Ein Heteropolyanion als Einschlußverbindung

A Heteropolyanion with Clathrate Character

Joachim Fuchs, Axel Thiele und Rosemarie Palm*

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

Z. Naturforsch. **37b**, 1418–1421 (1982); eingegangen am 6. August 1982

Dodecatungstophosphate, X-ray, Clathrate, New Isomer

Tetrabutylammoniumdodecatungstophosphate, $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ exists in two different forms. The anion of the first one represents the regular "Keggin-Structure" (α -type) with T_d -Symmetry. The second isomer, crystallizing in the triclinic space group $P\bar{1}$ with lattice parameters $a = 13.897 \text{ \AA}$, $b = 15.410 \text{ \AA}$, $c = 19.535 \text{ \AA}$, $\alpha = 95.11^\circ$, $\beta = 92.88^\circ$, $\gamma = 90.46^\circ$ contains a neutral $\text{W}_{12}\text{O}_{36}$ moiety with centrosymmetric tungsten and oxygen positions built from tetragonal-pyramidal WO_5 units. In the central cavity a disordered PO_4^{3-} anion is enclosed. For the new isomer the term γ -type is proposed.

Einleitung

Von den zahlreichen Heteropolyanionen der Zusammensetzung $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{z-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{P}, \text{Si}, \text{B}$ usw.) besitzt der überwiegende Teil die sog. Keggin-Struktur (α -Typ) [1–4]: Vier aus MO_6 -Oktaedern aufgebaute M_3O_{13} -Gruppen, die untereinander über gemeinsame Ecken verknüpft sind, umgeben tetraedrisch das Heteroatom X. Bekannt ist ferner ein isomerer β -Typ, in dem eine der M_3O_{13} -Gruppen um 60° gedreht ist [5–7]. Bei der Strukturuntersuchung eines Tetrabutylammonium- α -dodekawolframato-phosphats wurde jetzt ein weiteres isomeres Anion mit zentrosymmetrischen Wolframpositionen entdeckt, für das wir die Bezeichnung γ -Typ vorschlagen.

Ein Tetrabutylammonium- α -dodekawolframato-phosphat (I), $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, ist leicht aus einer wäßrigen Lösung käuflicher Phosphorwolframsäure durch Fällung mit Tetrabutylammoniumbromid erhältlich. Nach Umkristallisieren aus Aceton fällt es in teilweise sehr großen, säulenförmigen Kristallen an, die sich allerdings als nicht sehr geeignet für eine Strukturuntersuchung erwiesen. Die Verbindung (I) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/c$ mit den Zellparametern: $a = 14.86(1) \text{ \AA}$, $b = 25.08(1) \text{ \AA}$, $c = 22.91(1) \text{ \AA}$, $\beta = 93.37(8)^\circ$; $V = 8526.3 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$.

Durch eine Sekundärreaktion (s. Experimentelles) wurde eine Verbindung (II) gleicher Zusammensetzung, aber von anderem Kristallhabitus (kleine sechseckige Blättchen) erhalten. Die Ramanspek-

tren der Verbindungen (I) und (II) sind im Bereich zwischen 200 und 1000 cm^{-1} nahezu identisch. Bei niedrigen Wellenzahlen (Valenzschwingungen mehrbindiger Sauerstoffatome, Deformationsschwingungen) und zwischen 1000 und 1100 cm^{-1} (Schwingungen der PO_4 -Gruppierung) treten allerdings Unterschiede auf, die uns zu einer röntgenographischen Untersuchung veranlaßten.

Strukturuntersuchung des Tetrabutylammonium- γ -dodekawolframato-phosphats

Die Verbindung kristallisiert triklin mit den Zellparametern $a = 15,410(9) \text{ \AA}$, $b = 19,535(7) \text{ \AA}$, $c = 13,987(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 87,12(3)^\circ$, $\beta = 90,46(4)^\circ$, $\gamma = 84,89(4)^\circ$; $V = 4161,2 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$.

An einem Syntex-Vierkreisdiffraktometer P I wurden mit Mo-K_α -Strahlung (Graphitmonochromator) die Intensitäten von 5493 kristallographisch unabhängigen Reflexen im Bereich $2^\circ < 2\theta < 36,8^\circ$ gemessen, von denen 4385 mit $I_0 > 2\sigma(I)$ als beobachtet eingestuft wurden.

Zahlreiche Lösungsversuche mit direkten Methoden (Multan) in den Raumgruppen $\text{P}\bar{1}$ und $\text{P}1$ führten zu keinem sinnvollen Ergebnis. Auch die Lösung mit Patterson-Methoden bereitete erhebliche Schwierigkeiten, da wegen des zu erwartenden zentralen PO_4 -Tetraeders zunächst davon ausgegangen wurde, daß ein Symmetriezentrum nur zwischen den beiden in der Zelle vorhandenen Poly-

* Die durch die Transformationsmatrix

	0	0	—1
—1	0	0	
0	1	0	

erhaltene reduzierte Zelle hat die Gitterkonstanten $a = 13,897 \text{ \AA}$, $b = 15,410 \text{ \AA}$, $c = 19,535 \text{ \AA}$, $\alpha = 95,11^\circ$, $\beta = 92,88^\circ$, $\gamma = 90,46^\circ$.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Fuchs.
0340–5087/82/1100–1418/\$ 01.00/0

anionen liegen könnte. Erst Lösungsversuche in der Raumgruppe $P1$ anhand von aus der Patterson-Synthese entnommenen Modellen führten zum Erfolg. Nachträglich wurde dann erkannt, daß die Wolframatome innerhalb der beiden um 0, 0, 0 und $1/2, 1/2, 1/2$ gruppierten Polyanionen zentrosymmetrisch angeordnet sind. Die Lagen der Sauerstoffatome wurden Differenz-Fourier-Synthesen entnommen. Auf eine Bestimmung der Kationenpositionen mußte wegen des eingeschränkten Datensatzes verzichtet werden. Der abschließende R -Wert nach der Verfeinerung betrug 11,6% (W mit anisotropen, O mit isotropen Temperaturfaktoren).

Die beiden in der Elementarzelle vorhandenen Polyanionen sind unterschiedlich orientiert. Jedes Anion besteht aus einem neutralen, aus WO_5 -Einheiten (tetragonale Pyramiden) aufgebauten $W_{12}O_{36}$, in dessen Hohlraum ein PO_4^{3-} eingeschlossen ist. Die Sauerstoffatome des PO_4^{3-} sind zwar fehlgeordnet, aber sie werden in zwei äquivalenten Tetraederpositionen gefunden, die statistisch besetzt sind. Die 8 halbbesetzten Positionen bilden die Ecken eines Würfels. Obwohl sie bestimmte, durch die Symmetrie des Hohlraums (s.u.) begünstigte Lagen einnehmen, muß das Anion als Clathrat betrachtet werden; denn die Einbeziehung des Phosphatsauerstoffs in die Koordinationssphäre der Wolframatome würde zwangsläufig zu einer Aufhebung der Zentrosymmetrie dieser Atome führen, weil sich dann wie im α -Typ jeweils ecken- und kantenverknüpfte Oktaedergruppen gegenüberstehen müßten. Abb. 1 zeigt das $W_{12}O_{40}$ -Gerüst des α -Typs und das $W_{12}O_{36}$ -Gerüst des γ -Typs.

Der Unterschied zwischen den Isomeren wird am deutlichsten bei alleiniger Betrachtung der Wolframpositionen. Die Wolframatome besetzen zwar in beiden Anionen die Ecken eines Kuboktaeders,

das aber im Falle des α -Typs tetraedrisch verzerrt ist (Abb. 2a).

Abb. 2. Schematische Darstellung der Wolframpositionen im α -Typ (a) und im γ -Typ (b).

Hier betragen die Wolfram-Wolfram-Abstände innerhalb kantenverbrückter Oktaeder (klein gepunktete Dreiecke) im Mittel 3,40 Å, innerhalb eckenverknüpfter (groß gepunktete Dreiecke) 3,69 Å. Im γ -Typ (Abb. 2b) schwanken sie um 3,56 Å, der Hohlraum hat nahezu die Symmetrie eines Würfels. Jedes Wolframatom ist im γ -Typ an ein terminales (O_t) und vier verbrückende Sauerstoffatome (O_b) gebunden. Die gemittelten Abstände $W-O_t$ von 1,66 Å und $W-O_b$ von 1,91 Å unterscheiden sich nicht von analogen Abständen im α -Typ. Dies erklärt die Ähnlichkeit der Spektren im Bereich der Schwingungen dieser Sauerstoffatome. Der mittlere Abstand P-W ist mit 3,56 Å etwas kürzer als im α -Typ. Tab. I zeigt die fraktionellen Koordinaten der Atome, Abb. 3 die Anordnung der Anionen in der Elementarzelle.

Abb. 1. $W_{12}O_{40}$ -Gerüst des α - $PW_{12}O_{40}^{3-}$ (a) und $W_{12}O_{36}$ -Gerüst des γ - $PW_{12}O_{40}^{3-}$ (b).

Abb. 3. Anordnung der Polyanionen des γ - $[N(C_4H_9)_4]_3PW_{12}O_{40}$ in der Elementarzelle.

Tab. I. Fraktionelle Koordinaten der Atome im γ -PW₁₂O₄₀³⁻.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
W 1	.1659(3)	— .1321(2)	— .0676(3)
W 2	.1808(3)	.0372(2)	— .1431(3)
W 3	— .0293(3)	.0362(2)	— .2458(3)
W 4	.2098(3)	.0009(2)	.1035(4)
W 5	.0147(3)	.1700(2)	— .0742(3)
W 6	.0444(3)	.1337(5)	.1704(3)
W 1'	.6330(3)	.5306(2)	.7030(2)
W 2'	.5328(3)	.3735(2)	.6744(3)
W 3'	.4265(3)	.6254(2)	.6832(2)
W 4'	.6737(3)	.5313(2)	.3416(2)
W 5'	.7070(3)	.4061(2)	.5185(3)
W 6'	.6017(3)	.6562(2)	.5266(3)
O 1	.249(5)	— .190(4)	— .112(5)
O 2	.270(5)	.055(4)	— .182(6)
O 3	— .041(5)	.052(4)	— .361(6)
O 4	.306(4)	.005(3)	.136(4)
O 5	.037(4)	.249(4)	— .117(5)
O 6	.074(4)	.194(3)	.248(4)
O 1'	.699(5)	.546(4)	.777(5)
O 2'	.546(4)	.315(3)	.755(4)
O 3'	.394(4)	.682(3)	.770(4)
O 4'	.754(4)	.543(3)	.276(4)
O 5'	.807(4)	.382(4)	.531(5)
O 6'	.653(3)	.724(3)	.542(3)
O 12	.182(5)	— .066(4)	— .143(5)
O 14	.207(4)	— .089(4)	.032(5)
O 15	.097(4)	— .174(3)	.029(4)
O 16	.071(3)	— .141(3)	.155(4)
O 23	.084(3)	.033(3)	— .227(3)
O 24	.225(4)	.044(3)	— .042(4)
O 25	.130(4)	.139(4)	— .092(5)
O 34	— .145(4)	.032(3)	— .216(5)
O 35	— .019(4)	.123(3)	— .179(5)
O 36	— .030(6)	— .074(5)	— .245(6)
O 46	.167(7)	.111(6)	.183(7)
O 56	.054(4)	.177(3)	.047(4)
O 12'	.580(4)	.452(3)	.719(4)
O 13'	.524(3)	.583(3)	.736(4)
O 15'	.711(5)	.472(4)	.615(5)
O 16'	.658(4)	.604(3)	.629(4)
O 24'	.422(4)	.417(3)	.709(4)
O 25'	.630(4)	.362(3)	.588(5)
O 26'	.476(4)	.331(3)	.576(4)
O 34'	.367(3)	.554(3)	.707(4)
O 35'	.345(4)	.637(3)	.583(4)
O 36'	.502(4)	.669(3)	.611(4)
O 45'	.732(3)	.474(3)	.436(4)
O 46'	.670(4)	.603(3)	.436(4)
P	.000	.000	.000
O a	.061(6)	.032(5)	.074(6)
O b	.070(5)	.043(4)	— .034(6)
O c	.055(6)	— .042(5)	— .075(7)
O d	.046(6)	— .059(5)	.064(6)
P'	.500	.500	.500
O a'	.578(5)	.470(4)	.443(6)
O b'	.519(6)	.557(6)	.570(5)
O c'	.567(5)	.465(4)	.563(6)
O d'	.549(6)	.553(5)	.444(6)

Die Positionen der letzten 10 Atome sind halb besetzt.

Der deutlichste Unterschied in den Ramanspektren der beiden Isomeren besteht darin, daß die wenn auch schwache, so doch deutlich erkennbare Schwingung $\nu_{\text{as}}\text{P-O}$ beim α -Typ aufgespalten ist (1056 und 1033 cm^{-1}), während beim γ -Typ nur eine Linie auftritt (1058 cm^{-1}).

Das Anion des γ -Typs hat in seinem Aufbau viel Ähnlichkeit mit dem Anion des $\text{K}_{12}\text{V}_{18}\text{O}_{42} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ [8]. Bemerkenswert ist, daß der zentrosymmetrische Typ mit einem Heteroatom auftritt, das selbst eine tetraedrische Koordination anstrebt.

Bekannt ist der umgekehrte Fall, daß Heteroatomen durch das W-O-Gerüst des α -Typs eine tetraedrische Koordination aufgezwungen wird. So besitzen die Heteropolyionen $\text{CuW}_{12}\text{O}_{40}^{7-}$ und $\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}^{5-}$ [9] die α -Struktur, obwohl beim Cu(I) und Co(III) eine tetraedrische Koordination völlig ungewöhnlich ist.

Experimentelles

Tetrabutylammonium-dodekawolframatophosphat, [N(C₄H₉)₄]₃PW₁₂O₄₀

I α -Form 2,88 g H₃PW₁₂O₄₀ · aq (Merck) werden in 20 ml Wasser gelöst. Bei 40–50 °C werden tropfenweise 40 ml einer 0,1 M Lösung von Tetrabutylammoniumbromid zugefügt. Der Niederschlag wird nach mehrmaligem Waschen (Zentrifuge) in 33 ml Aceton bei ~30 °C gelöst. Die Substanz kristallisiert beim Kühlen nach wenigen Stunden.

II γ -Form 10 g Na₂WO₄ · 2 H₂O und 3,6 g Na₂HPO₄ · 12 H₂O werden in der Wärme in 14 ml H₂O gelöst und nach Abkühlen tropfenweise unter schnellem Rühren mit 2,7 ml Eisessig versetzt (pH 7–7,5). Von einem evtl. auftretenden geringfügigem Niederschlag wird abfiltriert. Mit einer Lösung von 8 g Tetrabutylammoniumbromid in 100 ml Wasser wird tropfenweise gefällt. Nach zweitägigem Stehen wird der mit H₂O gewaschene Niederschlag über P₂O₅ getrocknet. Die Substanz ist das Undekawolframatophosphat [N(C₄H₉)₄]₄H₃PW₁₁O₃₉.

Aus Methylisobutylketon, aus Aceton und Acetonitril läßt sich die Verbindung unzersetzt umkristallisieren, dagegen entsteht in Gegenwart von Ethanol das γ -Dodekawolframatophosphat. Zur Kristallisation des letzteren werden 0,5 g [N(C₄H₉)₄]₄H₃PW₁₁O₃₉ in 25 ml Ethanol aufgeschlämmt und im Laufe eines Tages portionsweise mit 65 ml Aceton versetzt, wobei sich die Substanz löst. Nach langem Stehen (Wochen) kristallisiert das γ -Dodekawolframatophosphat, wobei daneben geringe Mengen blauer Kristalle von reduziertem Undekawolframatophosphat anfallen.

Für die Intensitätsmessungen am Einkristalldiffraktometer danken wir sehr herzlich Herrn Dr. Joachim Pickhardt, Institut für Anorganische und

Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

-
- [1] J. F. Keggin, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **144**, 75/100 (1933).
[2] A. J. Bradley and J. V. Illingworth, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **157**, 113/131 (1936).
[3] R. Allmann und H. d'Amour, *Z. Kristallogr.* **141**, 161/173 (1975).
[4] G. M. Brown, M. R. Noe-Spirlet, W. R. Busing und H. A. Levy, *Acta Crystallogr. B* **33**, 1038/1046 (1977).
[5] K. Y. Matsumoto, A. Kobayaski und Y. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48**, 3146/3151 (1975).
[6] F. Robert, A. Tézé, G. Hervé und Y. Jannin, *Acta Crystallogr. B* **36**, 11/15 (1980).
[7] J. Fuchs, A. Thiele und R. Palm, *Z. Naturforsch.* **36b**, 161/171 (1981).
[8] G. K. Johnson und E. O. Schlemper, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3645/6 (1978).
[9] T. R. R. Weakley, *Struct. Bonding* **18**, 137 ff. (1974).