Abb. 1. a) Wolframpositionen im $\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}^{6-}$. Die Abstände $< 3,52 \text{ Å}$ (Abstände zwischen Wolframatomen innerhalb kantenverbrückter WO_6 -Oktaeder) sind verstärkt gezeichnet; b) zeigt zum Vergleich die Positionen im $\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ [1].

Tab. I. Fraktionelle Koordinaten und Besetzungsgrad der Atome im $\text{Na}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{HPW}_{11}\text{O}_{39} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Die Ziffern in Klammern bedeuten die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Multiplizität	Population
W 1	.4508(1)	.1655(2)	.3685(1)	1	1
W 2	.2786(1)	.1656(2)	.3088(1)	1	1
W 3	.4028(1)	.1539(2)	.1730(1)	1	1
W 4	.2168(1)	.1538(2)	.1102(1)	1	1
W 5	.3410(2)	.3165(4)	.2465(2)	1	.5
W 6	.5136(1)	.0	.2967(1)	.5	1
W 7	.1580(1)	.0	.1753(1)	.5	1
P	.3397(9)	.0	.2445(7)	.5	1
O 125	.347(1)	.110(2)	.278(1)	1	1
O 44'7	.266(2)	.0	.184(2)	.5	1
O 33'6	.393(2)	.0	.229(2)	.5	1
O 1	.520(2)	.206(3)	.435(1)	1	1
O 2	.238(2)	.213(3)	.336(1)	1	1
O 3	.423(1)	.236(3)	.138(3)	1	1
O 4	.165(2)	.036(6)	.047(2)	1	1
O 5	.332(4)	.458(9)	.236(3)	1	.5
O 6	.599(2)	.0	.340(1)	.5	1
O 7	.072(2)	.0	.154(2)	.5	1
O 11'	.449(2)	.0	.384(2)	.5	1
O 12	.374(1)	.184(3)	.375(1)	1	1
O 15	.429(2)	.305(3)	.331(1)	1	1
O 16	.497(1)	.109(3)	.337(1)	1	1
O 22'	.286(3)	.0	.327(3)	.5	1
O 25	.284(1)	.304(3)	.279(1)	1	1
O 27	.201(1)	.114(3)	.233(1)	1	1
O 33'	.402(2)	.0	.144(2)	.5	1
O 34	.307(2)	.136(4)	.122(1)	1	1
O 35	.393(2)	.258(4)	.213(2)	1	1
O 36	.494(1)	.122(3)	.243(1)	1	1
O 44'	.200(2)	.0	.080(2)	.5	1
O 45	.253(2)	.265(3)	.167(1)	1	1
O 47	.153(2)	.110(4)	.125(1)	1	1
Na 1	.178(1)	.0	.561(1)	.5	1
Na 2	.0	.0	.5	.25	1
Na 3	.0	.0	.0	.25	1
O 100 (H ₂ O)	.135(3)	.0	.464(2)	.5	1
O 200 (H ₂ O)	.313(3)	.0	.350(2)	.5	1
O 300 (H ₂ O)	.271(2)	.135(3)	.592(1)	1	1
O 400 (H ₂ O)	.089(2)	.153(3)	.536(1)	1	1
O 500 (H ₂ O)	-.009(2)	.0	.409(2)	.5	1
N 1	.045(5)	.0	.269(4)	.5	1
C 11	.074(4)	.112(7)	.263(3)	1	1
C 12	.020(7)	.0	.315(6)	.5	1
C 13	-.032(5)	.0	.205(4)	.5	1
N 2	.754(5)	.0	.042(4)	.5	1
C 21	.667(9)	.0	-.012(7)	.5	1
C 22	.772(5)	-.109(9)	.029(4)	1	1
C 23	.765(5)	.0	.098(4)	.5	1
N 3	.674(5)	.0	.517(4)	.5	1
C 31	.637(7)	.0	.463(6)	.5	1
C 32	.613(4)	.0	.528(3)	.5	1
C 33	.703(6)	.109(12)	.529(5)	1	1
N 4	.609(4)	.0	.177(3)	.5	1
C 41	.653(6)	.0	.240(4)	.5	1
C 42	.677(5)	.0	.178(4)	.5	1
C 43	.570(4)	.099(7)	.163(3)	1	1

Abb. 2. Verknüpfung der WO_6 -Oktaeder im $HPW_{11}O_{39}^{6-}$ (a) und ORTEP-Zeichnung des Anions (b).

die Nummern dieser Wolframatome (z. B. O 44'7).

Die zweibindigen O_b innerhalb der $W \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ O \\ \diagdown \diagup \end{array} W$ - und

$W-O-W$ -Gruppen sind durch die Bezifferung der gebundenen Wolframatome gekennzeichnet. Die terminalen Sauerstoffatome sind einziffrig benannt. Allerdings treten im $HPW_{11}O_{39}^{6-}$ im Unterschied zur Kegginstruktur zwei Arten terminaler Sauerstoffatome auf; während im $PW_{12}O_{40}^{3-}$ jedes Wolfratom nur *ein* endständiges Sauerstoffatom trägt, weisen im $HPW_{11}O_{39}^{6-}$ die 4 der Fehlstelle benachbarten Wolframatome jeweils zwei *cis*-ständige terminale Sauerstoffatome auf, von denen je eines wegen der Fehlordnung kristallographisch nicht von den zweibindigen Atomen O 15, O 25, O 35 und O 45 unterschieden werden kann (Abb. 2b). Auch für diese Atome ist offenbar die Spiegelsymmetrie gut erfüllt; die u_{11} der Temperaturfaktoren geben keinen Hinweis auf unterschiedliche Abstände zu terminalen und zweibindigen Sauerstoffatomen, und eine Differenz-Fourier-Synthese ohne diese Atome zeigt vier scharfe Maxima, selbst bei Verfeinerung in der azentrischen Raumgruppe $C2^*$.

Die gemittelten Abstände $W-O_c$, $W-O_b$ und $W-O_t$ weisen keine Besonderheiten auf; mit 2,43 Å, 1,93 Å und 1,69 Å unterscheiden sie sich nicht signifikant von analogen Abständen im $NaH_2PW_{12}O_{40} \cdot 12-14 H_2O$ [5]. Wegen der Koinzidenz terminaler

und zweibindiger Sauerstoffatome am W5 sind jedoch die Abstände dieser Sauerstoffatome zu den Wolframatomen W1 bis W4 verkürzt bzw. zum W5 verlängert, wie die fettgedruckten Werte in Tab. II zeigen. Sie liegen mit einem Mittelwert von

Tab. II. Abstände zwischen Wolframatomen und zweibindigen Sauerstoffatomen im $HPW_{11}O_{39}^{6-}$.

W 1-O 11	1,95(2)	W 4-O 34	2,00(4)
—O 12	1,96(2)	—O 44	1,90(2)
—O 15	1,83(3)	—O 45	1,84(3)
—O 16	1,92(4)	—O 47	1,89(5)
W 2-O 12	1,95(2)	W 5-O 15	2,09(3)
—O 22	1,95(2)	—O 25	2,07(5)
—O 25	1,84(4)	—O 35	2,08(5)
—O 27	1,96(2)	—O 45	2,09(3)
W 3-O 33	1,94(2)	W 6-O 16	1,89(4)
—O 34	1,86(3)	—O 36	1,93(4)
—O 35	1,77(5)	W 7-O 27	1,88(3)
—O 36	1,96(3)	—O 47	1,87(4)

1,82 Å deutlich unter den restlichen Abständen $W-O_b$, aber ebenso deutlich über den Abständen $W-O_t$. Das letztere kann wohl nur mit der Annahme erklärt werden, daß die negative Ladung des Anions weitgehend an diesen *cis*-ständigen terminalen Sauerstoffatomen lokalisiert ist. Dadurch wird das sehr hohe Additionsvermögen von Undekawolframato-phosphaten verständlich, die nicht nur mit zahlreichen anorganischen Kationen, sondern auch mit organischen Molekülen zu reagieren vermögen [7–9].

Die Natriumionen Na 1 und Na 2 sind im Abstände von 2,45 bis 2,50 Å nahezu ideal oktaedrisch von Kristallwassermolekülen (O 100 bis O 500) umgeben, wobei das durch O 200 gekennzeichnete Wassermolekül zur Koordinationssphäre beider

* Eine Verfeinerung in dieser Raumgruppe unter entsprechender Eingabe der auf allgemeinen Lagen befindlichen Atome wurde zur Überprüfung der Fehlordnung durchgeführt. Sie erbrachte keine signifikante Verbesserung.

Natriumionen gehört. In der Umgebung des Kations Na3 wurde kein Kristallwasser gefunden. Wäre auch dieses Natriumion oktaedrisch von Kristallwasser umgeben, so kämen auf die Formeleinheit 8,5 Mole H_2O . Allerdings ist die Angabe eines Kristallwassergehalts bei dieser Verbindung insofern problematisch, als sie offensichtlich bereits bei Raumtemperatur Wasser abgeben und aufnehmen kann. Zu Beginn der röntgenographischen Messungen war aufgefallen, daß sich die Gitterkonstanten drastisch änderten. Nach längerem Klimatisieren des Kristalls blieben sie jedoch konstant*. Die nach dieser Beobachtung durchgeführte thermogravimetrische Analyse zeigte, daß sämtliches Kristallwasser (bei dieser Probe 4,6% $\approx 8 \text{H}_2\text{O}$) zwischen 25 und 70 °C abgegeben wird. In der Differential-Thermoanalyse tritt ein Peak bei 30 °C auf. So erklärt sich auch die Diskrepanz zwischen dem röntgenographisch gefundenen Wassergehalt und dem Ergebnis der Elementaranalyse, das eher für ein Tetrahydrat spricht (vgl. Experimentelles).

Die Parameter für die Stickstoff- und Kohlenstoffatome der Kationen konvergieren zwar bei der Verfeinerung, die gefundenen Winkel und Abstände sind aber recht unbefriedigend. Abb. 3 zeigt den Inhalt einer Elementarzelle. Die Polyanionen sind der Übersichtlichkeit halber nur als große Kugeln dargestellt.

Abb. 3. Stereo-Darstellung des Inhalts einer Elementarzelle des $\text{Na}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_4\text{HPW}_{11}\text{O}_{39} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Die Kontakte Na^+ -Kristallwasser sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet.

Schwingungsspektren

Die augenfälligsten Unterschiede in den Spektren des α -PW₁₂- und des α -PW₁₁-Typs** wurden bereits in der Literatur genannt [10]: ein allgemeines Absinken der Valenzschwingungsfrequenzen beim

* Auf ein Einschmelzen des Kristalls in ein Markröhrchen wurde daher mit Rücksicht auf das ohnehin geringe Streuvermögen verzichtet.

** Die Abkürzungen PW₁₂ bzw. PW₁₁ werden für die Anionen $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ bzw. $\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}^{6-}$ benutzt.

Abb. 4. IR-Spektrum des α - $\text{Na}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_4\text{HPW}_{11}\text{O}_{39} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (a) und des α - $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (b).

Übergang zum PW₁₁ sowie eine Aufspaltung der IR-aktiven asymmetrischen P-O-Valenzschwingung. In Abb. 4 sind die IR-, in Abb. 5 die Raman-spektren des α - $\text{Na}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_4\text{HPW}_{11}\text{O}_{39} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und des α - $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ [11] gegenübergestellt.

Die $\nu_{\text{as}}\text{-PO}_4$ (im PW₁₂ bei 1082 cm^{-1}) ist in 2 Banden aufgespalten (1083, 1042 cm^{-1}). Die Erniedrigung der tetraedrischen Symmetrie durch die Defektstelle ist in den Spektren viel deutlicher erkennbar als aus den röntgenographischen Daten, obwohl auch dort Abstandsunterschiede auftreten, die außerhalb der Standardabweichung von 0,03 Å liegen. Die Abstände P-O 125, P-O 44'7 und P-O 33'6 betragen 1,53, 1,60 und 1,59 Å. Auffallend ist ferner der Unterschied bei den Schwingungsbanden endständiger Sauerstoffatome. PW₁₂ zeigt eine scharfe und sehr intensive Ramanlinie bei 1005 cm^{-1} und zwei schwache bei 993 und 987 cm^{-1} . Im PW₁₁ liegt die höchste W-O-Schwingungsbande bei 978 cm^{-1} ,

Abb. 5. Raman-Spektrum des α - $\text{Na}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{HPW}_{11}\text{O}_{39} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (a) und des α - $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (b).

eine zweite bei 963 cm^{-1} . Das gleiche Bild zeigt sich in den IR-Spektren: im PW_{12} eine Bande bei 979 cm^{-1} mit einer Schulter bei 990 cm^{-1} , im PW_{11} nur eine verbreiterte Bande um 951 cm^{-1} . Da die Abstände $\text{W}-\text{O}_t$ in beiden Anionen keine signifikanten Unterschiede aufweisen, muß wohl angenommen werden, daß es beim PW_{11} zu einer Kopplung zwischen den Schwingungen einzelner endständiger und *cis*-ständiger terminaler Sauerstoffatome kommt. Die beiden Anionen gemeinsame Ramanlinie um 920 cm^{-1} dürfte der $\nu_8\text{-PO}_4$ zugeordnet werden. Besonders drastische Unterschiede zeigen sich im Bereich der Schwingungen verbrückender Sauerstoffatome. Den zwei starken IR-Banden im PW_{12} (900 und 818 cm^{-1}) steht im PW_{11} eine Vielzahl von Banden im Bereich 700 bis 900 cm^{-1} gegenüber. Das Ramanspektrum zeigt ganz charakteristische starke Linien bei 895 , 858 , 800 und 755

($757/753$) cm^{-1} , während im Spektrum des PW_{12} hier nur relativ schwache Linien auftreten. Gegenüber diesen Merkmalen, die eine klare Unterscheidung des PW_{12} - und des PW_{11} -Typs ermöglichen, sind die kleineren, aus den Abb. 4 und 5 ablesbaren Differenzen im Deformationsschwingungsbereich zu vernachlässigen. Sie sollen diskutiert werden, sobald Strukturuntersuchungen an Verbindungen vom β - PW_{11} -Typ abgeschlossen sind.

Experimentelles

Dinatrium-tetrakis-tetramethylammonium-undekawolframato-phosphat-hydrat

Gef.

W65,42 P1,05 Na1,58 C6,20 N1,80 H1,89,

Ber. für $n=4$

W65,39 P1,00 Na1,49 C6,21 N1,81 H1,86,

Ber. für $n = 7$

W64,26 P0,98 Na1,46 C6,11 N1,78 H2,02.

Die Verbindung wurde als Nebenprodukt bei der Darstellung des bisher in der Literatur noch nicht beschriebenen $\text{Na}_6\text{P}_2\text{W}_5\text{O}_{23} \cdot 20 \text{H}_2\text{O}^*$ erhalten. 20 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ werden zusammen mit 7,2 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ in 28 ml heißem Wasser gelöst. Dann wird Eisessig zugetropft. Nach etwa 3 ml fällt ein Niederschlag, der in der Hitze unter Zugabe von möglichst wenig Wasser aufgelöst werden muß. Insgesamt müssen 9,4 ml Eisessig zugegeben werden, wobei sich ein pH-Wert von 6 einstellt und die Lösung ein Volumen von ca. 100 ml hat. Der auf 40 °C abgekühlten Lösung werden 200 ml Aceton zugefügt. Es entsteht eine viskose Lösung mit einer Ölschicht, die abgetrennt wird. Bei offenem Stehen bildet sich am Flüssigkeitsrand eine feine Kristallhaut, bei deren Eintragen in die Lösung es zu einer spontanen Kristallisation von $\text{Na}_6\text{P}_2\text{W}_5\text{O}_{23} \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ kommt (der Vorgang muß evtl. wiederholt werden).

Nach Abfiltrieren des dicken Kristallbreies werden der Mutterlauge 20 ml einer 0,1 M wäßrigen Lösung von Tetramethylammoniumbromid zuge-

* Diese Verbindung wird nach Abschluß der bereits in Angriff genommenen Strukturuntersuchung näher beschrieben werden.

setzt. Nach längerem Stehen wird vorsichtig Ethanol bis zur ersten Trübung zugesetzt. Bereits der nächste Tropfen bewirkt dann die Fällung feinsten verfilzter Nadeln des Undekawolframato-phosphats. (Vorsicht: Ölbildung bei zu schneller Zugabe.) Wenige Nadeln werden als Impfkristalle zurückbehalten. Die Substanz wird dann bei 60 °C in möglichst wenig Wasser gelöst, mit Kristallnadeln geimpft und langsam auf dem Wasserbad auf 20 °C abgekühlt. Die so erhaltenen größeren Kristalle werden mit Eiswasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

Analytisches

Die Mikroanalyse wurde von der Firma Alfred Bernhardt, 5251 Elbach, durchgeführt. Raman-spektren wurden mit dem Gerät Cary 82, IR-Spektren mit den Beckman-Geräten IR 4240 und IR 11 aufgenommen. Die Wasserabgabe wurde mit einer Mettler-Thermowaage untersucht.

Herrn Dr. Wolfgang Dreißig, Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin, danken wir sehr herzlich für die Messungen am Vierkreisdiffraktometer. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

-
- [1] J. Fuchs, A. Thiele und R. Palm, *Z. Naturforsch.* **36**, 161 (1981).
 - [2] K. Y. Matsumoto und Y. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49**, 156 (1976).
 - [3] A. Tézé und G. Hervé, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **39**, 2151 (1977).
 - [4] J. F. Keggin, *Proc. Roy. Soc. Ser. A* **114**, 75 (1934).
 - [5] R. Allmann und H. d'Amour, *Z. Kristallogr.* **141**, 161 (1975).
 - [6] ORTEP, Unterprogramm im X-Ray-System, Version of 1976, Editor J. M. Steward, Technical Report of the Computer Science Center, University of Maryland.
 - [7] D. E. Katsoulis, A. N. Lambrianidou und M. T. Pope, *Inorg. Chim. Acta* **46** (B 1), L55 (1980).
 - [8] M. T. Pope, C. O. Quicksall, W. Kwak, L. M. Rajkovic, J. K. Stalick, K. M. Barkigia und T. F. Scully, *J. Less Common Met.* **54**, 129 (1977).
 - [9] F. Zonnevillle und M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 2731 (1979).
 - [10] C. Rocchiccioli-Deltcheff und R. Thouvenot, *J. Chem. Res. (S)* **1977**, 46.
 - [11] J. Fuchs, A. Thiele und R. Palm, *Angew. Chem.*, im Druck.