

H(2), O(1)–H(2)···N(3) has a relatively small O–H···N angle but otherwise appears normal. The alternative for H(2), O(1)–H(2)···O(6) has a poor O–H···O angle and also the H···O distance is very close to the value for a van der Waals contact. The third hydrogen H(3) bonded to C(3) of the ring has a relatively short C–H···O contact, very suggestive of a hydrogen bond. The angles involving H(3) are all very reasonable for a hydrogen bond and the H(3)···O(4) distance of 2.42 Å is less than that expected for a van der Waals contact. A similar C–H···O hydrogen contact was found in potassium picrate.\* Although the existence of C–H···O hydrogen bonds has been questioned by Donohue (1968), the present study (together with the potassium picrate example) suggests that C–H···O hydrogen bonds may indeed exist in special cases.

We wish to thank the Defence Research Board of Canada and the National Research Council for financial support of this research at the University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada. One of us (GJP) wishes to thank the U.S. Naval Weapons Center, Chi-

\* H. Cady first pointed out to one of us (GJP) that a possible C–H···O hydrogen bond existed in our unpublished refinement of potassium picrate.

*Acta Cryst.* (1971). B27, 1393

## Die Struktur des Ammoniumparawolframates $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

VON RUDOLF ALLMANN

*Mineralogisches Institut der Universität Marburg, 355 Marburg/Lahn, Deutschland*

(Eingegangen am 17. Juli 1970)

Ammonium paratungstate,  $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  crystallizes in space group *Pbca*:  $a = 19.07$ ,  $b = 24.42$ ,  $c = 10.915$  Å,  $Z = 4$ ,  $D_m = 4.13$ ,  $D_x = 4.23$  g.cm<sup>-3</sup>. The W atoms were located by a Patterson map, and the lighter atoms by a  $\Delta F$ -map. Using 3002 visually estimated reflexions, including 609 unobserved ones, the structure was refined to  $R = 8.5\%$  (8.1% for observed reflexions only; isotropic temperature factors). The positional uncertainties are:  $\sigma(\text{W}) = 0.002$ ,  $\sigma(\text{O}) = 0.03$ ,  $\sigma(\text{H}_2\text{O}, \text{NH}_4^+) = 0.05$  Å. The paratungstate ion  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$  (not  $[\text{H}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{46}]^{10-}$  as earlier formulated) consists of 4 corner-sharing groups, each containing 3 edge-sharing  $\text{WO}_6$  octahedra. The oxygen atoms of the anion are hexagonal close packed (average O–O 2.78 Å, 2.49–2.97 Å). Six octahedra have one unshared oxygen and the other six have two unshared oxygen atoms. The W atoms are shifted into the direction of these unshared oxygen atoms away from the centres of the octahedra by 0.33–0.37 Å. W–W (edge-sharing) = 3.34, W–W (corner-sharing) = 3.75 Å, W–O = 1.70–2.32 Å, average 1.96 Å. By estimation of the W–O bond strengths, the non-acid protons were located in the inside of the isopolyanion in accordance with the results of some recent H nuclear magnetic resonance broad-line spectra. The anion has pseudo-symmetry  $2/m$ , which is also obeyed in part by the  $\text{NH}_4^+$  environment. *Via* ammonium ions each complex  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$  is connected to 10 other complexes. All N–N distances are greater than 3.6 Å. A probable network of hydrogen bonds is suggested. The shortest possible H-bonds are: OH···O = 2.64 Å and NH···O = 2.69 Å.

### Einleitung

Die erste röntgenographische Strukturuntersuchung eines Parawolframates erfolgte 1952 (Lindqvist) am

na Lake, California for the use of the diffractometer and Dr R. A. Henry of that center for the example.

### References

- BAILEY, A. S. & PROUT, C. K. (1965). *J. Chem. Soc.* p. 4867.  
 CARTER, O. L., MCPHAIL, A. T. & SIM, G. A. (1966). *J. Chem. Soc. (A)*, p. 822.  
 DESTRO, R., GRAMACCIOLI, C. M. & SIMONETTA, M. (1968). *Acta Cryst.* B24, 1369.  
 DONOHUE, J. (1968) in *Structural Chemistry and Molecular Biology*, p. 443. Ed. A RICH & N. DAVIDSON. San Francisco: W. H. Freeman and Company.  
 HOLDEN, J. R. (1967). *Acta Cryst.* 22, 545.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, p. 202, Birmingham: Kynoch Press.  
 MAARTMANN-MOE, K. (1969). *Acta Cryst.* B25, 1452.  
 MESSMER, G. G. & PALENIK, G. J. (1971). *Acta Cryst.* B27, 314.  
 PALENIK, G. J., DONOHUE, J. & TRUEBLOOD, K. N. (1969). *Acta Cryst.* B24, 1139.  
 SUTTON, L. E. (1965). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. Supplement. Special Publication No. 18. London: The Chemical Society.  
 TROTTER, J. & WILLISTON, C. S. (1966). *Acta Cryst.* 21, 285.  
 TRUEBLOOD, K. N., GOLDISH, E. & DONOHUE, J. (1961). *Acta Cryst.* 14, 1009.

$5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$  mit Hilfe einer Pattersonsynthese. Aus dieser konnten die Lagen der Wolframatomte des Isopolyanions eindeutig ermittelt werden. Die Lage der Sauerstoffatome wurde aber nur aus der

Lage der gefundenen W-O-Vektoren postuliert ( $W-O = 1,8-2,3 \text{ \AA}$ ), wobei übersehen wurde, dass sich die Anordnung dieser W-O-Vektoren mit zwei verschiedenen hexagonal dichtesten Sauerstoffpackungen vereinbaren lässt: die Abfolge der vier dichtgepackten Sauerstoffschichten kann nämlich *BCBC* oder *CBCB* sein, wenn sich die W-Atome in den dazwischenliegenden oktaedrischen *A*-Lagen befinden. Diese beiden Möglichkeiten führen zu verschiedenen Formeln für das Gerüst des Isopolyanions:  $[W_{12}O_{46}]$  bzw.  $[W_{12}O_{42}]$  (Lipscomb, 1965).

Lindqvist postulierte für das Parawolframat-Ion die sicherlich falsche Formel  $[W_{12}O_{46}]$  bzw.  $[H_{10}W_{12}O_{46}]^{10-}$ , die im Laufe der folgenden Jahre in vielen Lehrbüchern und wissenschaftlichen Arbeiten Eingang fand. Lipscomb (1965) wies dann darauf hin, dass ein solches Isopolyanion vollkommen aus der Reihe fallen würde, indem z. B. einige der  $WO_6$ -Oktaeder mehr als 2 isolierte Ecken haben müssten.

Wie spätere Untersuchungen am Ammoniumparawolframat  $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 11H_2O$  zeigten (Weiss, 1968, 1969), ist die Anordnung der Wolframatome im Parawolframat von Lindqvist (1952) zwar richtig bestimmt worden, aber von den beiden Möglichkeiten für die Sauerstofflagen,  $[W_{12}O_{46}]$  oder  $[W_{12}O_{42}]$ , wurde im Gegensatz zu der von Lindqvist (1952) postulierten Formel und in Übereinstimmung mit Lipscomb's (1965) Überlegungen die letztere gefunden. Die Lagen der  $[NH_4]^+$ -Ionen und der  $H_2O$ -Moleküle konnte dagegen von Weiss (1969) noch nicht bestimmt werden.

Da das Gerüst des Parawolframats  $[W_{12}O_{42}]$  nur 10 Ladungen kompensiert, muss es noch zwei nicht-saure Protonen enthalten:  $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$ . Um die Lagen der  $NH_4^+$ -Ionen und  $H_2O$ -Moleküle zu bestimmen und um eventuell Auskunft über die Lagen der nicht-sauren Protonen zu erhalten, wurden die Rechnungen am Ammoniumparawolframat von mir nach dem Tode von Frl. Weiss fortgesetzt. Mittels

Tabelle 1. Ammoniumparawolframat  $(NH_4)_{10}[H_2W_{12}O_{42}] \cdot 10H_2O$  Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturfaktoren

$\sigma$  ist die über alle drei Richtungen gemittelte absolute Standardabweichung ( $\text{\AA} \times 10^{-3}$ ). Wegen der fehlenden Absorptionskorrektur sind alle *B*-Werte um  $\sim 2,27 \text{ \AA}^2$  zu klein. *Z* ist die Abweichung aus der Ebene  $-9,8973x + 3,6841y + 9,2402z = 0$  (= L, M-Ebene in Fig. 2 und 3;  $Z' = -Z$ ).

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$\sigma$	<i>B</i>	<i>Z</i>
W(1)	-0173,1	-0369,1	2424,4	2	-0,64 (5) $\text{\AA}^2$	2,26 $\text{\AA}$
W(2)	0387,5	0929,0	2463,5	2	-0,44 (5)	2,26
W(3)	-1123,5	0630,0	1049,6	2	-0,61 (5)	2,30
W(4)	-0144,6	-1636,2	0504,8	2	-0,45 (5)	-0,03
W(5)	1806,6	-0033,2	1874,1	2	-0,51 (5)	-0,03
W(6)	1313,5	1336,1	1892,1	2	-0,45 (5)	0,04
O(1)	-1014	0048	2302	26	-0,17 (50)	3,13
O(2)	0197	0302	3373	25	-0,11 (50)	3,04
O(3)	-0586	1106	2230	23	-0,77 (46)	3,06
O(4)	-0382	-0717	3769	26	0,33 (57)	3,57
O(5)	-1930	0927	1465	24	-0,03 (47)	3,58
O(6)	0640	1378	3561	23	-0,36 (46)	3,21
O(7)H	0020	0309	1042	23	-0,53 (46)	1,06
O(8)	-0440	-0827	1185	27	0,28 (59)	1,20
O(9)	0808	-0527	2210	22	-0,83 (46)	1,05
O(10)	1278	0624	1976	23	-0,60 (48)	0,83
O(11)	0506	1432	0963	27	0,51 (55)	0,96
O(12)	-0780	1146	-0114	25	-0,09 (46)	1,10
O(13)	-1316	0091	-0068	27	-0,20 (50)	1,25
O(14)	0384	-1604	2041	28	0,53 (66)	0,89
O(15)	2010	-0820	1529	23	-0,80 (45)	-0,85
O(16)	2012	-0088	3478	28	0,71 (51)	1,23
O(17)	2578	0174	1237	27	0,71 (53)	-1,29
O(18)	-0915	-1903	1142	27	0,19 (54)	1,20
O(19)	0317	-2241	-0027	26	0,00 (51)	-1,21
O(20)	1499	-1418	3585	28	0,40 (60)	1,31
O(21)	1771	-1891	1391	25	-0,20 (48)	-1,18
H <sub>2</sub> O(1)	1580	2167	1713	56	6,22 (129)	0,90
H <sub>2</sub> O(2)	-2710	-1482	-1287	32	1,38 (68)	0,86
H <sub>2</sub> O(3)	-1033	2965	-1535	48	4,53 (104)	0,74
H <sub>2</sub> O(4)	-1862	-2834	0743	45	4,08 (108)	1,39
H <sub>2</sub> O(5)	-1855	-1661	2832	55	5,77 (128)	3,77
N(1)	1058	-0524	5177	42	1,98 (85)	3,56
N(2)	-3160	0847	-0043	45	2,24 (89)	3,35
N(3)	-0413	-1906	4077	40	1,55 (96)	3,42
N(4)	-2009	-0910	0845	42	2,44 (92)	2,37
N(5)	-1612	2386	1141	53	3,21 (117)	3,55

einer Differenzen-Fouriersynthese konnten die fehlenden NH<sub>4</sub><sup>+</sup>- und H<sub>2</sub>O-Lagen gefunden werden (Allmann & Weiss, 1969). Aus NMR-Breitlinienspektren (Spicyn, Lunk, Čuvaev & Kolli, 1969) wurde vor kurzem ein H-H-Abstand der nicht-sauren Protonen von 2,22 ± 0,02 Å gefunden. Dieser Wert erlaubt es zusammen mit strukturellen Überlegungen, auch die Lage der nicht-sauren Protonen anzugeben.

**Experimentelles**

Die vorliegenden Untersuchungen stützen sich auf die Arbeiten von Frl. Weiss (1968, 1969). Bei der Durchsicht der visuellen Intensitätsschätzwerte (3223 von 4393 beobachteten Reflexen *hk0-hk8*, Cu K $\alpha$ -Strahlung), die für das Anion allein zu einen *R*-Wert von 16,9 % führten, ergaben sich Hinweise für eine systematische Unterschätzung der starken Reflexe sowie einige Fehlindezierungen höherer Reflexe, so dass alle

Tabelle 2. Strukturfaktoren des Ammoniumparawolframates, berechnet mit den Parametern aus Tabelle 1

1. Spalte: laufender Index *k*, 2. Spalte: |*F*<sub>0</sub>|, 3. Spalte: *F*<sub>c</sub> (Vorzeichen des Realteils).

1	1000	1000
2	1000	1000
3	1000	1000
4	1000	1000
5	1000	1000
6	1000	1000
7	1000	1000
8	1000	1000
9	1000	1000
10	1000	1000
11	1000	1000
12	1000	1000
13	1000	1000
14	1000	1000
15	1000	1000
16	1000	1000
17	1000	1000
18	1000	1000
19	1000	1000
20	1000	1000
21	1000	1000
22	1000	1000
23	1000	1000
24	1000	1000
25	1000	1000
26	1000	1000
27	1000	1000
28	1000	1000
29	1000	1000
30	1000	1000
31	1000	1000
32	1000	1000
33	1000	1000
34	1000	1000
35	1000	1000
36	1000	1000
37	1000	1000
38	1000	1000
39	1000	1000
40	1000	1000
41	1000	1000
42	1000	1000
43	1000	1000
44	1000	1000
45	1000	1000
46	1000	1000
47	1000	1000
48	1000	1000
49	1000	1000
50	1000	1000
51	1000	1000
52	1000	1000
53	1000	1000
54	1000	1000
55	1000	1000
56	1000	1000
57	1000	1000
58	1000	1000
59	1000	1000
60	1000	1000
61	1000	1000
62	1000	1000
63	1000	1000
64	1000	1000
65	1000	1000
66	1000	1000
67	1000	1000
68	1000	1000
69	1000	1000
70	1000	1000
71	1000	1000
72	1000	1000
73	1000	1000
74	1000	1000
75	1000	1000
76	1000	1000
77	1000	1000
78	1000	1000
79	1000	1000
80	1000	1000
81	1000	1000
82	1000	1000
83	1000	1000
84	1000	1000
85	1000	1000
86	1000	1000
87	1000	1000
88	1000	1000
89	1000	1000
90	1000	1000
91	1000	1000
92	1000	1000
93	1000	1000
94	1000	1000
95	1000	1000
96	1000	1000
97	1000	1000
98	1000	1000
99	1000	1000
100	1000	1000

Tabelle 2 (Fort.)

101	1000	1000
102	1000	1000
103	1000	1000
104	1000	1000
105	1000	1000
106	1000	1000
107	1000	1000
108	1000	1000
109	1000	1000
110	1000	1000
111	1000	1000
112	1000	1000
113	1000	1000
114	1000	1000
115	1000	1000
116	1000	1000
117	1000	1000
118	1000	1000
119	1000	1000
120	1000	1000
121	1000	1000
122	1000	1000
123	1000	1000
124	1000	1000
125	1000	1000
126	1000	1000
127	1000	1000
128	1000	1000
129	1000	1000
130	1000	1000
131	1000	1000
132	1000	1000
133	1000	1000
134	1000	1000
135	1000	1000
136	1000	1000
137	1000	1000
138	1000	1000
139	1000	1000
140	1000	1000
141	1000	1000
142	1000	1000
143	1000	1000
144	1000	1000
145	1000	1000
146	1000	1000
147	1000	1000
148	1000	1000
149	1000	1000
150	1000	1000
151	1000	1000
152	1000	1000
153	1000	1000
154	1000	1000
155	1000	1000
156	1000	1000
157	1000	1000
158	1000	1000
159	1000	1000
160	1000	1000
161	1000	1000
162	1000	1000
163	1000	1000
164	1000	1000
165	1000	1000
166	1000	1000
167	1000	1000
168	1000	1000
169	1000	1000
170	1000	1000
171	1000	1000
172	1000	1000
173	1000	1000
174	1000	1000
175	1000	1000
176	1000	1000
177	1000	1000
178	1000	1000
179	1000	1000
180	1000	1000
181	1000	1000
182	1000	1000
183	1000	1000
184	1000	1000
185	1000	1000
186	1000	1000
187	1000	1000
188	1000	1000
189	1000	1000
190	1000	1000
191	1000	1000
192	1000	1000
193	1000	1000
194	1000	1000
195	1000	1000
196	1000	1000
197	1000	1000
198	1000	1000
199	1000	1000
200	1000	1000

Intensitätsschätzungen noch einmal nachgeprüft und, wenn nötig, korrigiert wurden. Ausserdem wurden die fehlenden Basisreflexe 002, 004, 006 und 008 aus einer *0kl*-Weissenbergaufnahme sowie 117 *hk9*-Reflexe visuell nachgeschätzt. Danach wurde der Datensatz auf  $2\theta_{max} = 110^\circ$  ( $\sin \theta_{max}/\lambda = 0,53 \text{ \AA}^{-1}$ ) eingeschränkt, da ausserhalb dieses Bereichs mehr als die Hälfte der Reflexe unter der Beobachtungsgrenze liegt. Innerhalb des Bereichs liegen 2393 beobachtete und 609 unbeobachtete Reflexe (*h0l-h9l*).

Die folgenden Rechnungen wurden mit diesem 3002 Reflexen durchgeführt. Ausserdem wurden die früher von Hähnert (1964) übernommenen Gitterkonstanten nachgeprüft und korrigiert. Die kristallographischen Daten des Ammoniumparawolframates betragen danach:

$$\begin{aligned}
 a_0 &= 19,07 \pm 0,01 \text{ \AA} & \text{Raumgruppe } Pbcn & n_x = 1,782 \\
 b_0 &= 24,42 \pm 0,01 \text{ \AA} & D_m &= 4,13 \text{ g.cm}^{-3} & n_y &= 1,787 \\
 c_0 &= 10,915 \pm 0,005 \text{ \AA} & D_x &= 4,23 & n_z &= 1,792 \\
 & & & & & \text{(für } Z=4) \\
 V &= 5083 \text{ \AA}^3 & F_{000} &= 5744 & & \text{(nach Hähnert, 1964)} \\
 M &= 4 \cdot 3240,9 & \mu &= 509 \text{ cm}^{-1} & &
 \end{aligned}$$

Der verwendete Kristall war quadratisch-prismatisch parallel [001] und hatte ungefähr folgende Abmessungen:  $0,12 \times 0,12 \times 0,45 \text{ mm}^3$ . Eine Absorptionskorrektur der geschätzten Intensitäten unterblieb ( $\mu \cdot R \approx 3,1$ ). Durch die fehlende Absorptionskorrektur sind die Intensitäten der äusseren Reflexe ( $\theta_{\max} = 55^\circ$ ) gegenüber denen der inneren Reflexe stark angehoben. Diese Anhebung entspricht annähernd einer Erniedrigung der Temperaturfaktoren von  $\Delta B = 2,27 \text{ \AA}^2$ . Nach einer Absorptionskorrektur würden daher die  $B$ -Werte der Tabelle 1 um ungefähr diesen Betrag erhöht sein.

### Gang der Rechnung

Im Ammoniumparawolframat besitzen die Anionen  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$  ein Symmetriezentrum. Die asymmetrische Einheit enthält also  $6\text{W}^-$ ,  $21\text{O}^-$ ,  $5\text{NH}_4^+$ - und  $5\text{H}_2\text{O}$ -Lagen, von denen die  $6\text{W}^-$  und die  $21\text{O}^-$ -Lagen des Polyanions bereits bekannt waren (Weiss, 1969). Eine Differenzen-Fouriersynthese, bei der nur der  $F_c$ -Anteil der 6 unabhängigen W-Atome von den  $F_o$ -Werten abgezogen wurde, ergab neben der Bestätigung der bereits bekannten  $21\text{O}$ -Lagen mit Elektronendichtemaxima zwischen  $12$ – $19 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$  genau 10 weitere Maxima ( $6$ – $10 \text{ e} \cdot \text{\AA}^3$ ), die den noch unbekanntem fünf  $\text{H}_2\text{O}$ - und fünf  $\text{NH}_4^+$ -Lagen zugeordnet wurden. In einer normalen Fouriersynthese werden diese Maxima von den sehr viel stärkeren Abbruchmaxima der W-Atome verdeckt.

Die 10 neuen Maxima ergeben nach fallender, abgeschätzter Elektronenzahl geordnet die Reihenfolge:  $\text{H}_2\text{O}(3)$ ,  $\text{H}_2\text{O}(4)$ ,  $\text{H}_2\text{O}(2)$ ,  $\text{H}_2\text{O}(1)$ ,  $\text{N}(4)$ ,  $\text{N}(3)$ ,  $\text{N}(5)$ ,  $\text{H}_2\text{O}(5)$ ,  $\text{N}(1)$ ,  $\text{N}(2)$  (Bezeichnungen wie in Tabelle 1). Die ersten fünf wurden zunächst den  $\text{H}_2\text{O}$ -Lagen, die letzten fünf den  $\text{NH}_4^+$ -Lagen zugeordnet. Später wurden aus Abstandsüberlegungen noch  $\text{H}_2\text{O}(5)$  und  $\text{N}(4)$  vertauscht.

Bei der abschliessenden Parameterverfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate wurden die Atomformfaktoren für W, O und N nach Hanson,

Herman, Lea & Skillman (1964) benutzt. Bei den drei abschliessenden Zyklen wurde für die W-Atome ausserdem die anomale Dispersion berücksichtigt ( $\Delta f' = -5,83$ ,  $\Delta f'' = 5,07$ ; Cromer, 1965). Dadurch sanken die isotropen Temperaturfaktoren aller W-Atome um  $\Delta B = 0,19 \text{ \AA}^2$  und die Angleichungsfaktoren  $k$  stiegen um 10% an ( $F_o = k \cdot F_c$ ). Die übrigen Parameter sowie der  $R$ -Wert änderten sich durch die anomale Dispersionskorrektur nicht wesentlich.

Die 609 unbeobachteten Reflexe wurden wie folgt berücksichtigt:

Falls  $|F_c| < F_{\min} = 90$

(538 Fälle) wurde  $F_o - |F_c| = 0$  gesetzt,

falls  $|F_c| \geq F_{\min}$

(71 Fälle) wurde  $F_o - |F_c| = F_{\min}/2 - |F_c|$  gesetzt.

Damit gehen alle unbeobachteten Reflexe in die Matrix der Normalgleichungen ein, aber nur die unbeobachteten Reflexe mit  $|F_c| \geq F_{\min}$  tragen zum  $R$ -Wert bei (alle unbeobachteten  $F_o = 0$  gesetzt).

Folgendes Gewichtssystem wurde verwendet ( $\sigma = 1/\sqrt{w}$ ):

$$\sigma(F) = 0,08 \cdot F_o \text{ falls } F_o \geq 375$$

$$\sigma(F) = 30 \text{ falls } F_o < 375$$

$$\sigma(F) = F_{\min} = 90 \text{ für unbeobachtete Reflexe.}$$

Der endgültige  $R$ -Wert mit den Parametern von Tabelle 1 und den Strukturparametern von Tabelle 2 beträgt  $R = 8,1\%$  für die 2393 beobachteten Reflexe ( $8,5\%$  einschliesslich der unbeobachteten Reflexe,  $R_w = 9,9$  bzw.  $10,0\%$ ). Im letzten Verfeinerungszyklus waren alle Parameteränderungen kleiner als  $\frac{1}{2}\sigma$ .

Der grosse Einfluss der W-Atome – diese stellen 62% der Elektronen und 94% der Quadratsumme der Ordnungszahlen – zeigt sich darin, dass schon mit den 6 W-Lagen allein ein  $R$ -Wert von  $13,9\%$  erreicht wird ( $15,0\%$  für alle Reflexe). Werden ausserdem die 21 O-Lagen des Polyanions berücksichtigt, so sinkt  $R$  auf  $9,6\%$  ( $10,1\%$ ). Entsprechend sind die W-Lagen ungefähr 15 mal genauer als die Sauerstofflagen und

Tabelle 3. W–W-Abstände in  $\text{\AA}$  im Parawolframat  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$

Pseudosymmetrische Abstandspaare sind durch Klammern verbunden.

Der erste Wert gilt für das Ammoniumparawolframat und wurde aus den Koordinaten von Tabelle 1 berechnet ( $' = \text{Atom in } \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ ;  $\sigma(\text{W–W}) = 0,002 \text{ \AA}$ ), der zweite Wert (in Klammern) für das Natriumparawolframat (nach Lindquist, 1952).

(a) Über gemeinsame Oktaeder verknüpft

W(1)–W(2)	3,346	(3,3)
W(3)–W(2)	3,349	(3,3)
W(1)–W(3)	3,390	(3,3)
W(4)–W(6)	3,297	(3,3)
W(5)–W(6)	3,320	(3,3)
Mittelwert	3,340 $\pm$ 0,016	

(b) Über gemeinsame Oktaederecken verknüpft

W(1)–W(4)	3,737	(3,7)
W(3)–W(5')	3,742	(3,7)
W(1)–W(6)	3,721	(3,7)
W(3)–W(6')	3,749	(3,8)
W(1)–W(5)	3,910	(3,9)
W(3)–W(4')	3,842	(4,1)
W(2)–W(5)	3,641	(3,7)
W(2)–W(4')	3,701	(3,8)
Mittelwert	3,755 $\pm$ 0,030	

(c) Einige weitere W–W-Abstände

W(1)–W(3')	4,571	(4,6)
W(4)–W(5)	5,604	(5,7)
W(4)–W(5')	5,780	(5,8)
W(6)–W(6')	9,295	(9,1)

ungefähr 25 mal genauer als die H<sub>2</sub>O- und NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Lagen bestimmt. Nur bei neun schwachen Reflexen stimmt das Vorzeichen des Wolframteils nicht mit dem des Gesamtstrukturfaktors (Tabelle 2) überein. In Tabelle 2 ist bei F<sub>c</sub> das Vorzeichen des Realanteils angegeben. Der Imaginäranteil – bedingt durch die anomale Dispersionskorrektur – hat, von neun Ausnahmen bei den beobachteten Reflexen abgesehen, dasselbe Vorzeichen wie der Realanteil und beträgt nur ungefähr 10% des Realanteils. Die verwendeten Rechenprogramme wurden im wesentlichen von Herrn Dr W. Fischer, Marburg, in ALGOL für die TR4 des Rechenzentrums der Universität Marburg geschrieben. Dem Verfeinerungsprogramm (volle Matrix) lag dabei das FORTRAN-Programm *ORFLS* von Busing, Martin & Levy (1962) zugrunde.

**Diskussion der Ergebnisse**

*Das Isopolyanion* [H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>42</sub>]<sup>10-</sup>

Die idealisierte Form des gefundenen Polyanions ist in Fig. 1 dargestellt. Die Sauerstoffatome bilden darin eine hexagonal dichteste Kugelpackung. In vier dicht gepackten Schichten liegen 6, 15, 15 und 6 Sauerstoffatome mit einem mittleren O–O-Abstand von 2,78 Å. Die Wolframatom besetzen alle drei Oktaederlücken zwischen der ersten und zweiten (bzw. dritten und vierten) Sauerstoffschicht [Fig. 2(a)] und sechs von acht möglichen Oktaederlücken zwischen der zweiten und dritten Sauerstoffschicht [Fig. 2(b)]. Dadurch entstehen vier Gruppen von je drei kantenverknüpften Oktaedern, die über gemeinsame Ecken zusammenhängen. Das idealisierte Polyanion

[H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>42</sub>]<sup>10-</sup> besitzt die Symmetrie 2/m; im Kristall bleibt davon nur das Symmetriezentrum erhalten. Die gefundene Atomanordnung weicht aber nur wenig von der idealen Symmetrie 2/m ab (vgl. Abstände in Tabellen 3–5).

Die in Fig. 2 verwendeten Molekülachsen L, M, N wurden wie folgt gewählt: N=Normale der besten Ebene

$$-9,6841 x + 3,8973 y + 9,2402 z = 0$$

durch W(4), W(5), W(6), W(4'), W(5'), W(6'); L= Projektion des Vektors W(6')–W(6) in diese Ebene und M=N×L (Höhen über der besten Ebene in Tabelle 1).

Die Winkel zwischen dem (a, b, c)- und dem (L, M, N)-Achsensystem betragen:

	a	b	c
L	57,1°	134,7°	62,7°
M	48,0°	46,2°	74,3°
N	120,5°	80,8°	32,2°

Die Wolframatom sind 0,33–0,37 Å aus den Schwerpunkten der Oktaeder in Richtung auf die isolierten Ecken O(4), O(5), O(6) bzw. die isolierten Kanten O(16)–O(17), O(18)–O(19), O(20)–O(21) herausgerückt. Dadurch erhöht sich der mittlere W–W-Abstand für kantenverknüpfte Oktaeder von 2,78 Å im Idealfall (=O–O-Abstand) auf 3,34 Å. Der Abstand eckenverknüpfter Wolframatom beträgt im Mittel 3,76 Å und ist damit kürzer als bei einer idealen Packung (1/2.2,78 Å=3,94 Å; vgl. Tabelle 3). Zum Vergleich beträgt beim WO<sub>3</sub> mit nur eckenverknüpften Oktaedern der W–W-Abstand 3,71–3,89 Å (Mittel

Tabelle 4. W–O-Abstände in Å (1. Wert) und abgeschätzte Bindungsstärken (2. Wert) im Parawolframatom [H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>42</sub>]<sup>10-</sup>  
σ(W–O)=0,03 Å.

(Bindungsstärke =  $\left(\frac{1,917}{d(W-O)}\right)^5$ ). Pseudosymmetrische Abstandspaare stehen nebeneinander [W(1)–W(3), W(4)–W(5)] bzw. sind

		durch Klammern verbunden [bei W(2) und W(6)].			
W(1)–O(1)	1,90	1,04	W(3)–O(1)	1,98	0,86
–O(2)	2,06	0,68	–O(3)	2,01	0,80
–O(4)	1,74	1,62	–O(5)	1,76	1,54
–O(7)	2,27	0,43	–O(7)	2,32	0,39
–O(8)	1,83	1,27	–O(13)	1,83	1,27
–O(9)	1,92	0,99	–O(12)	1,91	1,01
Mittel	1,95	Σ 6,03	Mittel	1,97	Σ 5,87
W(2)–O(2)	1,86	1,16	W(6)–O(9)	2,21	0,49
–O(3)	1,92	0,99	–O(12')	2,33	0,38
–O(6)	1,71	1,77	–O(14)	1,89	1,07
–O(7)	2,28	0,42	–O(15)	1,90	1,04
–O(10)	1,93	0,97	–O(20)	1,80	1,37
–O(11)	2,06	0,70	–O(21)	1,74	1,62
Mittel	1,96	Σ 6,01	Mittel	1,98	Σ 5,97
W(4)–O(8)	2,18	0,52	W(5)–O(13')	2,19	0,51
–O(14)	1,96	0,89	–O(15)	2,00	0,81
–O(18)	1,75	1,58	–O(17)	1,70	1,82
–O(11')	1,81	1,33	–O(10)	1,90	1,04
–O(12')	2,17	0,54	–O(9)	2,28	0,42
–O(19)	1,82	1,28	–O(16)	1,80	1,37
Mittel	1,95	Σ 6,14	Mittel	1,98	Σ 5,97

3,79 Å) bei einem mittleren O-O-Abstand von 2,70 Å (2,59–2,80 Å; Werte berechnet nach Loopstra & Rietveld, 1969). Beim  $[W_6O_{19}]^{2-}$ -Ion (Henning & Hüllen, 1969) sind alle W-Atome kantenverknüpft: W-W = 3,22–3,34 Å ( $\bar{d} = 3,28$  Å). Beim Ammoniumparawolframat ist die Anordnung der W-Atome zueinander die gleiche, wie sie von Lindqvist (1952) beim Natriumparawolframat gefunden wurde.

Die W-O-Abstände (Tabelle 4) schwanken zwischen 1,70 und 2,32 Å ( $\sigma(W-O) = 0,03$  Å). Die kürzesten Abstände liegen zu den isolierten Oktaederecken O(4–6) und O(16–21) vor (Mittel 1,76 Å), die längsten zu den gleichzeitig an drei W-Atome gebundenen Sauerstoffatomen O(7), O(9) und O(12) (Mittel 2,18 Å). Die übrigen 9 unabhängigen Sauerstoffatome sind gleichzeitig an 2 W-Atome gebunden (Mittel 1,96 Å).

Wie zu erwarten sind die 5 gemeinsamen Oktaederkanten (\* in Tabelle 5) mit 2,49–2,61 Å (Mittel 2,54 Å) deutlich kürzer als die übrigen 62 Oktaederkanten (2,59–2,97 Å, Mittel 2,78 Å,  $\sigma(O-O) = 0,04$  Å). Ausserdem treten noch 8 weitere O-O-Kontakte in der 'dichtesten' Sauerstoffpackung auf, die nicht Kanten eines  $WO_6$ -Oktaeders sind. Insbesondere bilden die Atome O(7), O(7'), O(8) und O(13) ein Tetraeder ohne gemeinsame Kanten mit  $WO_6$ -Oktaedern. Die dazu zentrosymmetrisch gelegenen Atome bilden ein zweites solches Tetraeder. Wie weiter unten gezeigt wird, sitzen die nicht-sauren Protonen höchstwahrscheinlich in diesen beiden 'leeren' Tetraedern, und zwar an O(7) und O(7') gebunden wie in Fig. 2(b) angedeutet.

Ausserdem treten zwischen der zweiten und dritten Sauerstoffsicht noch zwei leere Oktaeder auf: O(7), O(8), O(9), O(7'), O(12'), O(13') und das dazu zentrosymmetrische. Im Parawolframat  $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$

haben diese Oktaeder gemeinsame Flächen mit den Oktaedern um W(1) und W(3). Deshalb ist es sehr unwahrscheinlich, dass diese Oktaeder von weiteren Kationen besetzt werden können. Dreht man aber die Dreiergruppe  $W_3O_{13}$ , die aus den Oktaedern um W(1), W(2) und W(3) gebildet wird, um die *N*-Achse um 60° (bzw. 180°), so haben die oben genannten leeren Oktaeder nur noch Kanten mit  $WO_6$ -Oktaedern gemeinsam. Die hexagonal dichteste Sauerstoffpackung geht dabei in eine kubisch dichteste über. Vielleicht liegt diese Anordnung beim  $[Cr_2Mo_{12}O_{42}]^{6-}$  vor mit den beiden Heteroatomen in den beiden leeren Oktaedern (Wolfe, Block & Baker, 1955); eine ähnliche Wolfram-

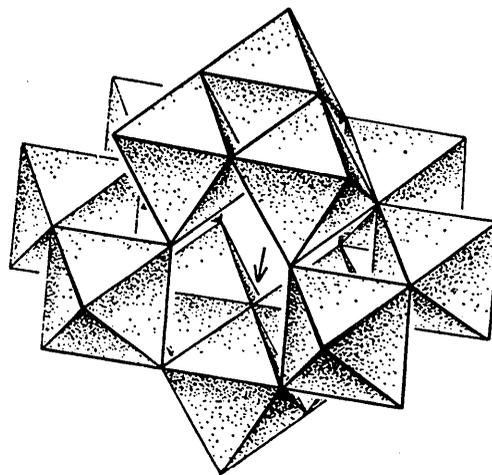


Fig. 1. Anordnung der  $WO_6$ -Oktaeder im Parawolframat  $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$ . Der Pfeil kennzeichnet die Lage von einer der beiden nicht-sauren OH-Gruppen (gemeinsame Ecke der drei unteren Oktaeder).

Tabelle 5. O-O-Abstände in Å im Parawolframat  $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$   
 $\sigma(O-O) = 0,04$  Å. (\*: gemeinsame Kante).

Um W(1)				Um W(3)			
O(1)–O(2)	2,66	O(9)–O(2)	2,66	O(1)–O(3)	2,71	O(12)–O(3)	2,59
–O(4)	2,74	–O(4)	2,87	–O(5)	2,91	–O(5)	2,84
–O(8)	2,69	–O(8)	2,73	–O(13)	2,65	–O(13)	2,77
–O(7)	2,49*	–O(7)	2,84	–O(7)	2,49*	–O(7)	2,84
O(2)–O(4)	2,76	O(8)–O(4)	2,84	O(3)–O(5)	2,73	O(13)–O(5)	2,89
–O(7)	2,57*	–O(7)	2,91	–O(7)	2,61*	–O(7)	2,87
Um W(2)				Um W(6)			
O(6)–O(2)	2,79	O(7)–O(2)	2,57*	O(14)–O(9)	2,76	O(14)–O(12')	2,50*
–O(3)	2,84	–O(3)	2,61*	O(15)–O(12')	2,92	O(15)–O(9)	2,51*
–O(10)	2,82	–O(10)	2,72	O(14)–O(21)	2,83	O(14)–O(20)	2,75
–O(11)	2,85	–O(11)	2,90	O(15)–O(20)	2,85	O(15)–O(21)	2,66
O(2)–O(3)	2,77	O(2)–O(10)	2,68	O(9)–O(12')	2,74	O(9)–O(20)	2,95
O(10)–O(11)	2,70	O(3)–O(11)	2,62	O(20)–O(21)	2,72	O(12')–O(21)	2,97
Um W(4)				Um W(5)			
O(8)–O(11')	2,77	O(19)–O(11')	2,72	O(13')–O(10)	2,72	O(16)–O(10)	2,77
–O(12')	2,72	–O(12')	2,82	–O(9)	2,75	–O(9)	2,89
–O(14)	2,63	–O(14)	2,74	–O(15)	2,73	–O(15)	2,78
–O(18)	2,78	–O(18)	2,80	–O(17)	2,80	–O(17)	2,75
O(12')–O(11')	2,81	O(18)–O(11')	2,68	O(9)–O(10)	2,96	O(17)–O(10)	2,83
–O(14)	2,50*	–O(14)	2,76	–O(15)	2,51*	–O(15)	2,68
Weitere O-O-Abstände (keine Oktaederkanten, aber direkte Kontakte bei idealer Packung)							
O(7)–O(7')	2,73	O(7)–O(8')	2,86	O(16)–O(20)	3,39	O(4)–O(14)	3,22
O(8)–O(13)	3,11	O(7)–O(13')	2,86	O(19)–O(21)	3,28	O(5)–O(15')	3,28

verbindung, bei der ein gleichartiger Bau vermutet worden ist, hat aber die Formel  $[\text{Co}, \text{CoW}_{11}\text{O}_{40}]$  und ist isotyp zum Ion der Phosphorwolframsäure aufgebaut (Baker, Baker, Eriks, Pope, Shibata, Rollins, Fang & Koh, 1966).

sauren Protonen (eins pro asymmetrische Einheit) zu erhalten, wurde zunächst die Bindungsstärke (BS) der W-O-Bindungen abgeschätzt (Tabelle 4). Dazu wurde angenommen, dass sich die Bindungsstärke mit  $d^{-5}$  ändert:

$$BS = \left( \frac{1,917}{d(\text{W-O})} \right)^5$$

Die Lage der nicht-sauren Protonen in  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$   
Um Hinweise auf die mögliche Lage der nicht-

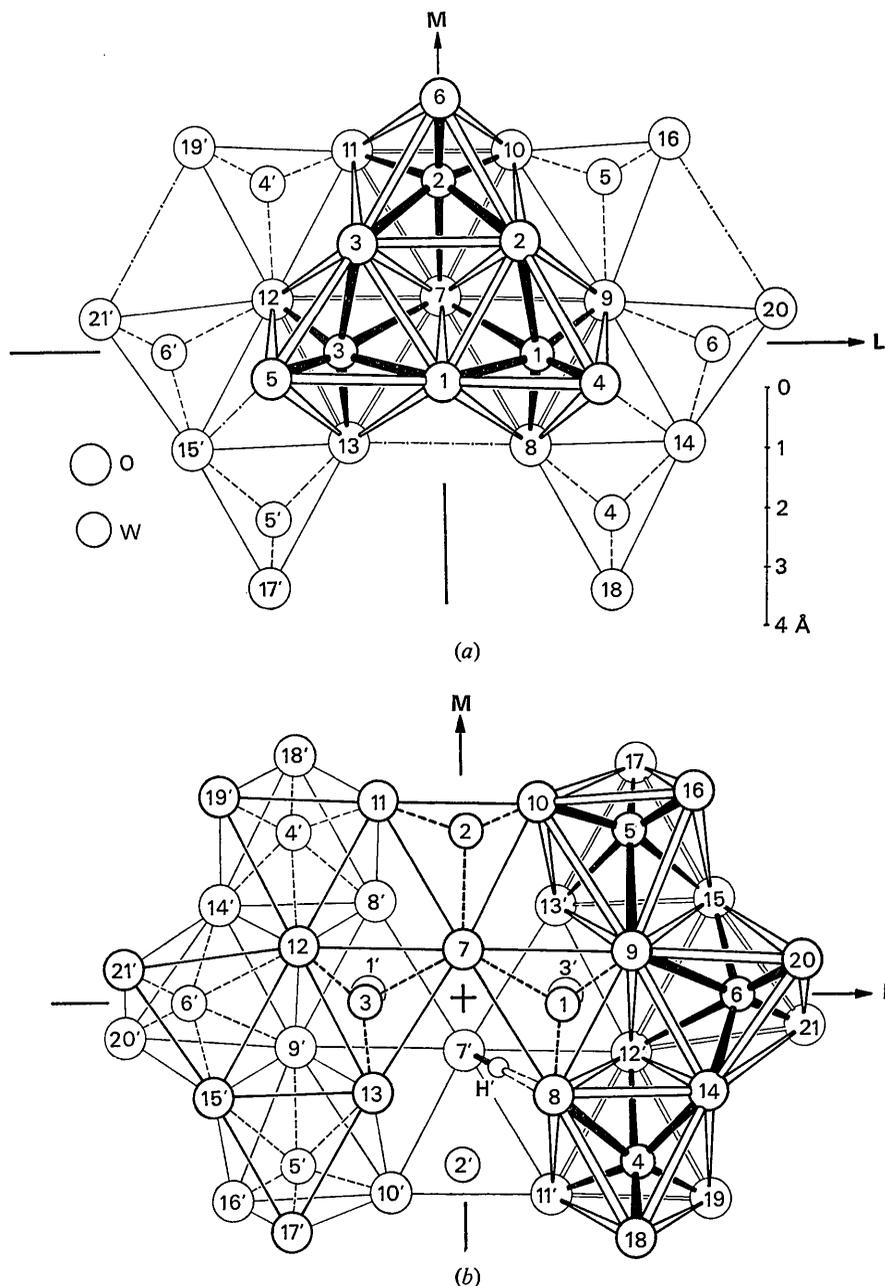


Fig. 2. Projektion des Parawolframations  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$  auf die L,M-Molekülebene [=beste Ebene durch W(4), W(5), W(6), W(4'), W(5'), W(6')]. Die Numerierung in den Kreisen ist die gleiche wie in Tabelle 1 (: Atom in  $-x, -y, -z$ ). Die Abstände Z von der L,M-Ebene sind in Tabelle 1 angegeben. (a) Erste und zweite Sauerstoffschicht. Nur die obere  $\text{W}_3\text{O}_{13}$ -Gruppe ist ausführlich gezeichnet. Die strichpunktiierten Linien sind keine Oktaederkanten, aber O-O-Kontakte bei idealer Packung. (b) Zweite und dazu zentrosymmetrische dritte Sauerstoffschicht. Nur die rechte  $\text{W}_3\text{O}_{14}$ -Gruppe ist ausführlich gezeichnet. Eine mögliche Lage des an  $\text{O}(7')$  gebundenen nicht-sauren Protons ist angegeben [ $Z(\text{H}') \approx -0,27 \text{ \AA}$ ].

Dieser Funktion entsprechen folgende Wertepaare ( $d(\text{W-O})$ ; BS): (1,75 Å; 1,5), (1,92 Å; 1,0), (2,20 Å; 0,5), (2,38 Å; 0,33). Zum Vergleich können die experimentellen Werte für die Wolframate (BS=1,5)  $\text{K}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  und  $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$  sowie für  $\text{WO}_3$  (BS=1,0) herangezogen werden. Die W-O-Bindungslängen betragen beim  $\text{K}_2\text{WO}_4$  1,76–1,80 Å,  $\bar{d}=1,785$  Å (Koster, Kools & Reick, 1969); beim  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  1,77–1,81 Å,  $\bar{d}=1,79$  Å (Zachariasen & Plettinger, 1961); beim  $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$  1,695–1,829 Å,  $\bar{d}=1,761$  Å (Abrahams & Bernstein, 1966, mit Zitat für  $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ :  $\bar{d}=1,759$  Å) und  $\text{CaWO}_4$ :  $\bar{d}=1,771$ – $1,788$  Å) und beim  $\text{WO}_3$  1,75–2,19 Å,  $\bar{d}=1,93$  Å (berechnet nach Loopstra & Rietveld, 1969). Beim  $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ -Ion (Henning & Hüllen, 1969) ist das zentrale Sauerstoffatom gleichzeitig an 6 W-Atome gebunden; die mittlere W-O-Bindungsstärke beträgt also  $\text{BS}=2/6=0,33$  ( $d=2,31$ – $2,36$ ;  $\bar{d}=2,33$  Å).

Wegen des nicht-linearen Zusammenhangs zwischen BS und  $d$  ist die gemittelte Bindungslänge  $\bar{d}$  stets etwas grösser als die Länge, die der gemittelten Bindungsstärke entspricht: ( $\bar{d} \geq d(\bar{\text{BS}})$ ). Berücksichtigt man diese Vergrößerung, so entsprechen die experimentellen Paare ( $\bar{d}$ ,  $\bar{\text{BS}}$ ) (1,76–1,79 Å; 1,5) (1,93 Å; 1,0) und (2,33 Å; 0,33) gut den nach obiger Formel berechneten Werten.

Addiert man nun für die Sauerstoffatome im Anion ( $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$  die so geschätzten W-O-Bindungsstärken auf (Summen in Tabelle 6), so ergibt sich für O(7) nur ein Wert von  $\sum \text{BS}=1,24$ . Obwohl O(7) an drei W-Atome gebunden ist, ergibt sich somit nicht etwa ein Bindungsüberschuss wie bei idealer Packung ( $\sum \text{BS}=3$ ), sondern – bedingt durch die starke Vergrößerung der W-O(7)-Abstände (2,27–2,32 Å,  $\bar{d}=2,29$  Å) – sogar ein Bindungsunterschuss. Dieser Bindungsunterschuss kann wegen der inneren Lage von O(7)

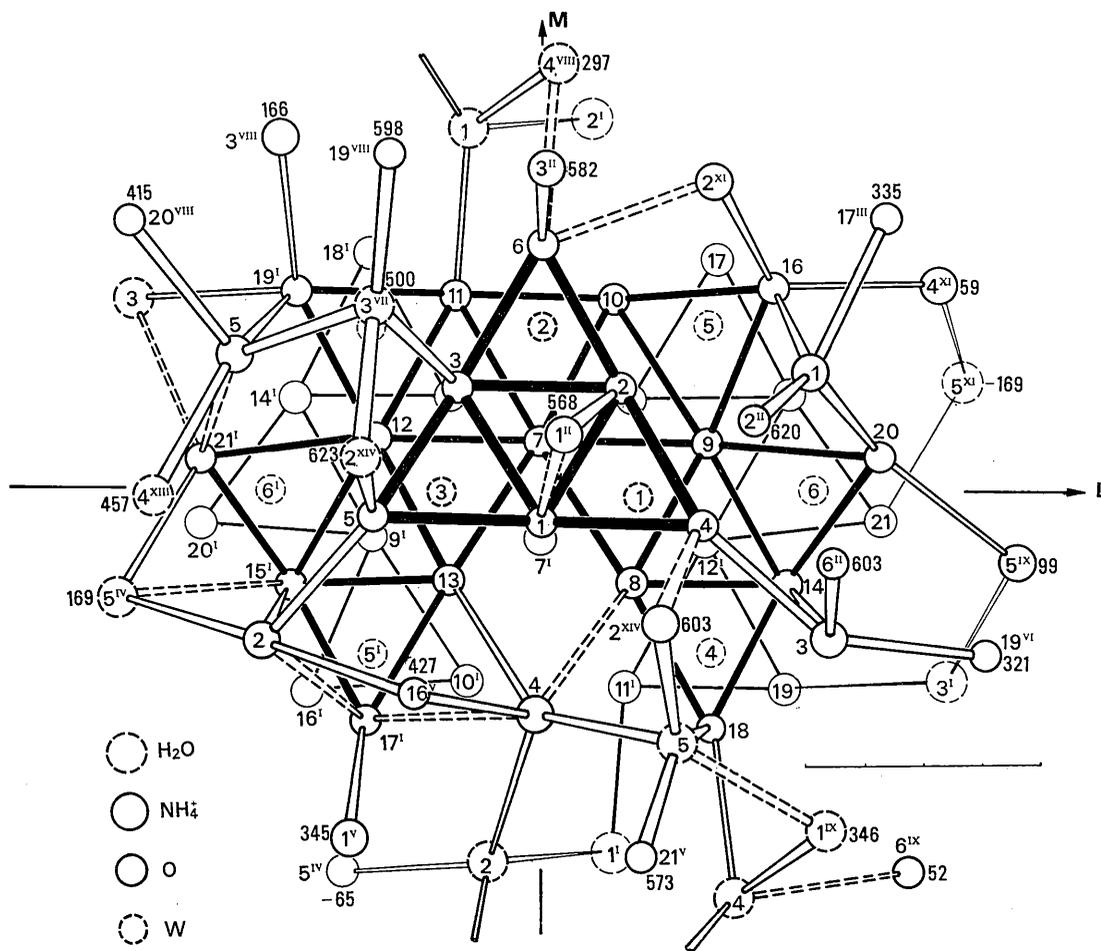
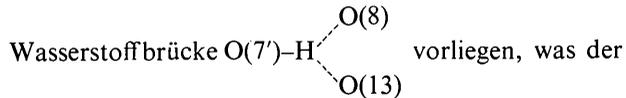


Fig. 3. Umgebungsstruktur des Parawolframs  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$  mit  $\text{NH}_4^+$ -Ionen und  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen ( $d \leq 3,1$  Å). Projektion auf die L,M-Molekülebene. In den Kreisen sind die Atomnummern aus Tabelle 1 und die Indices aus Tabelle 7 angegeben. Nur für Indices  $\geq \text{II}$  ist ausserhalb der Kreise auch der Abstand Z von der L,M-Ebene in  $10^{-2}$  Å angegeben (übrige Z-Werte siehe Tabelle 1). Dunkle Bindungsstäbe: Oktaeder-Kanten des  $[\text{W}_{12}\text{O}_{42}]$ -Komplexes (nur innerhalb der dichtgepackten Sauerstoffschichten gezeichnet). Helle Bindungsstäbe: Wahrscheinliche Wasserstoffbrücken. Gestrichelte Bindungsstäbe: Wahrscheinlich keine Wasserstoffbrücken. Für die untransformierten  $\text{NH}_4^+$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Lagen sind alle Nachbarn angegeben [bei  $\text{H}_2\text{O}(3)$  alle Nachbarn um  $\text{H}_2\text{O}(3^{\text{viii}})$ ]. Vgl. Tabelle 7.

nicht durch  $\text{NH}_4^+$ -Ionen ausgeglichen werden. Als einziger Ausweg bleibt, die nicht-sauren Protonen den Atomen O(7) und O(7') zuzuordnen. O(7) kann nun die Ladung des Protons nicht vollständig kompensieren, d.h. O(7)H muss Donor einer Wasserstoffbrückenbindung sein (entsprechend O(7')H).

Als Akzeptoren der Wasserstoffbindung von O(7')H kommen O(8) und O(13) in Frage, die beide 2,86 Å von O(7') entfernt sind. Da N(4) näher an O(13) liegt (siehe Tabelle 7, Fig. 3), ist die Wasserstoffbrücke O(7')-H...O(8) wahrscheinlicher (so in Fig. 2(b) eingezeichnet). Es kann aber auch eine gegabelte



Pseudosymmetrie  $2/m$  besser entsprechen würde. Für die in Fig. 2(b) angenommene Lage ergibt sich ein Abstand H-H zum zentrosymmetrisch gelegenen Proton von 2,45 Å.

Dieser Wert entspricht gut dem Protonen-Abstand  $r_{\text{H-H}} = 2,22 \pm 0,02$  Å, den Spicyn *et al.* (1969) aus H-NMR-Breitlinienspektren von Li-, Na- und K-parawolframaten bestimmt haben. Wegen der Zentrosymmetrie von  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$  folgt aus dem genannten H-H-Abstand von 2,22 Å, dass die nicht-sauren

Protonen nur 1,11 Å vom Symmetriezentrum entfernt sind. Auch unter diesem Gesichtspunkt kommen nur O(7) und O(7') für die nicht-sauren OH-Gruppen in Frage, da nur diese nahe genug am Symmetriezentrum liegen [O(7)-O(7')=2,73 Å].

Noch eine weitere Überlegung spricht für O(7)H: in der Phosphorwolframsäure  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Keggin, 1934) kommen dieselben Untereinheiten  $\text{W}_3\text{O}_{13}$  vor wie im Parawolframatom  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$  und zwar haben jeweils drei kantenverknüpfte  $\text{WO}_6$ -Oktaeder eine gemeinsame Ecke: O(1) beim  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ , O(7) beim  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ . Bei der Phosphorwolframsäure ist dieses zentrale Sauerstoffatom an drei W-Atome (W-O(1)=2,32 Å) und an ein P-Atom gebunden (P-O(1)=1,715 Å, BS=5/4=1,25). Das zentrale Sauerstoffatom muss ein Viertel der Ladung des Phosphoratoms kompensieren. Für die Summe der drei W-O-Bindungsstärken bleibt also nur  $\sum \text{BS} = 0,75$  übrig. Beim Parawolframatom sind die entsprechenden W-O(7)-Bindungen nur unwesentlich kürzer (2,27; 2,28; 2,32 Å;  $\sum \text{BS}$  abgeschätzt=1,24). Als 'Hetero'-Atome sind nur die beiden nicht-sauren Protonen vorhanden, die daher im Parawolframatom die Rolle des Phosphors übernehmen müssen, d.h. die Protonen müssen an die zentralen Atome O(7) und O(7') der  $\text{W}_3\text{O}_{13}$ -Gruppen gebunden sein [siehe Figs. 1 und 2(a)].

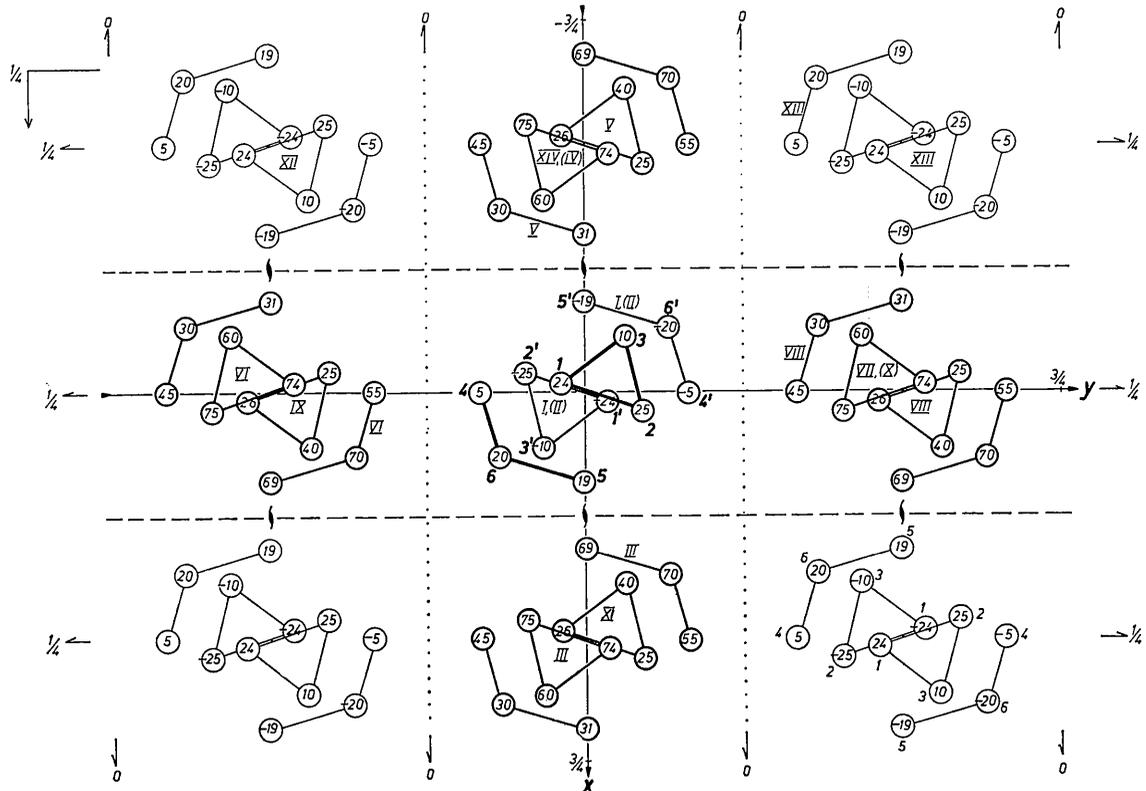


Fig. 4. Packung der Parawolframatomkomplexe im Kristall projiziert auf (001). Es sind nur die Wolframlagen gezeichnet. Über Oktaederkanten verknüpfte W-Atome sind durch Striche verbunden. In den Kreisen:  $z \cdot 10^2$  aus Tabelle 1. Neben den Kreisen: Atomnumerierung (wie in Tabelle 1). Die römischen Zahlen entsprechen den Transformationen aus Tabelle 7. Sie sind eingeklammert, wenn sich die  $z$ -Werte um  $\pm 1,0$  von den angegebenen unterscheiden. Der Koordinatenursprung ist in der Mitte des Bildes.

Tabelle 6. Summe der geschätzten Bindungsstärken ( $\sum BS$ ) der Sauerstoffatome im  $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$ -Komplexanion.

Die Summe der W-O-Bindungsstärken wurde aus Tabelle 4 übernommen, die der N $\cdots$ O- und H<sub>2</sub>O $\cdots$ O-Bindungen aus Tabelle 7. Unter \* ist die innenkomplexe Wasserstoffbrücke O(7')-H $\cdots$ O(8) berücksichtigt.  $\sigma(BS) \approx 0,07 \cdot BS$ .

Summe der Bindungsstärken					
Atom	W-O	N-O	H <sub>2</sub> O-O	*	Gesamt
O(1)	1,90	0,15	-		2,05
O(2)	1,84	0,17	-		2,01
O(3)	1,79	-	0,20		1,99
O(4)	1,62	0,37	-		1,99
O(5)	1,54	0,19	0,13		1,86
O(6)	1,77	0,29	-		2,06
O(7)H	1,24	-	-	-0,14	1,10
O(8)	1,79	0,14	-	+0,14	2,07
O(9)	1,90	-	-		1,90
O(10)	2,01	-	-		2,01
O(11)	2,03	-	0,15		2,18
O(12)	1,93	-	-		1,93
O(13)	1,78	0,16	-		1,94
O(14)	1,96	0,23	-		2,19
O(15)	1,85	0,26	-		2,11
O(16)	1,37	0,62	-		1,99
O(17)	1,82	0,41	-		2,23
O(18)	1,58	0,06	0,36		2,00
O(19)	1,28	0,56	0,16		2,00
O(20)	1,37	0,42	-		1,79
O(21)	1,62	0,20	0,16		1,98
					$\sum$ 41,38

#### Die Umgebung der $NH_4^+$ -Ionen und $H_2O$ -Moleküle

In Fig. 3 ist die Umgebung des Anions  $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$  mit  $NH_4^+$ -Ionen und  $H_2O$ -Molekülen wiedergegeben. Aufgrund der  $\Delta$ -Fouriersynthese liess sich nicht eindeutig zwischen O( $H_2O$ ) und N( $NH_4^+$ ) unterscheiden. Als weiteres Kriterium für die Unterscheidung von  $NH_4^+$ - und  $H_2O$ -Lagen wurde deshalb gefordert, dass alle Ammoniumionen möglichst weit voneinander entfernt sein sollen. Von den 5 Elektronendichtemaxima mit der kleinsten abgeschätzten Elektronenzahl N(2), N(1), H<sub>2</sub>O(5), N(5) und N(3) widersprach nur H<sub>2</sub>O(5) dieser Forderung: H<sub>2</sub>O(5)-N(2)=3,05 Å, H<sub>2</sub>O(5)-N(4)=2,86 Å. Vertauscht man das ursprünglich als Wassermolekül eingestufte N(4) mit H<sub>2</sub>O(5), so werden alle N-N-Abstände grösser als 3,6 Å.

Die Lage von N(4) in der Tasche des  $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$ -Komplexanions, gebildet von O(1), O(8), O(13), O(17') und O(18) (siehe Fig. 3) spricht ausserdem stärker für eine Besetzung durch ein  $NH_4^+$ -Ion als durch ein neutrales Wassermolekül.

Als Überraschung ergab sich, dass die endgültig gewählten Lagen der Ammoniumionen gut zur Pseudosymmetrie  $2/m$  des Polyanions passen (Paare N(1)-N(5) und N(2)-N(3), N(4) auf der Pseudospiegelebene). Jedes  $NH_4^+$ -Ion hat mindestens zwei Kontakte mit dem einen  $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$ -Komplex, und zwar in allen Fällen zu zwei benachbarten Sauerstoffatomen, die keine Oktaederkante bilden [strich-punktierte Abstände in Fig. 2(a)]. Es ist anzunehmen, dass

diese Lagen schon in Lösung mit Ammoniumionen besetzt sind. Falls diese Annahme zutrifft, sollten auch in den beiden anderen Hydratstufen des Ammoniumparawolframates,  $(NH_4)_{10}[H_2W_{12}O_{42}] \cdot 6H_2O$  bzw.  $4H_2O$  (Hähnert, 1964), die Ammoniumionen an derselben Stelle liegen. Beim  $(NH_4)Na_2[H_2W_{12}O_{42}] \cdot 12H_2O$  (Hähnert, 1964) wird das  $Na^+$ -Ion höchstwahrscheinlich die Lage von N(4) einnehmen.

In Tabelle 7 sind alle  $H_2O$ -Kontakte  $\leq 3,10$  Å und alle  $NH_4^+$ -Kontakte  $\leq 3,25$  Å aufgeführt. Ausserdem wird eine Abschätzung der Bindungsstärken versucht. Da fast alle  $NH_4^+$ -Ionen mehr als 4 nächste Nachbarn haben, lässt sich die Lage der Wasserstoffbrücken N-H $\cdots$ O nicht eindeutig festlegen. Die je vier Lagen der wahrscheinlichsten Wasserstoffbindungen sind jedoch gekennzeichnet ( $\rightarrow$  in Tabelle 7, helle Bindungsstäbe in Fig. 3). Zur Abschätzung der Bindungsstärken N-O wurden jedoch alle Abstände  $\leq 3,25$  Å berücksichtigt:

$$BS(N-O) = \frac{1}{6} \cdot \frac{3,40 - d(N-O)}{3,40 - 2,94}$$

bzw.  $= \frac{1}{6} \left( \frac{2,94}{d(N-O)} \right)^{6,4}$ , falls  $d \leq 2,94$  Å (Donnay & Allmann, 1970;  $d_{\max}(NH_4^+-O) = 3,40$  Å gesetzt).

Bei den  $H_2O$ -O- und  $H_2O$ - $H_2O$ -Kontakten ist ein Ladungsausgleich nur über Wasserstoffbrücken möglich. Die wahrscheinlichsten Donor- und Akzeptorbindungen sind in Tabelle 7 gekennzeichnet ( $\rightarrow$  bzw.  $\leftarrow$ ). Die Stärke der Bindung H $\cdots$ O wurde nach Lippincott & Schroeder (1955, Fig. 5) abgeschätzt. Diese Abschätzung wurde auch auf die vermutete O(7')-H $\cdots$ O(8)-Wasserstoffbrücke im Polyanion angewandt. (Die Werte in Tabelle 6 sprechen jedoch

mehr für eine gegabelte Brücke O(7')-H $\begin{matrix} \nearrow O(8) \\ \searrow O(13) \end{matrix}$ ). In

Tabelle 6 sind alle Bindungsstärken O-W, O-N und O- $H_2O$  zusammengefasst. Die Werte  $\sum BS$  schwanken nur zwischen 1,79 für O(20) und 2,23 für O(17). Für O(7)H ergibt sich  $\sum BS = 1,10$ . Die aus den Bindungslängen abgeschätzten Ladungssummen schwanken für die W-Atome zwischen 5,87 und 6,14 (Tabelle 4), für die  $NH_4^+$ -Ionen zwischen 0,93 und 1,14 und für die Wassermoleküle zwischen -0,18 und +0,01. Die Abweichungen von den Idealwerten  $\sum BS = 6$  bzw. 1 oder 0 sind in keinen Fall signifikant, da die Abstände, auf die sich die Abschätzungen der Bindungsstärken stützen, Standardabweichungen zwischen 0,03 und 0,07 Å haben ( $\sigma(BS) \approx 0,07 \cdot BS$ ). Das Ammoniumion N(4)H<sub>4</sub><sup>+</sup> liegt in der oben genannten Tasche des Polyanions. Zu den Atomen O(8), O(13), O(17') und O(18) können aber unmöglich gleichzeitig Wasserstoffbrücken ausgebildet werden. Das ist wohl der Grund dafür, dass sich zwischen N(4) und O(18) ein Wassermolekül H<sub>2</sub>O(5) schiebt. Dadurch wird eine indirekte Ladungsübertragung N(4)-H $\cdots$ O(5)-H $\cdots$ O(18) mit

Hilfe von günstig angeordneten Wasserstoffbrücken möglich. Die Winkel O-N-O bzw. O-O-O für die vermuteten Wasserstoffbrücken liegen bei den Ammoniumionen zwischen 64° und 166°, bei den H<sub>2</sub>O-

Molekülen zwischen 72° und 143° (Tabelle 7). Die vermuteten Wasserstoffbrücken müssen also bis zu 30° von der Linearität abweichen (= halbe Abweichung vom Tetraederwinkel). H<sub>2</sub>O(1) und H<sub>2</sub>O(4) sind

Tabelle 7. Abstände (Å), Winkel (°) und abgeschätzte Bindungsstärken (BS, s. Text) um NH<sub>4</sub><sup>+</sup> und H<sub>2</sub>O im Ammoniumparawolframat

Alle NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Kontakte < 3,25 Å und alle H<sub>2</sub>O-Kontakte < 3,10 Å sind aufgeführt: σ(N-O)=0,05, σ(H<sub>2</sub>O-O)=0,06, σ(N-H<sub>2</sub>O)=σ(H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O)=0,07 Å. Die wahrscheinlichen Wasserstoffbrücken sind durch einen Pfeil Donor → Akzeptor gekennzeichnet. Die Indices (bei den Winkelangaben weggelassen) kennzeichnen folgende Transformationen (xyz wie in Tabelle 1):

i	-x,	-y,	-z	viii	-x,	$\frac{1}{2}+y,$	$\frac{1}{2}-z$
ii	-x,	-y,	1-z	ix	-x,	$-\frac{1}{2}+y,$	$\frac{1}{2}-z$
iii	$\frac{1}{2}-x,$	-y,	$\frac{1}{2}+z$	x	x,	$\frac{1}{2}-y,$	$-\frac{1}{2}+z$
iv	$-\frac{1}{2}-x,$	-y,	$-\frac{1}{2}+z$	xi	$\frac{1}{2}+x,$	y,	$\frac{1}{2}-z$
v	$-\frac{1}{2}+x,$	y,	$\frac{1}{2}-z$	xii	$-\frac{1}{2}-x,$	$-\frac{1}{2}+y,$	z
vi	x,	$-\frac{1}{2}-y,$	$\frac{1}{2}+z$	xiii	$-\frac{1}{2}-x,$	$\frac{1}{2}+y,$	z
vii	x,	$\frac{1}{2}-y,$	$\frac{1}{2}+z$	xiv	$-\frac{1}{2}-x,$	-y,	$\frac{1}{2}+z$

Zentralatom	d	BS	Winkel am Zentralatom
N(1)-O(1 <sup>ii</sup> )	2,99	0,15	O(2)-O(16) 145°
-O(2 <sup>ii</sup> )	2,92) →	0,17	O(2)-O(17) 117
-O(4)	3,18	0,08	O(2)-O(20) 134
-O(16)	2,81 →	0,22	O(16)-O(17) 65
-O(20)	2,91 →	0,18	O(16)-O(20) 73
-O(17 <sup>iii</sup> )	2,97 →	0,16	O(17)-O(20) 101
<i>d</i>	2,96	Σ 0,96	O(1)-O(2) 54
N(2)-O(4 <sup>iv</sup> )	3,08	0,12	O(5)-O(15) 72
-O(5)	2,87 →	0,19	O(5)-O(16) 68
-O(15 <sup>i</sup> )	2,73 →	0,26	O(5)-H <sub>2</sub> O(5) 113
-O(17 <sup>i</sup> )	3,02	0,14	O(15)-O(16) 104
-O(6 <sup>v</sup> )	3,10	0,11	O(15)-H <sub>2</sub> O(5) 64
-O(16 <sup>v</sup> )	2,87) →	0,19	O(16)-H <sub>2</sub> O(5) 166
-H <sub>2</sub> O(5 <sup>iv</sup> )	3,05 →	0,13	O(15)-O(17) 55
<i>d</i>	2,96	Σ 1,14	O(6)-O(16) 96
N(3)-O(4)	2,93 →	0,17	O(4)-O(6) 71
-O(14)	2,79 →	0,23	O(4)-O(14) 69
-O(6 <sup>ii</sup> )	2,91 →	0,18	O(4)-O(19) 143
-O(19 <sup>vi</sup> )	2,69 →	0,32	O(6)-O(14) 132
-H <sub>2</sub> O(5)	3,13	0,10	O(6)-O(19) 95
<i>d</i>	2,89	Σ 1,00	O(14)-O(19) 102
N(4)-O(8)	3,02	0,14	O(13)-O(16) 78
-O(13)	2,95) →	0,16	O(13)-H <sub>2</sub> O(2) 109
-O(17 <sup>i</sup> )	3,09	0,11	O(13)-H <sub>2</sub> O(5) 138
-O(18)	3,22	0,06	O(16)-H <sub>2</sub> O(2) 104
-O(16 <sup>v</sup> )	2,84 →	0,21	O(16)-H <sub>2</sub> O(5) 109
-O(20 <sup>v</sup> )	3,17	0,08	H <sub>2</sub> O(2)-H <sub>2</sub> O(5) 110
-H <sub>2</sub> O(2)	3,03 →	0,13	O(13)-O(8) 63
-H <sub>2</sub> O(5)	2,86 →	0,20	O(13)-O(17) 55
<i>d</i>	3,02	Σ 1,09	
N(5)-O(19 <sup>i</sup> )	2,77 →	0,24	O(19)-O(20) 96
-O(21 <sup>i</sup> )	3,02) →	0,14	O(19)-H <sub>2</sub> O(3) 90
-O(20 <sup>viii</sup> )	2,95 →	0,16	O(19)-H <sub>2</sub> O(4) 141
-O(21 <sup>viii</sup> )	3,24	0,06	O(20)-H <sub>2</sub> O(3) 100
-H <sub>2</sub> O(3 <sup>vii</sup> )	2,90 →	0,18	O(20)-H <sub>2</sub> O(4) 105
-H <sub>2</sub> O(4 <sup>xiii</sup> )	2,99 →	0,15	H <sub>2</sub> O(3)-H <sub>2</sub> O(4) 116
<i>d</i>	2,98	Σ 0,93	O(19)-O(21) 69
H <sub>2</sub> O(1)-O(11)	2,84 →	-0,15	O(11)-H <sub>2</sub> O(2) 98
-H <sub>2</sub> O(2 <sup>i</sup> )	2,77 →	-0,18	O(11)-H <sub>2</sub> O(4) 115
-H <sub>2</sub> O(4 <sup>viii</sup> )	2,83 ←	0,15	O(11)-H <sub>2</sub> O(5) 142
-H <sub>2</sub> O(5 <sup>viii</sup> )	2,95		H <sub>2</sub> O(2)-H <sub>2</sub> O(4) 91
<i>d</i>	2,84	Σ -0,18	H <sub>2</sub> O(2)-H <sub>2</sub> O(5) 118
			H <sub>2</sub> O(4)-H <sub>2</sub> O(5) 79
H <sub>2</sub> O(2)-O(5 <sup>iv</sup> )	2,89 →	-0,13	O(5)-H <sub>2</sub> O(1) 109
-H <sub>2</sub> O(1 <sup>i</sup> )	2,77 ←	0,18	O(5)-H <sub>2</sub> O(3) 87
-H <sub>2</sub> O(3 <sup>xii</sup> )	2,76 →	-0,18	O(5)-N(4) 123
-N(4)	3,03 ←	0,14	H <sub>2</sub> O(1)-H <sub>2</sub> O(3) 111
<i>d</i>	2,86	Σ +0,01	H <sub>2</sub> O(1)-N(4) 94
			H <sub>2</sub> O(4)-N(3) 133

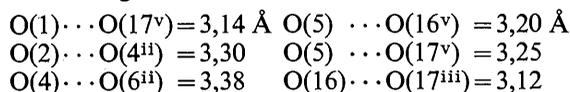
Tabelle 7 (Fort.)

H <sub>2</sub> O(3)–O(3 <sup>x</sup> )	2,77	→	–0,20	O(3)–O(19)	131
–O(19 <sup>i</sup> )	2,81	→	–0,16	O(3)–H <sub>2</sub> O(2)	85
O(21 <sup>i</sup> )	2,98			O(3)–N(5)	86
–H <sub>2</sub> O(2 <sup>xiii</sup> )	2,76	←	0,18	O(19)–H <sub>2</sub> O(2)	132
–N(5 <sup>x</sup> )	2,90	←	0,18	O(19)–N(5)	122
$\bar{d}$ 2,85			$\Sigma \pm 0$	H <sub>2</sub> O(2)–N(5)	84
				O(19)–O(21)	69
H <sub>2</sub> O(4)–O(6 <sup>ix</sup> )	3,10			O(18)–H <sub>2</sub> O(1)	75
–O(18)	2,94	→	–0,12	O(18)–H <sub>2</sub> O(5)	116
–H <sub>2</sub> O(1 <sup>ix</sup> )	2,83	→	–0,15	H <sub>2</sub> O(1)–N(5)	92
–N(5 <sup>xiii</sup> )	2,99	←	0,15		
$\bar{d}$ 2,96			$\Sigma -0,12$		
H <sub>2</sub> O(5)–O(15 <sup>v</sup> )	3,07			O(18)–O(21)	143
–O(21 <sup>v</sup> )	2,81	→	–0,16	O(18)–N(2)	132
–O(18)	2,64	→	–0,24	O(18)–N(4)	72
–H <sub>2</sub> O(1 <sup>ix</sup> )	2,95			O(21)–N(2)	85
–N(2 <sup>xiv</sup> )	3,05	←	0,13	O(21)–N(4)	105
–N(4)	2,86	←	0,20	N(2)–N(4)	99
(–N(3))	3,13		(0,10)	O(15)–O(21)	54
$\bar{d}(5)$ 2,86			$\Sigma -0,07$	H <sub>2</sub> O(1)–O(18)	77
$\bar{d}(6)$ 2,90			(+0,03)	H <sub>2</sub> O(1)–O(21)	86
				H <sub>2</sub> O(1)–N(2)	120
				H <sub>2</sub> O(1)–N(4)	140

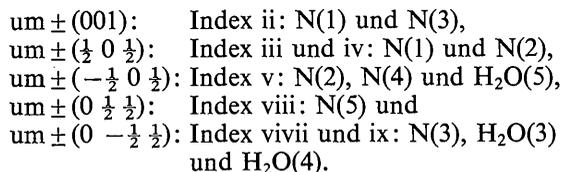
wahrscheinlich nur an drei Wasserstoffbrücken beteiligt, die übrigen Wassermoleküle an vier. Für die mögliche H-Brücke H<sub>2</sub>O(1)–H<sub>2</sub>O(5) ist bei dem gewählten Vorschlag des Wasserstoffbrückennetzes kein Proton mehr vorhanden. Jedoch ist die Bindung H<sub>2</sub>O(1)···O(11) fraglich, da die Ladung des O(11) schon durch die W–O-Bindungen kompensiert ist (Tabelle 6).

#### Die Packung der Parawolframationen

Fig. 4 zeigt alle Wolframlagen in einer Elementarzelle. Die Schwerpunkte der [H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>42</sub>]<sup>10-</sup>-Komplexe liegen in 000,  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ,  $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$  und  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ . Die Polyanionen haben also eine flächenzentrierte Anordnung. Jedes Polyanion hat in dieser Packung 10 nächste Nachbarn, wenn man die Verknüpfung durch NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ionen und die 6 direkten intermolekularen O–O-Kontakte  $\leq 3,6$  Å berücksichtigt:



Die nächsten 10 Nachbarn liegen



Die meisten Kontakte liegen also in den xz-Ebenen vor.

N(1), N(2) und N(3) verknüpfen drei Anionen miteinander, N(4) und N(5) zwei. Durch die Wassermoleküle, die maximal an 2 Polyanionen gebunden sind, treten keine weiteren Verknüpfungen auf.

Herrn Dr H. T. Evans Jr., Washington, D. C. möchte ich für die Überlassung der Fig. 1 danken.

Herrn H. P. Jepsen sei für die Anfertigung der übrigen Abbildungen sowie für die Neubestimmung der Gitterkonstanten, dem Rechenzentrum der Universität Marburg für die Durchführung der notwendigen Rechnungen gedankt.

#### Literatur

- ABRAHAMS, S. C. & BERNSTEIN, J. L. (1966). *J. Chem. Phys.* **45**, 2745.  
 ALLMANN, R. & WEISS, G. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, part S3, S106 (Stony Brook Meeting).  
 BAKER, L. C. W., BAKER, V. S., ERIKS, K., POPE, M. T., SHIBATA, M., ROLLINS, O. W., FANG, J. H. & KOH, L. L. (1966). *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 2329.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS, a FORTRAN Crystallographic Least-squares Program*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17.  
 DONNAY, G. & ALLMANN, R. (1970). *Amer. Min.* **55**, 1003.  
 HÄHNERT, M. (1964). *Z. Kristallogr.* **120**, 216.  
 HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040.  
 HENNING, G. & HÜLLEN, A. (1969). *Z. Kristallogr.* **130**, 162.  
 KEGGIN, J. F. (1934). *Proc. Roy. Soc. A* **144**, 75.  
 KOSTER, A. S., KOOLS, F. X. N. M. & RIECK, G. D. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1704.  
 LINDQVIST, I. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 667.  
 LIPPINCOTT, E. R. & SCHROEDER, R. (1955). *J. Chem. Phys.* **23**, 1099.  
 LIPSCOMB, W. N. (1965). *Inorg. Chem.* **4**, 132.  
 LOOPSTRA, B. O. & RIETVELD, H. M. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1420.  
 SPICYN, V. I., LUNK, H.-J., ČUVAEV, V. F. & KOLLI, I. D. (1969). *Z. anorg. Chemie* **370**, 191.  
 WEISS, G. (1968); Diplomarbeit, Marburg.  
 WEISS, G. (1969); *Z. anorg. Chemie*, **368**, 278.  
 WOLFE, C. W., BLOCK, M. L. & BAKER, L. C. W. (1955). *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 2200.  
 ZACHARIASEN, W. H. & PLETINGER, W. H. (1961); *Acta Cryst.* **14**, 229.