

Kristallstruktur der 'weissen Molybdänsäure' α - $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

VON IRENE BÖSCHEN* UND BERNT KREBS*

Institut für Anorganische Chemie der Universität, 2300 Kiel, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 25. Januar 1974; angenommen am 7. März 1974)

The crystal structure of the white isomer of $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ('white α molybdic acid') has been determined from counter data. The compound crystallizes with triclinic symmetry in the space group $P\bar{1}$, the cell parameters being $a=7.372$, $b=6.553$, $c=3.707$ Å, $\alpha=104.36$, $\beta=88.25$, $\gamma=114.34^\circ$, and $Z=2$. The structure has been solved from the Patterson function and refined to $R=0.049$, for 467 recorded independent reflexions. The crystal contains isolated double chains of $[\text{MoO}_5(\text{H}_2\text{O})]$ octahedra with sharing edges, three of the five oxygen atoms in each octahedron being shared by two other octahedra. Bond lengths in the polyhedra are Mo–O(terminal) 1.688, 1.687 Å, Mo–O(bridge) 2.277, 1.959, 1.949 Å, Mo– H_2O 2.346 Å. The chains are in hydrogen-bonding contact to their neighbouring chains, the coordinated H_2O groups acting as H donors. The structure is closely related to the layer structure of MoO_3 which can be thought of as a condensation product of $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ chains.

Einleitung

Aus sauren, wässrigen Molybdat-(VI)-Lösungen kristallisieren in Abhängigkeit vom Ansäuerungsgrad zunächst Isopolymolybdate und schliesslich bei starkem Säureüberschuss Molybdäntrioxidhydrate bzw. formal 'Molybdänsäuren' $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder ' H_2MoO_4 ' (weiss) und $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oder ' H_4MoO_5 ' (gelb). Die Struktur des gelben Dihydrats ist bekannt (Krebs, 1969; Krebs, 1970; Åsbrink & Brandt, 1971; Krebs, 1972). $[\text{MoO}_5(\text{H}_2\text{O})]$ -Oktaeder mit koordiniertem H_2O sind darin über Ecken zu unendlichen Schichten verknüpft; zwischen den Schichten befindet sich Kristallwasser. Das feste Dihydrat lässt sich leicht zu einem dunkelgelben Monohydrat entwässern, dessen Struktur sich wahrscheinlich direkt von der des Dihydrats durch Entfernen des Zwischenschichtkristallwassers ableiten lässt (Krebs, 1972; Günter, 1972). Das gelbe Dihydrat und das gelbe Monohydrat sind mit den entsprechenden Wolframtrioxidhydraten $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ isotyp (Freedman, 1959).

Während das gelbe $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nach bisherigen Untersuchungen nur durch Entwässern des festen Dihydrats erhalten werden kann, bildet sich das weisse Monohydrat aus wässriger Lösung und lässt sich in die Reihe der bei verschiedenen Ansäuerungsgraden ausfallenden Isopolymolybdate und 'Molybdänsäuren' einordnen. Es kristallisiert in Ansäuerungsgebieten zwischen den sog. 'Dekamolybdaten' ('Deka' bezeichnet nicht die Polyaniongrösse, sondern bezieht sich in Anlehnung an die ältere Literatur (referiert in Gmelin, 1935) lediglich auf die analytische Zusammensetzung) und dem gelben Dihydrat, wobei in einer kontinuierlichen Reihe zunächst Gemische mit Dekamolybdaten, reines Monohydrat, Gemische Monohydrat/Dihydrat, reines Dihydrat gebildet werden.

In der Literatur ist wenig über dieses weisse Monohydrat bekannt. In älteren Arbeiten (Rosenheim & Davidsohn, 1903), in denen es α - $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ genannt wird, wird seine Darstellung aus wässrigen Lösungen von $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ beschrieben. Diese Arbeit ist Teil unserer Untersuchungen fester Isopolymolybdate und Molybdänoxidhydrate (Krebs, 1969; Krebs, 1970; Krebs, 1972; Böschchen, Buss, Krebs & Glemser, 1973; Böschchen, Buss & Krebs, 1974; Krebs & Böschchen, 1974).

Experimentelles

Die zur Strukturuntersuchung verwendeten Kristalle von weissem Molybdäntrioxidmonohydrat wurden bei Zimmertemperatur aus salpetersauren etwa 0,2-molaren wässrigen Natriummolybdatlösungen bei Ansäuerungsgraden von $P \sim 5,9$ bis $P \sim 7,7$ nach mehreren Monaten, teils im Gemisch mit 'Natriumdekamolybdat'-Kristallen (schwächer saure Lösungen), teils rein, teils im Gemisch mit $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Kristallen (stärker saure Lösungen) erhalten. (Unter dem Ansäuerungsgrad P versteht man das Verhältnis eingesetzter H^+ -Konzentration zu eingesetzter MoO_4^{2-} -Konzentration.) Kristalle, die nach der von Rosenheim & Davidsohn (1903) angegebenen Methode aus übersättigten wässrigen Lösungen von $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei 40°C in geschlossenen Gefässen nach einigen Tagen erhalten wurden, erwiesen sich als zur Strukturuntersuchung weniger geeignet, da sie wesentlich stärker zu Büscheln verwachsen und stärker fehlgeordnet waren.†

Weisses $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert in feinen, mechanisch sehr empfindlichen, farblosen Nadeln. Es war schwierig, zur Strukturbestimmung geeignete Kristalle zu finden. Die Weissenbergaufnahmen der meisten Kristalle zeigten breite, geschwänzte Reflexe, die auf

* Gegenwärtige Anschrift: Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität, 4800 Bielefeld, Deutschland (BRD).

† Wir danken Herrn Prof. E. Schwarzmann und Herrn Dipl.-Chem. G. Steveling sehr für die Überlassung von nach dieser Methode dargestellter Substanz.

eine starke Tendenz zur Ausbildung von Order-Disorder-Strukturen hinweisen. Zur Messung der Intensitätsdaten wurde schliesslich ein verzwilligter Kristall mit normalen, scharfen Reflexen verwendet. (Einkristalle wurden trotz langer Suche nicht gefunden.)

Die zunächst als Filmaufnahmen bestimmten Gitterkonstanten der triklinen Zelle wurden aus Diffraktometermessungen bei 20°C verfeinert zu $a=7,372 \pm 0,004$; $b=6,553 \pm 0,004$; $c=3,707 \pm 0,002$ Å; $\alpha=104,36 \pm 0,04^\circ$; $\beta=88,25 \pm 0,04^\circ$; $\gamma=114,34 \pm 0,04^\circ$; $V=157,5$ Å³. Für $Z=2\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ resultiert eine theoretische Dichte von $d_{\text{r0}}=3,413$ g cm⁻³, die mit der bei 20°C pyknometrisch unter Benzol bestimmten von $d_{\text{exp}}=3,40 \pm 0,01$ g cm⁻³ gut übereinstimmt. Zur Strukturbestimmung wurden an einem Kristall mit den Abmessungen von etwa $0,01 \times 0,01 \times 0,07$ mm die Intensitäten von 469 nicht symmetrieäquivalenten Reflexen mit einem Philips-Vierkreisdiffraktometer PW 1100 [Cu K α -Strahlung, $\lambda(K\alpha)=1,5418$ Å, Graphit-Monochromator, ω - 2θ -Methode, Szintillationszähler] gemessen. Damit wurde ein vollständiger Datensatz im Bereich $\sin \theta/\lambda \leq 0,57$ Å⁻¹ erfasst. Zur laufenden Kontrolle wurden während der Messung in regelmässigen Abständen drei Referenzreflexe gemessen. Um eine ausreichende Auflösung aller Zwillingsreflexe zu gewährleisten, wurde nicht die wegen geringerer Absorption besser geeignete Mo K α -Strahlung verwendet. Der lineare Absorptionskoeffizient für Cu K α -Strahlung beträgt 340 cm⁻¹ ($\mu R_{\text{max}}=1,2$). Eine Absorptionskorrektur wurde unter der Annahme eines zylinderförmigen Kristalls durchgeführt. Die Intensitäten wurden auf Lorentz- und Polarisationsfaktoren korrigiert.

Der zur Messung benutzte Kristall war nach [001] verzwilligt. Die Reflexe $hk0$ des einen Individuums fallen demnach mit den Reflexen $\bar{h}\bar{k}0$ des anderen exakt zusammen, was durch die Messung von Reflexprofilen bestätigt wurde. Die restlichen Reflexe hkl mit $l \neq 0$ sind mit Cu K α -Strahlung für beide Individuen gut auflösbar.

Lösung und Verfeinerung der Struktur

Ein statistischer Intensitätstest deutete darauf hin, dass $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisiert. Aus der dreidimensionalen Pattersonsynthese konnte ein vollständiges Strukturmodell abgeleitet werden. Die Anfangsparameter des Mo-Atoms und der vier O-Atome der asymmetrischen Einheit wurden erst mit isotropen, anschliessend mit anisotropen Temperaturfaktoren bis zur Konvergenz verfeinert (volle Matrix). Als R -Werte resultierten $R_1=5,6\%$ und $R_2=6,3\%$ bei isotroper sowie $R_1=4,3\%$ und $R_2=4,9\%$ bei anisotroper Verfeinerung, wobei $R_1 = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$ und $R_2 = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$ jeweils für alle Reflexe einschliesslich Nullreflexe ist. Das Gewichtsschema basierte im wesentlichen auf den statistischen Fehlern der Nettolaten I : $w = 4F_o^2 / [\sigma(F_o^2)]^2$ mit $\sigma(F_o^2) = \{[\sigma(I)]^2 +$

$(0,03I)^2\}^{1/2}$. Lp⁻¹. Alle Reflexe mit $I < 2\sigma(I)$ wurden als nicht beobachtet behandelt ($w=0$).

Die Strukturfaktoren der $hk0$ -Reflexe waren entsprechend den Intensitätsverhältnissen der beiden Zwillingsindividuen auf ein Individuum reduziert.

Die abschliessende Differenz-Fourier-Synthese zeigte Restelektronendichte-Maxima bis zu $1,2$ e Å⁻³. Das stärkste Maximum der Differenzsynthese liess sich eindeutig einem der beiden unabhängigen H-Atome der Struktur zuordnen. Bei konstantem Temperaturfaktor ($B=4,0$ Å²) wurden seine Koordinaten gemeinsam mit den Koordinaten und anisotropen Temperaturfaktoren der übrigen Atome verfeinert bis zu R -Werten von $R_1=4,7\%$, $R_2=4,2\%$. Die verfeinerten Parameter sind $x=0,30$ (2), $y=0,53$ (2), $z=0,57$ (2). Die Atomformfaktoren für Mo und O wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1968), die für H der Arbeit von Stewart, Davidson & Simpson (1965) entnommen. Es gelang nicht, die Position des zweiten H-Atoms aus der Differenz-Fourier-Synthese eindeutig zu bestimmen. Dies wird bei der späteren Diskussion des möglichen Wasserstoffbrückenbindungssystems plausibel.

Die Parameter der Atome mit den isotropen Temperaturfaktoren sind in Tabelle 1 angegeben. Die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren

Tabelle 1. Koordinaten der Atome und isotrope Temperaturfaktoren

In Klammern in dieser und der folgenden Tabelle Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stelle.

	x	y	z	B [Å ²]*
Mo	0,2056 (1)	0,0409 (1)	0,2550 (2)	0,696 (34)
O(1)	0,4551 (12)	0,2005 (14)	0,3192 (22)	1,79 (19)
O(2)	-0,1293 (11)	-0,0590 (13)	0,2338 (21)	1,11 (17)
O(3)	0,1788 (13)	-0,2362 (13)	0,1227 (24)	1,74 (19)
H ₂ O	0,1904 (12)	0,4028 (13)	0,4125 (23)	1,48 (18)

* B -Werte vor anisotroper Verfeinerung.

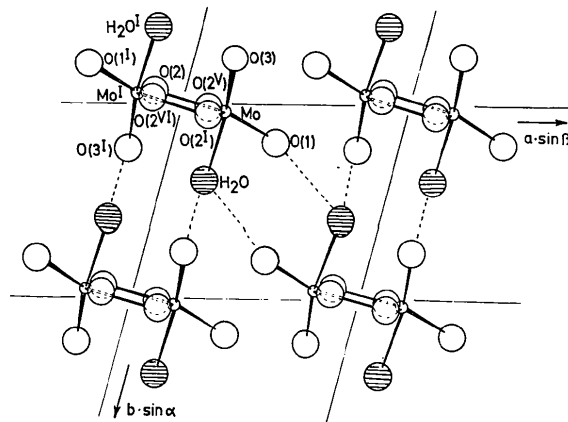


Fig. 1. Projektion der Struktur parallel [001] mit Bezeichnung der Atome. Alle O(2)-Atome haben die Koordinationszahl 3. O(2) z.B. ist an Mo^{III} [in c-Richtung über O(2)], Mo [gleiche Höhe mit O(2)] und Mo^I [in c-Richtung unter O(2)] gebunden. Wahrscheinliche Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt gezeichnet.

(*U*-Werte bezogen auf das kristallographische Achsensystem) sowie die mittleren Schwingungsamplituden bezogen auf die Hauptachsen der Schwingungsellipsoide sind in den Tabellen 2(a) und (b) aufgeführt; Tabelle 3 zeigt den Vergleich der beobachteten Strukturfaktoren mit den berechneten.

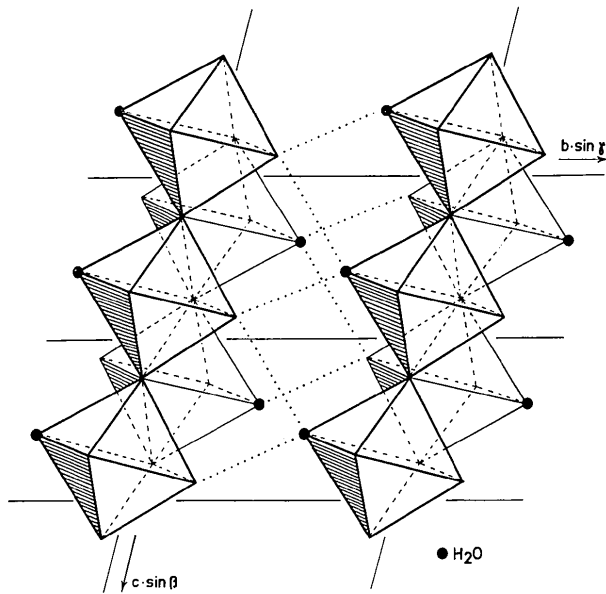


Fig. 2. Projektion der Struktur parallel [100]. Wahrscheinliche Wasserstoffbrückenbindungen sind gepunktet gezeichnet.

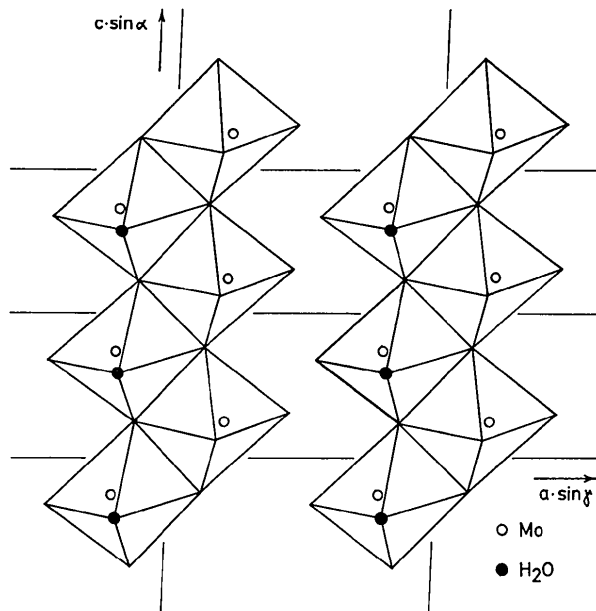


Fig. 3. Projektion der Struktur parallel [010]. Darstellung der Struktur als Oktaederdoppelketten mit koordinierten H₂O-Molekülen.

Tabelle 2. Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren und die mittleren Schwingungsamplituden

(a) Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (für Mo in Einheiten 10⁻⁴ Å², für O in Einheiten 10⁻³ Å²). Die verwendeten anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert als $\exp[-2\pi^2(U_{11}a^{*2}h^2 + U_{22}b^{*2}k^2 + U_{33}c^{*2}l^2 + 2U_{12}a^*b^*hk + 2U_{13}a^*c^*hl + 2U_{23}b^*c^*kl)]$.

	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₂	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₂₃
Mo	62 (5)	69 (5)	115 (6)	22 (4)	-30 (3)	-12 (3)
O(1)	16 (4)	21 (4)	16 (4)	1 (4)	-1 (4)	3 (4)
O(2)	10 (4)	15 (4)	17 (4)	5 (3)	-2 (3)	2 (3)
O(3)	25 (5)	8 (4)	30 (5)	8 (4)	-3 (4)	-1 (3)
H ₂ O	25 (5)	6 (4)	26 (5)	5 (4)	-5 (4)	0 (3)

(b) Mittlere Schwingungsamplituden [Å] in Richtung der Schwingungsellipsoidhauptachsen und Richtungscosinus der Hauptachsen (Werte bezogen auf ein orthogonales Achsensystem: Achsen parallel *a*, *c** × *a*, *c**).

	Achse	$\sqrt{u^2}$	Richtungscosinus		
Mo	1	0,123	-0,208	-0,552	0,808
	2	0,087	-0,740	0,628	0,239
	3	0,066	-0,639	-0,549	-0,539
O(1)	1	0,175	0,736	-0,675	-0,046
	2	0,133	0,351	0,438	-0,827
	3	0,114	0,579	0,593	0,560
O(2)	1	0,137	-0,220	-0,509	0,832
	2	0,122	-0,371	0,833	0,411
	3	0,092	-0,902	-0,219	-0,372
O(3)	1	0,188	0,349	0,394	-0,851
	2	0,154	0,890	0,146	0,433
	3	0,075	0,294	-0,908	-0,300
H ₂ O	1	0,181	0,678	0,284	-0,678
	2	0,149	0,728	-0,132	0,672
	3	0,077	0,101	-0,950	-0,297

Tabelle 3. Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren (× 10)

<i>hkl</i>	beobachtet	berechnet
001	100	100
010	100	100
011	100	100
012	100	100
013	100	100
014	100	100
015	100	100
016	100	100
017	100	100
018	100	100
019	100	100
020	100	100
021	100	100
022	100	100
023	100	100
024	100	100
025	100	100
026	100	100
027	100	100
028	100	100
029	100	100
030	100	100
031	100	100
032	100	100
033	100	100
034	100	100
035	100	100
036	100	100
037	100	100
038	100	100
039	100	100
040	100	100
041	100	100
042	100	100
043	100	100
044	100	100
045	100	100
046	100	100
047	100	100
048	100	100
049	100	100
050	100	100
051	100	100
052	100	100
053	100	100
054	100	100
055	100	100
056	100	100
057	100	100
058	100	100
059	100	100
060	100	100
061	100	100
062	100	100
063	100	100
064	100	100
065	100	100
066	100	100
067	100	100
068	100	100
069	100	100
070	100	100
071	100	100
072	100	100
073	100	100
074	100	100
075	100	100
076	100	100
077	100	100
078	100	100
079	100	100
080	100	100
081	100	100
082	100	100
083	100	100
084	100	100
085	100	100
086	100	100
087	100	100
088	100	100
089	100	100
090	100	100
091	100	100
092	100	100
093	100	100
094	100	100
095	100	100
096	100	100
097	100	100
098	100	100
099	100	100
100	100	100

Beschreibung der Struktur und Diskussion

Fig. 1 zeigt eine Projektion der Struktur parallel [001] und enthält die Bezeichnung der Atome. Fig. 2 und 3 stellen Projektionen der Struktur parallel [100] und [010] dar, wobei der Anschaulichkeit halber jeweils zwei Elementarzellen gezeichnet sind.

Die Struktur besteht aus [MoO₅(H₂O)]-Oktaedern, die über Kanten zu unendlichen Oktaederdoppelketten verknüpft sind. Jedes Oktaeder ist über gemeinsame Kanten mit zwei weiteren Oktaedern verknüpft. Neben den drei Brückensauerstoffatomen hat jedes Mo-Atom zwei endständige Sauerstoff-Atome, sowie als Teil des Koordinationsoktaeders ein koordinativ gebundenes (terminales) H₂O-Molekül.

Die Oktaederdoppelketten sind untereinander nur

über schwache Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft. Daraus und aus den kovalenten Bindungen längs der Nadelachse wird der nadelförmige Habitus und das leichte Aufsplintern der Kristalle entlang der kristallographischen *c*-Achse sowie auch speziell die Tendenz zur Ausbildung einer Order-Disorder-Struktur (nicht streng translatorische Wiederholung der Doppelkette als eindimensionales Strukturelement) verständlich. Ebenso erklärt sich von der Struktur her das Prinzip der Verzwilligung des Messkristalls nach [001]: In dem durch 180°-Drehung um die *c*-Achse erzeugten Zwillingsindividuum besteht an den Grenzflächen zum Hauptindividuum lediglich eine etwas andere gegenseitige Orientierung der Oktaederdoppelketten, wodurch nur das Wasserstoffbrückenbindungssystem geringfügig geändert wird.

In Tabelle 4 sind die $\text{Mo} \cdots \text{Mo}$ -Abstände sowie die $\text{Mo}-\text{O}$ -Bindungsabstände eines Koordinationsoktaeders aufgeführt. Tabelle 5 enthält die $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$ -Bindungswinkel und nichtgebundene $\text{O} \cdots \text{O}$ -Abstände innerhalb der $[\text{MoO}_5(\text{H}_2\text{O})]$ -Oktaeder. Ausserdem sind in Tabelle 5 weitere inter- und intramolekulare $\text{O} \cdots \text{O}$ -Abstände bis zu 3,6 Å angegeben. Wie aus Tabelle 4 hervorgeht, treten im verzerrten $[\text{MoO}_5(\text{H}_2\text{O})]$ -Oktaeder zwei sehr kurze $\text{Mo}-\text{O}$ -Abstände zu den terminalen Sauerstoffatomen O(1) und O(3), zwei um *ca.* 0,26 Å längere Abstände zu Brückensauerstoffatomen [O(2ⁱ), O(2^v)] und zwei sehr lange Abstände zu einem weiteren Brückensauerstoffatom [O(2)] und zum koordinierten H_2O -Molekül auf. Die beiden terminalen O-Atome stehen in *cis*-Stellung zueinander, in *trans*-Stellung zu ihnen befinden sich die besonders schwache Brückenbindung (2,277 Å) zu O(2) und die Bindung zum koordinierten H_2O (2,346 Å). Diese Art der Oktaederverzerrung mit zwei kurzen *cis*- $\text{Mo}-\text{O}$ -Bindungslängen in der Grössenordnung 1,7 Å, sehr schwachen Bindungen in *trans*-Stellung dazu (*ca.* 2,3 Å) und Abständen von etwa 1,9 Å zu den restlichen (Brücken)-Sauerstoffatomen liegt auch in einigen anderen Molybdän-Sauerstoffverbindungen vor, wie MoO_3 [eine der beiden kurzen *cis*-Bindungen ist hierin

Tabelle 4. $\text{Mo} \cdots \text{Mo}$ -Abstände und $\text{Mo}-\text{O}$ -Bindungsabstände der $[\text{MoO}_5(\text{H}_2\text{O})]$ -Oktaeder

$\sigma(\text{Mo} \cdots \text{Mo}) = 0,001 \text{ \AA}$, $\sigma(\text{Mo}-\text{O}) = 0,007 \text{ \AA}$.				
$\text{Mo} \cdots \text{Mo}^i$	3,400 Å	} Kantenverknüpfung		
$\text{Mo} \cdots \text{Mo}^v$	3,404			
$\text{Mo} \cdots \text{Mo}^{iii}$	3,707		} Eckenverknüpfung	
$\text{Mo} \cdots \text{Mo}^{vi}$	3,707			
$\text{Mo}-\text{O}(1)$	1,688 Å	$\text{Mo}-\text{O}(2^i)$	1,959 Å	
$\text{Mo}-\text{O}(2)$	2,277	$\text{Mo}-\text{O}(3)$	1,687	
$\text{Mo}-\text{O}(2^v)$	1,949	$\text{Mo}-\text{H}_2\text{O}$	2,346	

Die Indizes in dieser und der folgenden Tabelle beziehen sich auf folgende Transformationen der Parameter aus Tabelle 1.

i	-x	-y	-z;	vi	x	y	-1+z
ii	x	1+y	z;	vii	x	1+y	1+z
iii	x	y	1+z;	viii	1-x	1-y	-z
iv	1-x	-y	-z;	ix	1-x	-y	1-z
v	-x	-y	1-z;	x	1-x	1-y	1-z

jedoch verbrückend, nicht terminal; Andersson & Magnéli (1950); Kihlborg (1963)], $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (Mattes, Müller & Becher, 1972) und $\text{MoO}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ (Schroeder, Scherle & Hazell, 1974). Die terminalen $\text{Mo}-\text{O}$ -Bindungen von 1,688 Å gehören zu den kürzesten, die in Molybdän-Sauerstoffverbindungen gefunden wurden, und zeigen hohe π -Bindungsanteile (Cotton & Wing, 1965; Schroeder, private Mitteilung).

Tabelle 5. $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$ -Bindungswinkel [°] und nichtgebundene $\text{O} \cdots \text{O}$ -Abstände [Å] innerhalb der $[\text{MoO}_5(\text{H}_2\text{O})]$ -Oktaeder

	O(1)	O(2)	O(2 ^v)	O(2 ⁱ)	O(3)	H_2O
O(1)		161,6	102,3	104,6	104,5	84,2
O(2)	3,916		73,0	73,5	93,9	77,5
O(2 ^v)	2,839†	2,527*		143,1	100,2	79,2
O(2 ⁱ)	2,891†	2,547*	3,707		97,1	78,9
O(3)	2,669†	2,925†	2,794†	2,739†		171,2
H_2O	2,748†	2,894†	2,755†	2,751†	4,022	

Verbrückende Oktaederkanten sind mit * bezeichnet, übrige Oktaederkanten mit † bezeichnet. Standardabweichungen: $\sigma(\text{O} \cdots \text{O}) = 0,010-0,014 \text{ \AA}$; $\sigma(\text{O}-\text{Mo}-\text{O}) = 0,3-0,4^\circ$.

Einige weitere inter- und intramolekulare $\text{O} \cdots \text{O}$ -Kontakte kleiner 3,6 Å			
$\text{O}(1) \cdots \text{O}(1^x)$	3,599 Å	$\text{O}(2) \cdots \text{H}_2\text{O}^i$	2,751 Å§
$\text{O}(1) \cdots \text{O}(1^x)$	3,517	$\text{O}(2) \cdots \text{O}(3^v)$	2,794§
$\text{O}(1) \cdots \text{O}(1^x)$	3,346	$\text{O}(2) \cdots \text{O}(3^i)$	2,739§
$\text{O}(1) \cdots \text{H}_2\text{O}^x$	2,803	$\text{H}_2\text{O} \cdots \text{O}(3^{ii})$	2,862
$\text{O}(1) \cdots \text{O}(3^{ix})$	3,346	$\text{H}_2\text{O} \cdots \text{O}(3^{vii})$	3,098
$\text{O}(1) \cdots \text{O}(3^{iv})$	3,069	$\text{H}_2\text{O} \cdots \text{O}(3^v)$	3,125§
$\text{O}(2) \cdots \text{H}_2\text{O}^v$	2,755§	$\text{H}_2\text{O} \cdots \text{O}(3^i)$	3,056§

§ Intramolekulare $\text{O} \cdots \text{O}$ -Kontakte.

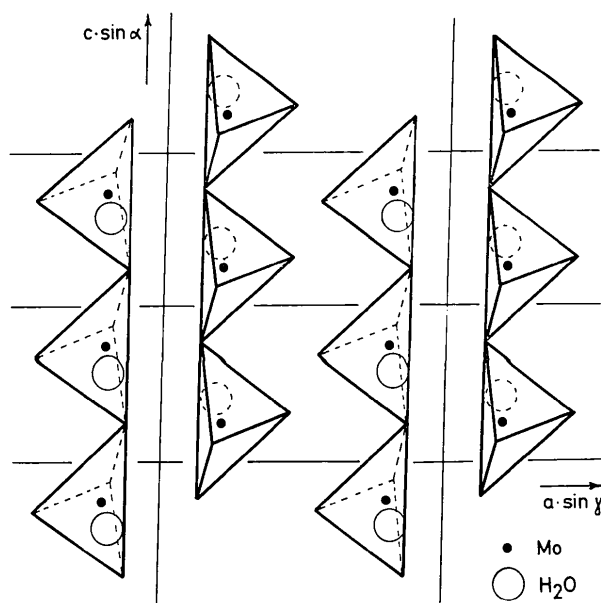


Fig. 4. Projektion der Struktur parallel [010]. Darstellung der Struktur als Tetraederketten mit isolierten Kristallwassermolekülen.

Die Oktaederverzerrung mit vier kurzen und zwei sehr langen Mo–O-Abständen führt zu quasi-tetraedrischen Koordinationspolyedern um Molybdän und damit zu einer alternativen Beschreibung der gefundenen Struktur. So lässt sich die Struktur des weissen $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Grenzfall durch über Ecken zu Ketten verknüpfte MoO_4 -Tetraeder mit isolierten Kristallwassermolekülen beschreiben. Fig. 4 zeigt die Struktur in der gleichen Projektion wie Fig. 3 (beide parallel [010]), jedoch in der alternativen Betrachtungsweise als Tetraederketten.

Eine weitere Beschreibungsmöglichkeit der Struktur ist formal die einer (verzerrten) kubisch-dichtesten Kugelpackung der Sauerstoffatome mit teilweiser Besetzung der oktaedrischen Lücken durch Mo. Die parallel zu $(\bar{1}30)$ liegenden Ebenen der dichtesten Packung sind in Fig. 1 (Projektion parallel [001]) zu erkennen.

Die in Tabelle 5 enthaltenen Abstände des koordinierten H_2O -Moleküls zu endständigen Sauerstoffatomen der Nachbarketten lassen $\text{O}(1^*)$ mit $d = 2,803 \text{ \AA}$, $\text{O}(3^{\text{ii}})$ mit $d = 2,862 \text{ \AA}$ und $\text{O}(3^{\text{vii}})$ mit $d = 3,098 \text{ \AA}$ als H-Akzeptoren im Wasserstoffbrückenbindungssystem geeignet erscheinen. Diese Abstände zu den möglichen Akzeptoren deuten an, dass die Wasserstoffbrückenbindungen in dieser Struktur nicht sehr stark sind [zum Vergleich: im $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sind die kürzesten $\text{O}(\text{H}_2\text{O}) \cdots \text{O}$ -Abstände $2,698 \text{ \AA}$ (Krebs, 1972)].

Aus der ΔF -Synthese nach Verfeinerung der Mo- und O-Parameter konnte das erste H-Atom eindeutig aus dem stärksten Maximum ($1,2 \text{ e \AA}^{-3}$) ermittelt werden {nach Verfeinerung $d[\text{O}(\text{H}_2\text{O})\text{--H}(1)] = 0,94 \text{ \AA}$, $\angle \text{Mo--O}(\text{H}_2\text{O})\text{--H}(1) = 116^\circ$ }. Wie vermutet bildet H(1) zu einem Atom der Sorte O(1) der Nachbardoppelkette eine Wasserstoffbrücke { $d[\text{H}(1) \cdots \text{O}(1)] = 1,93 \text{ \AA}$, $\angle \text{O}(\text{H}_2\text{O})\text{--H}(1) \cdots \text{O}(1) = 154^\circ$ }. Die Position des zweiten Wasserstoffatoms liess sich aus der Differenz-Fourier-Synthese nicht eindeutig ermitteln. Für dieses Atom bleiben als H-Akzeptoren $\text{O}(3^{\text{ii}})$ und $\text{O}(3^{\text{vii}})$. Bei vereinfachender Annahme von sp^3 -Hybridisierung am $\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ werden zwei sp^3 -Hybridorbitale zur Bindung zu Mo bzw. H(1) herangezogen,

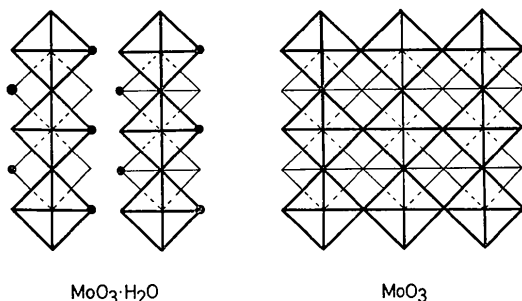


Fig. 5. Idealisierte Darstellung der Strukturen von $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und MoO_3 . Die Doppelketten des $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sind gegeneinander leicht in Kettenrichtung gegeneinander verschoben.

während die beiden restlichen für die Bindung zu H(2) zur Verfügung stehenden Hybridorbitale in grober Näherung in Richtung der möglichen H-Akzeptoren $\text{O}(3^{\text{ii}})$ und $\text{O}(3^{\text{vii}})$ liegen. Somit ist eine Fehlordnung von H(2) über diese beiden Positionen mit einer alternativen Ausbildung von H-Brücken zu $\text{O}(3^{\text{ii}})$ und $\text{O}(3^{\text{vii}})$ wahrscheinlich. Hinweise für die Richtigkeit dieser Vermutung gab auch die ΔF -Synthese, die in der Nähe der zu erwartenden H(2)-Positionen Restmaxima von etwa halber Intensität des H(1)-Maximums aufwies.

Die wahrscheinlichen H-Brücken sind in Fig. 1 und 2 durch gepunktete bzw. gestrichelte Linien dargestellt.

Interessant ist die strukturchemische Einordnung des weissen $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in die Reihe der Isopoly-molybdate und 'Molybdänsäuren'. Mit steigendem Ansäuerungsgrad bilden sich in sauren, wässrigen Molybdatlösungen zunehmend höher kondensierte Isopolymolybdate, wobei eine Endstufe der Kondensation nach neueren Untersuchungen bei einem $\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}^{8-}$ -Ion (Tytko, Schönfeld, Buss & Glemser, 1973) erreicht zu sein scheint. Bei weiterer Säurezugabe tritt in Lösung Desaggregation ein, und die ausfallenden Verbindungen sind polymer. In der Reihenfolge zunehmenden Ansäuerungsgrades kristallisieren aus solchen stark sauren Lösungen 'Dekamolybdate', weisses Molybdäntrioxidmonohydrat, gelbes Molybdäntrioxiddihydrat. Die Struktur des weissen $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ weist grosse Ähnlichkeit mit den Strukturen der sogenannten 'Dekamolybdate' auf. Die 'Dekamolybdate' sind zwar Salze, enthalten jedoch keine isolierten Polyanionen. Die Strukturen der 'Dekamolybdate' enthalten wie die des weissen Monohydrats Oktaederdoppelketten als Grundbausteine, die hier allerdings über gemeinsame Ecken dreidimensional verknüpft sind. Dabei werden von der Struktur Tunnel gebildet, in denen sich die Kationen befinden (Krebs & Böschen, in Vorbereitung).

Die strukturellen Beziehungen des weissen $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zum $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und zum gelben $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, die beide eine Schichtenstruktur aus eckenverknüpften $\text{MoO}_5\text{H}_2\text{O}$ -Oktaedern bilden (Krebs 1972; Günter, 1972) scheinen auf den ersten Blick lediglich in der Koordination je eines H_2O -Moleküls direkt an Molybdän zu bestehen. Weitere strukturelle Beziehungen der drei Molybdäntrioxidhydrate werden erst im Vergleich mit der Struktur des wasserfreien MoO_3 (Andersson & Magnéli, 1950; Kihlberg, 1963) deutlich. Fig. 5 zeigt eine stark vereinfachte Darstellung der Struktur des $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (die Doppelketten sind in der Zeichnung so gegeneinander verschoben, dass die Oktaederecken nicht mehr 'auf Lücke', sondern gegenüber stehen) im Vergleich zu einer vereinfachten Darstellung der Struktur des MoO_3 . Es ist anschaulich zu entnehmen, dass sich die Struktur des MoO_3 von der des weissen $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ durch Abspalten von H_2O und nachfolgende Verknüpfung über gemeinsame Ecken [O(3)] zu Schichten ableiten lässt.

Auf ähnliche Weise lässt sich die Struktur des

MoO_3 aus den Strukturen vom $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und gelbem $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ableiten, indem je zwei Einzelschichten der Oxidhydrate nach Entfernen von H_2O zu den Doppelschichten des MoO_3 kombiniert werden (Günter, 1972).

Die Struktur des $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ weist ausserdem gewisse Beziehungen zu der von $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Atovmyan & Aliev, 1971; Schroeder & Nørlund Christensen, 1972; Schulz & Schroeder, 1973; Schroeder & Schulz, 1973) auf. Ersetzt man die beiden *trans*-Chloratome dieser Struktur durch Sauerstoff und fügt je zwei Einzelketten zu Doppelketten zusammen, so erhält man die Struktur des $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Alle Rechnungen wurden mit einer PDP 10-Anlage durchgeführt. Es wurden die dem Brookhaven National Laboratory Programmsystem entnommenen und modifizierten Versionen der Programme *ORFLS* und *ORFFE* von Busing, Martin & Levy (1962, 1964) und *FORDAP* von Zalkin (1962), sowie eigene Programme verwendet.

Nach Fertigstellung des Manuskriptes dieser Arbeit erhielten wir Kenntnis davon, dass H. R. Oswald und Mitarbeiter (Zürich) im Rahmen topotaktischer Untersuchungen unabhängig von uns ebenfalls eine Strukturuntersuchung des $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (wegen schlechterer Kristallqualität allerdings mit höheren Fehlergrenzen) durchgeführt haben und ihre Ergebnisse im *Journal of Solid State Chemistry* zu publizieren beabsichtigen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. F. Liebau und Herrn Dr. K.-F. Hesse vom Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Kiel für die Möglichkeit der Datenmessung am Philips-Diffraktometer. Weiter gilt unser Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen und finanzielle Unterstützung.

Literatur

ANDERSSON, G. & MAGNÉLI, A. (1950). *Acta Chem. Scand.* **4**, 793–797.

ATOVMYAN, L. O. & ALIEV, Z. G. (1971). *Zh. Strukt. Khim.* **12**, 732–734.

BÖSCHEN, I., BUSS, B. & KREBS, B. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 48–56.

BÖSCHEN, I., BUSS, B., KREBS, B. & GLEMSER, O. (1973). *Angew. Chem.* **85**, 409.

BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.

BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.

COTTON, F. A. & WING, R. M. (1965). *Inorg. Chem.* **4**, 867–873.

FREEDMAN, M. L. (1959). *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 3834–3839.

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie (1935). *Molybdän*. Syst. Nr 53, S. 109–110. Berlin.

GÜNTER, J. R. (1972). *J. Solid State Chem.* **5**, 354–359.

International Tables for X-ray Crystallography (1968). Bd. III. Birmingham: Kynoch Press.

KIHLBORG, L. (1963). *Ark. Kem.* **21**, 357–364.

KREBS, B. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, S104.

KREBS, B. (1970). *Chem. Commun.* S. 50–51.

KREBS, B. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2222–2231.

KREBS, B. & BÖSCHEN, I. (1974). In Vorbereitung.

MATTES, R., MÜLLER, G. & BECHER, H. J. (1972). *Z. anorg. allgem. Chem.* **389**, 177–187.

ROSENHEIM, A. & DAVIDSOHN, I. (1903). *Z. anorg. allgem. Chem.* **37**, 314–325.

SCHROEDER, F. A. & NØRLUND CHRISTENSEN, A. (1972). *Z. anorg. allgem. Chem.* **392**, 107–123.

SCHROEDER, F. A., SCHERLE, J. & HAZELL, R. (1974). In Vorbereitung.

SCHROEDER, F. A. & SCHULZ, H. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 333–336.

SCHULZ, H. & SCHROEDER, F. A. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 322–333.

STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

TYTKO, K. H., SCHÖNFELD, B., BUSS, B. & GLEMSER, O. (1973). *Angew. Chem.* **85**, 305–307.

ZALKIN, A. (1962). *FORDAP*, Lawrence Radiation Laboratory, P.O. Box 808, Livermore, California.

ÅSRINK, S. & BRANDT, B. G. (1971). *Chem. Scr.* **1**, 169–181.