

Professor Dr J. Fuchs danke ich für die Überlassung der Kristalle von (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub>].nH<sub>2</sub>O, Dr Christenhuss für die Mikrosondenuntersuchung des Na<sub>3</sub>[PMO<sub>9</sub>O<sub>31</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>].nH<sub>2</sub>O und Professor R. Allmann für viele Diskussionen bei der Anfertigung dieser Arbeit. Mein Dank gilt auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

#### Literatur

ALLMANN, R. & D'AMOUR, H. (1974). Coll. Abs. Suppl. S. 19, 2nd Eur. Cryst. Meeting, Keszthely.  
ALLMANN, R. & D'AMOUR, H. (1975). *Z. Kristallogr.* Im Druck.

D'AMOUR, H. & ALLMANN, R. (1974). *Naturwissenschaften*, **61**, 31.  
DAWSON, B. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 113–126.  
EVANS, H. T. (1971). *Perspect. Struct. Chem.* **4**, 1–59.  
GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.  
HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040–1044.  
NOE-SPIRLET, M.-R., BUSING, W. R., BROWN, G. M. & LEVY, H. A. (1974). Abs. S. 267, Amer. Cryst. Assoc. Summer Meeting, Univ. Park, Pennsylvania.  
SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925–946.  
SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1046–1048.  
STRANDBERG, R. (1974). *Acta Chem. Scand.* **A28**, 217–225.  
WEAKLEY, T. J. R. (1974). *Struct. Bond.* **18**, 131–176.  
WU, H. (1920). *J. Biol. Chem.* **43**, 189.

*Acta Cryst.* (1976). **B32**, 740

## Die Kristallstruktur des Tributylammoniumdekawolframats [(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>NH]<sub>4</sub>W<sub>10</sub>O<sub>32</sub>\*

VON JOACHIM FUCHS, HANS HARTL, WOLFGANG SCHILLER UND UWE GERLACH

*Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin, 1 Berlin 33, Deutschland (BRD)*

(Eingegangen am 27. Mai 1975; angenommen am 16. Juli 1975)

Tributylammonium decatungstate, [(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>NH]<sub>4</sub>W<sub>10</sub>O<sub>32</sub>, crystallizes in space group *P2<sub>1</sub>/c* with *a* = 12·149 (6), *b* = 13·185 (6), *c* = 24·849 (6) Å, β = 95·36 (10)°, *V* = 3963 Å<sup>3</sup> and *Z* = 2. The crystal structure was determined by the heavy-atom method and refined by the least-squares method to *R* = 7·5 % for 4881 reflexions including 1587 unobserved ones. In the decatungstate anion two W<sub>5</sub>O<sub>18</sub> units are bonded mirror-symmetrically through four corner-sharing O atoms with formation of an empty octahedral space. In the W<sub>5</sub>O<sub>18</sub> unit five distorted WO<sub>6</sub> octahedra are bonded *via* common edges with one O atom common to each of them. The symmetry of the anion W<sub>10</sub>O<sub>32</sub><sup>4-</sup> is nearly *4/mmm*. The decatungstate ions are connected to four tributylammonium cations *via* hydrogen bonds. The infrared and Raman spectra are discussed. Diffuse scattering was observed on films taken with long exposures. It could be shown that the form and intensity of the diffuse scattering are related to the structure by the difference Fourier transform of the W<sub>10</sub>O<sub>32</sub><sup>4-</sup> anions. There exists intermolecular coupling in one direction.

### Einleitung

Beim Ansäuern einer Alkaliwolframatlösung entsteht das Oxidhydrat WO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O. Der Übergang vom monomeren WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> zum hochmolekularen Endprodukt verläuft über niedermolekulare Zwischenstufen, über Polyanionen. Zwei von ihnen sind verhältnismässig stabil und seit längerem bekannt. Jander & Krüerke (1951) berichten über das Parawolframat *A*, das momentan beim Ansäuern einer Wolframatlösung (in optimaler Ausbeute bei Zugabe von 7H<sup>+</sup>/WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) entsteht und über ein Metawolframat *A*, das sich bei einem höheren Ansäuerungsgrad (>9H<sup>+</sup>/WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) bildet. Während weitgehende Einmütigkeit darüber be-

steht, dass es sich beim Parawolframat *A* um ein Hexawolframat, [HW<sub>6</sub>O<sub>21</sub>·aq]<sup>3-</sup> handelt (Souhay, 1943; Sasaki, 1961; Glemser & Höltje, 1965), war der Aggregationsgrad des bei höheren Säuregraden auftretenden Polyanions lange umstritten. Von Jander & Krüerke wurde es als Hexamer, [H<sub>3</sub>W<sub>6</sub>O<sub>21</sub>·aq]<sup>3-</sup> von Glemser & Höltje als Dodekawolframat, [W<sub>12</sub>O<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>]<sup>2-</sup>, beschrieben. Erst in den letzten Jahren wurde es als Dekawolframat, W<sub>10</sub>O<sub>32</sub><sup>4-</sup>, erkannt (Birkholz, Fuchs, Schiller & Stock, 1971).

Einkristalle von Salzen dieser Polysäuren konnten aus wässriger Lösung bisher nicht erhalten werden. Lässt man angesäuerte Wolframatlösungen einige Zeit stehen, so wandeln sich die primär entstandenen Polyanionen in thermodynamisch stabilere Teilchen um. Aus dem Parawolframat *A* entsteht über mindestens ein Zwischenprodukt das Parawolframat *Z*,

\* Über die Anionenstruktur wurde berichtet: Fuchs, Hartl & Schiller (1973).

$[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ . Das Dekawolframation stabilisiert sich zum 'echten' Metawolframation,  $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$ , wobei als Zwischenstufe das sog.  $\psi$ -Metawolframation auftritt. Bei Kristallisationsversuchen aus angesäuerten Alkali- oder Ammoniumwolframatlösungen erhält man daher nicht Parawolframate *A* oder Dekawolframate, sondern die stabileren Parawolframate *Z* bzw. 'echten' Metawolframate, deren Anionenstrukturen bekannt sind (Lindqvist, 1952; Lipscomb, 1965; Weiss, 1969; Allmann, 1971; Keggin, 1933). Erst die systematische Untersuchung polysaurer Salze mit organischen Kationen (Fuchs, 1973) hat Möglichkeiten zur Darstellung kristallisierter Dekawolframate aufgezeigt.

Bei Zugabe bestimmter organischer Basen zu angesäuerten Wolframatlösungen fallen Gemische von Polywolframat aus, die sich dank ihrer unterschiedlichen Löslichkeit in organischen Solventien leicht trennen und umkristallisieren lassen. Tributylammoniumdekawolframat wird zweckmässig mit Methanol, Triethylammoniumdekawolframat mit Aceton, das Tetraphenylphosphoniumsalz mit Dichloräthan extrahiert. Tributylammoniumdekawolframat wird auch durch Hydrolyse von Wolfram(VI)-säuretetraäthylester in Gegenwart von Tributylamin (Jahr & Fuchs, 1968) oder durch Reaktion von  $WO_3 \cdot H_2O$  mit Tributylamin (Fuchs, 1973) erhalten.

### Experimentelles

Tributylammoniumdekawolframat wurde durch Umsetzung einer angesäuerten Natriumwolframatlösung ( $1,8 H^+/WO_4^{2-}$ ) mit neutraler Tributylammoniumacetatlösung erhalten. Der Niederschlag enthält in geringerer Menge Salze anderer Polywolframsäuren, die durch Umkristallisieren entfernt werden können. Einkristalle in brauchbarer Grösse wurden durch Umkristallisieren aus siedendem Äthanol gewonnen, wobei die Abkühlung des Lösungsmittels über mehrere Tage ausgedehnt wurde. Die Substanz kristallisiert dabei in Form von schwach gelb gefärbten, sechseckigen Plättchen. Die Gitterkonstanten der monoklinen Substanz wurden aus geeichten Weissenbergaufnahmen (Eichsubstanzen: Ag-Draht und Si-Pulver) bestimmt. Unter Verwendung hochindizierter Reflexe (Cu  $K\alpha$ -Strahlung,  $\alpha_1\alpha_2$ -Aufspaltung) wurden folgende, verfeinerte Gitterkonstanten erhalten (Hartl, Freiwald, Schiller & Fuchs, 1971):  $a = 12,149$  (6),  $b = 13,185$  (6),  $c = 24,849$  (6) Å,  $\beta = 95,36$  (10)°,  $V = 3963,1$  Å<sup>3</sup>.

Die systematischen Auslöschungen (Reflexe  $h0l$  nur mit  $l = 2n$ ,  $0k0$  nur mit  $k = 2n$  vorhanden) zeigten, dass nur die Raumgruppe  $P2_1/c$  in Frage kommt. Unter der Annahme von zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle resultiert eine berechnete Dichte von  $2,60$  g cm<sup>-3</sup>, die gut mit dem nach der Schwebemethode (Bromoforn/Butanol) ermittelten Wert von  $2,59$  g cm<sup>-3</sup> übereinstimmt. Die Intensitätsmessungen wurden auf einem lochstreifengesteuerten Siemens-Vierkreisdiffraktometer nach der Methode der Fünfwertmessung durchge-

führt (Cu  $K\alpha$ -Strahlung, Ni-Filter,  $\theta/2\theta$ -scan, Szintillationszähler). Da der Absorptionskoeffizient der Verbindung für Cu  $K\alpha$ -Strahlung mit  $\mu = 272,8$  cm<sup>-1</sup> relativ gross ist, wurde zur Erleichterung der Absorptionskorrektur ein zu einer Kugel geschliffener Kristall mit einem Durchmesser von  $0,11$  mm verwendet ( $0,237 \leq A \leq 0,295$ ). Innerhalb des Messbereiches von  $2\theta < 55^\circ$  wurden 4881 kristallographisch unabhängige Reflexe registriert. Davon hatten 1587 Reflexe Intensitäten, deren Werte kleiner als  $2\sigma_I$  waren. Diese Reflexe wurden als unbeobachtet eingestuft und es wurde ihnen als Intensität der Betrag des Fehlers  $\sigma_I$  zugewiesen: Der Fehler  $\sigma_I$  setzt sich aus dem statistischen Fehler der Gesamtzählrate und einem Zusatzglied (3% der Reflexintensität) zusammen.

### Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Im Tributylammoniumdekawolframat besitzen die beiden Anionen  $[W_{10}O_{32}]^{4-}$  in der Elementarzelle aufgrund der Raumgruppe  $P2_1/c$  ein Symmetriezentrum. Die Koordinaten der fünf kristallographisch unabhängigen Wolframatome wurden einer dreidimensionalen Patterson-Synthese entnommen. Das dabei erhaltene Schweratommodell konnte bis zu einem *R*-Wert von 16,5% verfeinert werden. Aus anschliessenden Differenz-Fourier-Synthesen wurden nacheinander die Sauerstoff-, Stickstoff- und Kohlenstoffatome lokalisiert. Die räumliche Ausdehnung der Elektronendichtemaxima der Kohlenstoffatome innerhalb der Butylketten wird mit zunehmendem Abstand vom Stickstoffatom grösser. (Vergleiche Temperaturfaktoren Tabelle 1.) Eine Parameterverfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate unter Berücksichtigung von anisotropen Temperaturfaktoren für Wolfram und von isotropen Werten für die Leichtatome ergab einen konventionellen Zuverlässigkeitsindex  $R = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum|F_o|$  von 7,5% und einen gewichteten *R*-Wert  $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$  von 9,6%. Folgendes Gewichtsschema wurde verwendet:  $w = xy$ .  $x = 1$  für  $\sin \theta > 0,2$ ;  $x = \sin \theta$  für  $\sin \theta \leq 0,2$ ;  $y = 1$  für  $F_o \leq 135$ ;  $y = 135/F_o$  für  $F_o > 135$ . Die Einführung eines isotropen Extinktionskoeffizienten hatte keinen signifikanten Einfluss auf die Lageparameter und den *R*-Wert, die Temperaturfaktoren erfuhren geringfügige Veränderungen. Die Atomformfaktoren für W, O, N und C wurden den Tabellen von Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964) entnommen. Die endgültigen Lageparameter und isotropen Temperaturfaktoren der Atome O, N und C sind in Tabelle 1 angegeben. Tabelle 2 enthält die Lageparameter und anisotropen Temperaturfaktoren der Wolframatome, Tabelle 3 die zugehörigen Eigenwerte der Schwingungsellipsoide und Orientierungsangaben für die Hauptachsen. Eine Analyse der durch die kleinste Quadrateverfeinerung erhaltenen anisotropen Temperaturfaktoren der Wolframatome der  $W_{10}O_{32}^{4-}$ -Einheiten ergab die in Tabelle 4 angegebenen Eigenwerte der 'rigid-body'-Bewegung (Schoemaker & Trueblood, 1968).

Tabelle 1. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren der Sauerstoff-, Stickstoff- und Kohlenstoffatome

Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Stellen der Zahlenwerte.

	x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )
O(1)	0,1657 (20)	0,4597 (19)	0,2811 (9)	6,8 (5)
O(2)	-0,0418 (25)	0,1943 (23)	0,4170 (11)	8,2 (6)
O(3)	0,3500 (23)	0,3992 (22)	0,4942 (11)	7,4 (7)
O(4)	0,1479 (22)	0,7747 (20)	0,4296 (10)	6,9 (6)
O(5)	-0,2392 (23)	0,5716 (22)	0,3541 (11)	7,6 (6)
O(1,2)	0,0554 (17)	0,3416 (16)	0,3551 (8)	5,0 (5)
O(1,3)	0,2419 (19)	0,4349 (18)	0,3913 (9)	5,6 (5)
O(1,4)	0,1489 (18)	0,6090 (17)	0,3619 (9)	5,2 (5)
O(1,5)	-0,0326 (18)	0,5096 (17)	0,3244 (9)	5,5 (5)
O(2,3)	0,1431 (19)	0,3129 (18)	0,4605 (8)	5,9 (5)
O(3,4)	0,2340 (17)	0,5819 (16)	0,4676 (8)	4,9 (5)
O(4,5)	-0,0400 (17)	0,6610 (16)	0,4025 (8)	4,9 (5)
O(2,5)	-0,1321 (16)	0,3958 (15)	0,3946 (8)	5,0 (5)
O(2,4)	-0,0562 (19)	0,3414 (18)	0,4948 (9)	5,7 (5)
O(3',5)	-0,1666 (19)	0,5515 (18)	0,4605 (9)	6,0 (5)
O(e)	0,0540 (13)	0,4872 (12)	0,4311 (6)	2,9 (3)
N(1)	0,021 (3)	0,885 (3)	0,341 (2)	7,7 (8)
N(2)	0,515 (4)	0,964 (4)	0,114 (2)	11,4 (1,3)
C(1)	0,907 (5)	0,880 (5)	0,350 (2)	10,3 (1,5)
C(2)	0,911 (6)	0,936 (5)	0,414 (3)	11,7 (1,7)
C(3)	0,807 (6)	0,906 (6)	0,439 (3)	13,8 (2,1)
C(4)	0,809 (7)	0,949 (7)	0,498 (4)	16,0 (2,6)
C(11)	0,023 (3)	0,813 (3)	0,293 (2)	6,6 (1,0)
C(12)	0,138 (4)	0,803 (4)	0,275 (2)	8,2 (1,1)
C(13)	0,138 (4)	0,719 (4)	0,233 (2)	7,8 (1,1)
C(14)	0,245 (6)	0,700 (6)	0,210 (3)	13,5 (2,0)
C(21)	0,946 (5)	0,695 (5)	0,177 (3)	10,8 (1,6)
C(22)	0,840 (5)	0,514 (4)	0,153 (2)	8,8 (1,3)
C(23)	0,784 (8)	0,634 (8)	0,159 (4)	16,7 (2,8)
C(24)	0,785 (10)	0,665 (9)	0,210 (5)	21,0 (3,8)
C(31)	0,513 (5)	0,569 (5)	0,402 (3)	10,7 (1,6)
C(32)	0,444 (7)	0,649 (7)	0,379 (3)	14,3 (2,3)
C(33)	0,494 (8)	0,752 (9)	0,406 (4)	17,3 (3,0)
C(34)	0,421 (11)	0,834 (10)	0,406 (5)	22,2 (4,1)
C(41)	0,547 (7)	0,944 (6)	0,176 (3)	14,4 (2,3)
C(42)	0,453 (9)	0,951 (9)	0,211 (4)	17,8 (3,0)
C(43)	0,524 (10)	0,952 (9)	0,278 (5)	20,4 (3,6)
C(44)	0,412 (10)	0,898 (9)	0,313 (5)	20,4 (3,6)
C(51)	0,436 (6)	0,887 (6)	0,087 (3)	11,5 (1,8)
C(52)	0,474 (6)	0,790 (6)	0,098 (3)	12,8 (2,0)
C(53)	0,386 (8)	0,728 (8)	0,056 (4)	15,7 (2,5)
C(54)	0,431 (10)	0,623 (10)	0,063 (5)	20,7 (3,7)

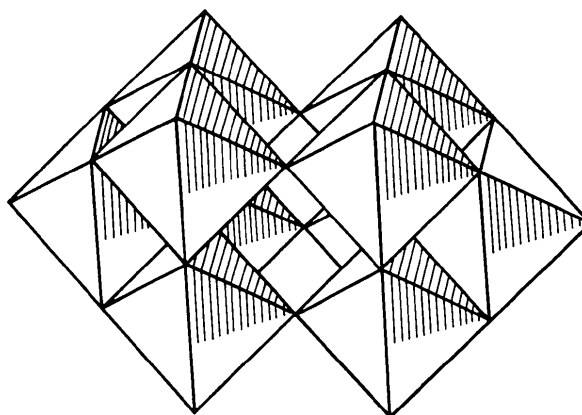
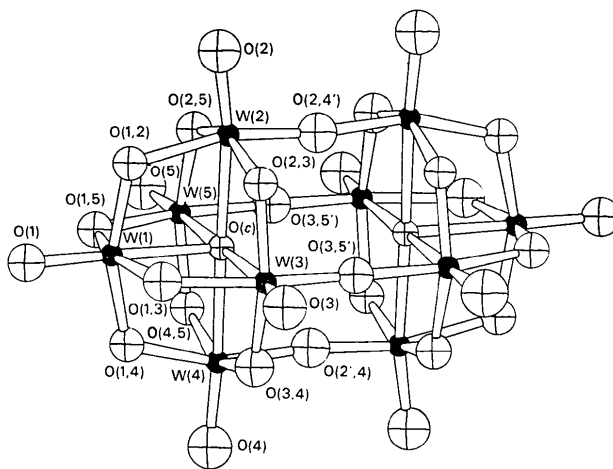
Dieses Ergebnis wird als gültig für das gesamte  $W_{10}O_{32}^-$ -Anion als starrer Einheit angenommen (siehe *Diffuse Beugung*). Eine Bindungslängenkorrektur (Scheringer) auf Grund der Librationsbewegung ergab, dass die Korrekturwerte für die W-O-Bindungen kleiner als die Standardabweichung und deshalb ohne Bedeutung

sind. Die W-W-Abstände vergrössern sich um 0,007 bis 0,023 Å entsprechend 3 bis 7 $\sigma$  (Tabelle 5).\*

## Beschreibung der Struktur

Das Tributylammoniumdekawolframatom enthält isolierte Polyanionen der Zusammensetzung  $W_{10}O_{32}^-$ . Sie

\* Eine Liste der Strukturfaktoren ist bei der British Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31280: 31 pp., 1 microfiche) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Fig. 1. Anordnung der  $WO_6$ -Oktaeder im Anion  $W_{10}O_{32}^-$ .Fig. 2. Struktur des Dekawolframatom-Anions  $W_{10}O_{32}^-$ .Tabelle 2. Atomkoordinaten und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (Å<sup>2</sup>)

Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Stellen der Zahlenwerte. Die anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert als  $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}a^{*2}h^2 + U_{22}b^{*2}k^2 + U_{33}c^{*2}l^2 + 2U_{12}a^*b^*hk + 2U_{13}a^*c^*hl + 2U_{23}b^*c^*kl)]$ .

	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
W(1)	0,12003 (12)	0,47234 (12)	0,34594 (6)	0,0438 (8)	0,0563 (10)	0,0710 (24)	0,0003 (7)	0,0069 (7)	-0,0009 (7)
W(2)	-0,00584 (15)	0,31889 (12)	0,42524 (7)	0,0846 (13)	0,0408 (9)	0,0867 (24)	-0,0131 (8)	0,0191 (9)	-0,0076 (8)
W(3)	0,21893 (12)	0,43669 (14)	0,47238 (7)	0,0374 (9)	0,0834 (12)	0,0809 (24)	0,0169 (8)	0,0054 (7)	0,0106 (9)
W(4)	0,10768 (14)	0,65333 (12)	0,43606 (7)	0,0634 (10)	0,0429 (9)	0,0820 (24)	-0,0124 (7)	0,0129 (8)	0,0001 (8)
W(5)	-0,11823 (12)	0,53685 (14)	0,38821 (7)	0,0353 (8)	0,0810 (12)	0,0759 (24)	0,0048 (8)	0,0001 (7)	0,0108 (9)

Tabelle 3. Mittlere Schwingungsamplituden (Å) in Richtung der Schwingungsellipsoidhauptachsen und Richtungscosinus der Hauptachsen bezogen auf ein orthogonales Achsensystem: Achsen parallel a, b, c\*

	Achse	$\sqrt{u^2}$	Richtungscosinus		
W(1)	1	0,2648	-0,0286	0,0600	-0,9978
	2	0,2363	-0,0233	-0,9980	-0,0592
	3	0,2074	-0,9995	0,0075	0,0317
W(2)	1	0,3134	0,6442	-0,2403	0,7261
	2	0,2695	0,7225	-0,1198	-0,6809
	3	0,1920	0,2506	0,9633	0,0964
W(3)	1	0,3066	-0,2084	-0,8138	-0,5425
	2	0,2719	-0,2568	-0,9486	0,8333
	3	0,1782	-0,9438	0,3130	-0,1061
W(4)	1	0,2882	0,2712	-0,0834	0,9589
	2	0,2568	0,8468	-0,4531	-0,2787
	3	0,1902	0,4577	0,8876	-0,0522
W(5)	1	0,2984	0,0215	-0,8012	-0,5980
	2	0,2614	0,2361	0,5849	-0,7760
	3	0,1837	0,9715	-0,1243	0,2018

Tabelle 4. Hauptachsen der Librationsbewegung von  $W_{10}O_{32}^{4-}$

Die Richtungen der Hauptachsen (in Grad) sind auf ein molekulinernes Koordinatensystem, das durch die Vektoren  $A \parallel W(1)-W(1')$ ,  $B \parallel O(3',5)-O(3,5')$  und  $C \parallel O(2',4)-O(2,4')$  definiert ist, bezogen.

	r.m.s. Amplitude	A	B	C
1	5,46°	151,5	88,1	85,4
2	2,03	71,8	144,9	56,9
3	1,43	110,9	122,7	146,2

Tabelle 5.  $W \cdots W$ -Abstände (Å),  $\sigma(W \cdots W) = 0,003$  Å (unkorrigiert und korrigiert auf Librationsbewegung)

	Unkorrigiert	Korrigiert
W(1)-W(2)	3,298	3,306
W(1)-W(3)	3,291	3,298
W(1)-W(4)	3,286	3,294
W(1)-W(5)	3,282	3,293
W(2)-W(3)	3,262	3,278
W(2)-W(5)	3,276	3,293
W(3)-W(4)	3,251	3,267
W(4)-W(5)	3,270	3,285
W(2)-W(4')	3,787	3,792
W(3)-W(5')	3,796	3,800
W(2)-W(4)	4,621	4,643
W(3)-W(5)	4,615	4,637

bestehen aus zwei zueinander symmetrischen  $W_5O_{18}$ -Einheiten, die über vier gemeinsame Sauerstoffatome so miteinander verbunden sind, dass im Zentrum ein oktaedrischer Hohlraum entsteht. In der  $W_5O_{18}$ -Einheit sind fünf verzerrte  $WO_6$ -Oktaeder über gemeinsame Kanten gebunden, wobei ein Sauerstoffatom allen fünf Oktaedern gemeinsam ist. Die gleiche  $W_5O_{18}$ -Einheit wurde kürzlich im Natriumdekawolframatocerat(IV),  $Na_6[CeW_{10}O_{36}H_2] \cdot 30H_2O$ , aufgefunden (Iball, Low & Weakley, 1974), in dem zwei  $W_5O_{18}$ -Gruppen an ein gemeinsames Ce-Atom gebunden sind.

Form lässt sich das Dekawolframatom vom Hexawolframat,  $W_6O_{25}^-$  (Henning & Hüllen, 1969) ableiten, indem ein Oktaeder entfernt wird und zwei so entstandene  $W_5O_{18}$ -Einheiten über die jeweils frei gewordenen vier Ecken verbunden werden (Fig. 1 und 2).

Das idealisierte Anion besitzt die Eigensymmetrie  $4/mmm$ . Aufgrund von Verzerrungen bleibt im Kristal

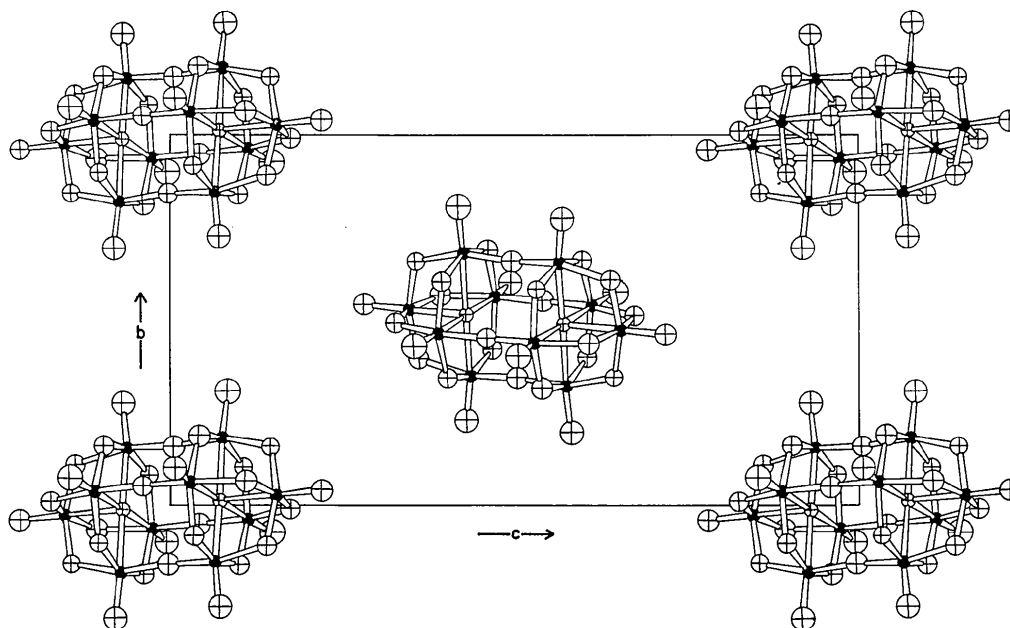


Fig. 3. Projektion der Anionen  $W_{10}O_{32}^{4-}$  parallel [100]. Die Schwerpunkte der Anionen liegen in 0,0,0 bzw.  $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ .

nur das Symmetriezentrum erhalten. Die Schwerpunkte der Polyanionen liegen in den Symmetriezentren  $0,0,0$  und  $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  der Elementarzelle (Fig. 3). Mit einem Polyanion sind jeweils vier Tributylammoniumkationen über Wasserstoffbrücken ( $N-H \cdots O$ ) verbunden. Die Kohlenstoffketten des Kations entsprechen in ihrem Aufbau denen aliphatischer Kohlenwasserstoffe (Fig. 4). Die Sauerstoffatome bilden im Dekawolframatom wie in einigen anderen Polyanionen annähernd eine kubisch dichteste Kugelpackung. Die Wolframatom sitzen in Oktaederlücken.

Tabelle 8 zeigt die Abweichungen von einer idealen Oktaederanordnung der Sauerstoffatome. Aufgrund ihres geringen effektiven Radius haben die  $W^{6+}$ -Ionen einen grossen Bewegungsspielraum innerhalb der Lücken (Orgel, 1958). Schon das idealisierte Strukturmodell mit der Eigensymmetrie  $4/m\bar{3}m$  lässt zwei unterschiedliche Abstände zwischen benachbarten Wolframatom erwarten, da  $WO_6$ -Oktaeder teils über Ecken, teils über Kanten miteinander verknüpft sind. Innerhalb der eckenverknüpften Oktaeder beträgt der W-W-Abstand im Mittel  $3,788 \text{ \AA}$ . Er entspricht damit dem W-W-Abstand zwischen eckenverknüpften  $WO_6$ -Oktaedern im Parawolframatom-dekahydrat (Weiss, 1969; Allmann, 1970) und Parawolframatom-tetrahydrat (d'Amour & Allmann, 1972) mit  $3,755 \text{ \AA}$  und dem W-W-Abstand im  $WO_3$  (Loopstra & Boldrini, 1966), das aus nur eckenverknüpften  $WO_6$ -Oktaedern aufgebaut ist ( $3,71$  bis  $3,89 \text{ \AA}$ ).

Bei den Bindungslängen zwischen kantenverknüpften Oktaedern macht sich die Verrückung der Wolframatom innerhalb der Oktaederlücken bemerkbar. Zwischen den vier in einer Ebene der Fünfeinheit liegenden Wolframatom W(2), W(3), W(4) und W(5) beträgt der Abstand  $3,251$  bis  $3,276 \text{ \AA}$ .

Dagegen ist der Abstand dieser vier Wolframatom zu dem in der Mitte darüberliegenden Wolframatom W(1) deutlich grösser ( $3,282$  bis  $3,298 \text{ \AA}$ ) (Tabelle 4). Er entspricht dem W-W-Abstand im  $W_6O_{19}^{2-}$  ( $3,289 \text{ \AA}$ ). Besonders drastisch wirkt sich die Verzerrung der  $WO_6$ -Oktaeder auf die Wolfram-Sauerstoff-Bindungslängen aus. Sie differieren zwischen  $1,68$  und  $2,34 \text{ \AA}$ . Während Sauerstoffatome in hochmolekularen Oxiden oder Hydroxiden in der Regel von gleich vielen Metallatom umgeben sind (ausser an der Oberfläche), enthalten Polyanionen infolge ihrer geringen Grösse stets Gruppen von Sauerstoffatomen mit unterschiedlicher Koordinationszahl (1 bis 6). Das Dekawolframatom enthält einfach-, zweifach- und fünffachkoordinierte Sauerstoffatome. Abhängig von der Koordinationszahl ändert sich der Bindungszustand, er reicht von Bindungen mit überwiegendem Doppelbindungscharakter bis zu Bindungen mit überwiegend ionischem Charakter. Dies folgt aus den Bindungslängen wie auch aus Kraftkonstantenberechnungen an Polyanionen (Mattes, 1970; Mattes, Bierbüsse & Fuchs, 1971). Der Abstand zwischen endständigen Sauerstoffatomen (Koordinationszahl 1) und ihrem benachbarten Wolframatom be-

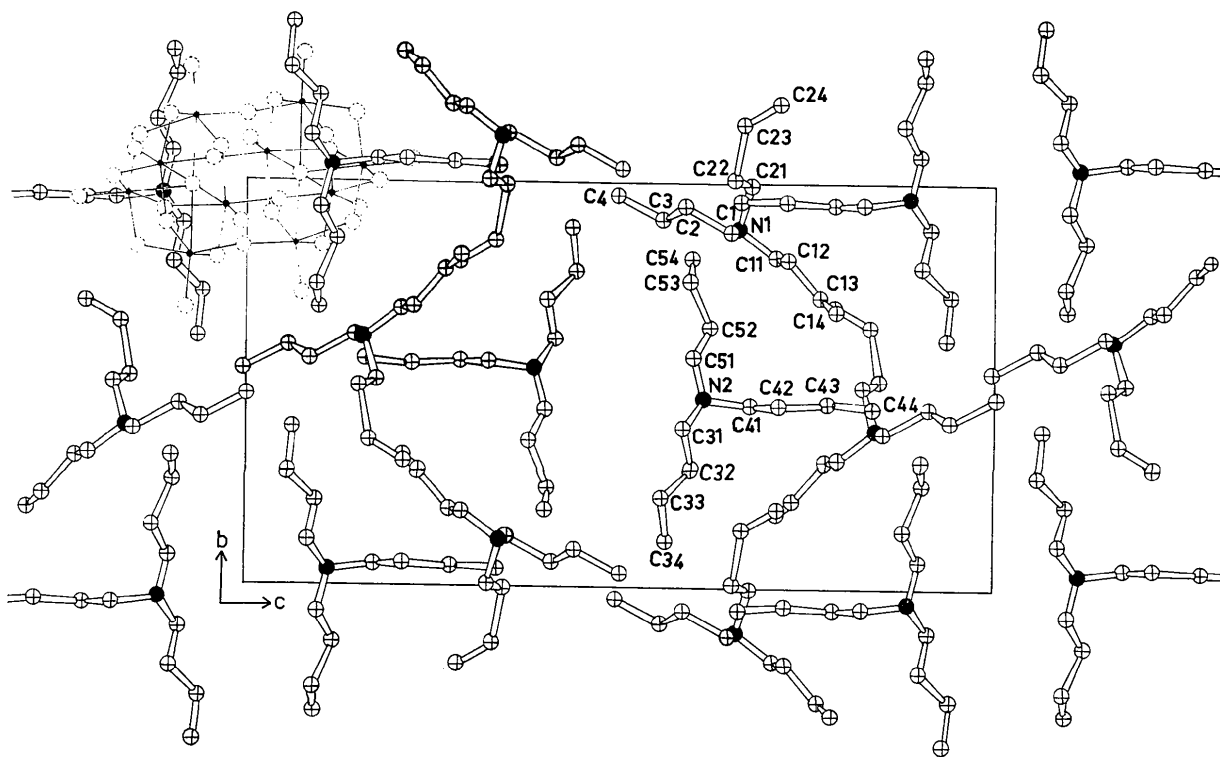


Fig. 4. Projektion der Tributylammoniumkationenstruktur parallel  $[100]$ . In der linken, oberen Ecke ist ein Anion  $W_{10}O_{32}^{2-}$  angedeutet.

trägt im Mittel 1,71 Å, der zwischen dem fünffach koordinierten Sauerstoffatom O(c) zu seinen fünf benachbarten Wolframatomen 2,32 Å. Die eckenverknüpfenden Sauerstoffatome O(2,4') und O(3,5') sind im Mittel 1,90 Å, die kantenverbrückenden Sauerstoffatome 1,94 Å von ihren Wolframnachbarn entfernt. In Polymolybdaten sind die Abstände zu kantenverbrückenden Sauerstoffatomen alternierend länger und kürzer als der Mittelwert. Dies gilt prinzipiell wohl ebenfalls für das Dekawolframation, wenn auch hier die Schwankungen nur innerhalb der Standardabweichung liegen (Tabelle 6).

Die beiden  $W_5O_{18}$ -Einheiten, die über die gemeinsamen Sauerstoffatome O(2,4'), O(3,5'), O(2',4) und

Tabelle 6. W-O-Abstände,  $\sigma(W-O)=0,03 \text{ \AA}$

O(n) ist ein endständiges Sauerstoffatom zugehörig zum Wolframatom W(n), O(n,m) ein kantenverbrückendes Sauerstoffatom zwischen W(n) und W(m), das O(n,m') ist entsprechend eckenverbrückend und O(c) das zentrale O-Atom.

W(1)-O(1)	1,76	W(1)-O(1,4)	1,87
W(1)-O(1,2)	1,92	W(1)-O(1,5)	1,95
W(1)-O(1,3)	1,84	W(1)-O(c)	2,32
W(2)-O(2)	1,71	W(4)-O(4)	1,68
W(2)-O(1,2)	1,98	W(4)-O(1,4)	2,04
W(2)-O(2,5)	1,93	W(4)-O(3,4)	1,91
W(2)-O(2,3)	1,94	W(4)-O(4,5)	1,91
W(2)-O(2,4')	1,91	W(4)-O(4,2')	1,88
W(2)-O(c)	2,33	W(4)-O(c)	2,29
W(3)-O(3)	1,70	W(5)-O(5)	1,69
W(3)-O(1,3)	2,06	W(5)-O(1,5)	2,01
W(3)-O(2,3)	1,88	W(5)-O(4,5)	1,91
W(3)-O(3,4)	1,93	W(5)-O(2,5)	1,88
W(3)-O(3,5')	1,85	W(5)-O(5,3')	1,95
W(3)-O(c)	2,27	W(5)-O(c)	2,34

O(3',5) gebunden sind, sollten bei unverzerrtem Aufbau einen W-O-W-Bindungswinkel von 180° besitzen. Gefunden werden Winkel von 173,2° und 177,3° (Tabelle 7). Die Sauerstoffatome O(2,4') und O(2',4) werden dabei etwas in den oktaedrischen Hohlraum hineingedrückt, die Sauerstoffatome O(3,5') und O(3',5) etwas herausgedrängt. Die Bindungsabstände reichen von 1,85 bis 1,95 Å.

Tabelle 7. W-O-W-Bindungswinkel (°) an den kantenverknüpfenden und eckenverknüpfenden Sauerstoffatomen

Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Stellen der Zahlenwerte.

W(1)-O(1,2)-W(2)	115,6 (1,0)
W(1)-O(1,3)-W(3)	114,9 (1,2)
W(1)-O(1,4)-W(4)	114,3 (1,1)
W(1)-O(1,5)-W(5)	112,3 (1,0)
Mittelwert	114,3
W(2)-O(2,3)-W(3)	117,3 (1,2)
W(3)-O(3,4)-W(4)	116,1 (1,4)
W(4)-O(4,5)-W(5)	117,7 (1,1)
W(5)-O(2,5)-W(2)	118,6 (1,0)
Mittelwert	117,4
W(2)-O(2,4')-W(4')	173,2 (1,4)
W(3)-O(3,5')-W(5')	177,3 (1,4)
Mittelwert	175,3

Die starke Verrückung der Wolframatome innerhalb der  $WO_6$ -Oktaeder in Richtung auf die endständigen Sauerstoffatome ist leicht durch den erhöhten Bindungsgrad und durch die Coulombabstossung zwischen

Tabelle 8. Abstände zwischen Sauerstoffatomen (Å)

2,83	O(1)—O(1,2)···O(c)	2,68	2,78	O(4)—O(1,4)···O(c)	2,67
2,84	O(1)—O(1,3)···O(c)	2,65	2,88	O(4)—O(3,4)···O(c)	2,62
2,81	O(1)—O(1,4)···O(c)	2,67	2,78	O(4)—O(4,5)···O(c)	2,63
2,80	O(1)—O(1,5)···O(c)	2,75	2,73	O(4)—O(2',4)—O(c)	2,92
	O(1,2)-2,66-O(1,3)			O(1,4)-2,78-O(3,4)	
2,56		2,65	2,70		2,62
	O(1,5)-2,65-O(1,4)			O(4,5)-2,71-O(2',4)	
2,81	O(2)—O(1,2)···O(c)	2,68	2,81	O(5)—O(1,5)···O(c)	2,75
2,86	O(2)—O(2,3)···O(c)	2,64	2,81	O(5)—O(2,5)···O(c)	2,65
2,93	O(2)—O(2,5)···O(c)	2,65	2,82	O(5)—O(4,5)···O(c)	2,63
2,77	O(2)—O(2,4')—O(c)	2,92	2,70	O(5)—O(3',5)—O(c)	2,97
	O(1,2)-2,76-O(2,3)			O(1,5)-2,68-O(2,5)	
2,69		2,67	2,78		2,67
	O(2,5)-2,69-O(2,4')			O(4,5)-2,61-O(3',5)	
2,80	O(3)—O(1,3)···O(c)	2,65	2,92	O(c)—O(2,4')—O(c')	2,92
2,82	O(3)—O(2,3)···O(c)	2,64	2,99	O(c)—O(3,5')—O(c')	2,97
2,84	O(3)—O(3,4)···O(c)	2,62	2,92	O(c)—O(2',4)—O(c')	2,92
2,69	O(3)—O(3,5')—O(c)	2,99	2,97	O(c)—O(3',5)—O(c')	2,99
	O(1,3)-2,70-O(2,3)			O(2,4')-···-3,16-···-O(3,5')	
2,72		2,68	3,16		3,16
	O(3,4)-2,69-O(3,5')			O(3',5)-···-3,16-···-O(2',4)	

---- freie Kanten.

····· gemeinsame Kanten.

-·-·- Abstände zwischen eckenverknüpfenden O-Atomen.

den Wolframatomen zu erklären. Auch der Unterschied im Abstand zwischen dem Atom W(1) und seinen vier benachbarten Wolframatomen einerseits und dem Abstand *zwischen* diesen vier Wolframatomen andererseits lässt sich gut durch die verschiedenen starke Coulombabstossung deuten. Das Atom W(1) wird von 4, jedes der in der Ebene liegenden Wolframatomen von nur 3 nächstbenachbarten Wolframatomen abgestossen. Noch unklar ist die Ursache für die unterschiedlichen Bindungslängen zwischen Wolfram und kantenverbrückenden Sauerstoffatomen. Es ist naheliegend, sie auf einen Polarisierungseffekt durch die Kationen zurückzuführen, zumal die Bindungslängen zu den Sauerstoffatomen O(1,3) und O(1,4), an denen der Angriffspunkt des nur 3 Å entfernten Stickstoffatoms der Tributylammoniumgruppe liegt, die grösste Abweichung vom Mittelwert zeigen (Tabelle 6). Im Widerspruch zu dieser Erklärung steht allerdings der Befund, dass das Dekawolframatom offenbar auch in *Lösung* in gleicher Weise verzerrt vorliegt. Dies folgt aus den Ramanspektren.

### Schwingungsspektren

Die IR- und Ramanbanden des Tributylammoniumdekawolframats sind für den Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen (bis  $1000\text{ cm}^{-1}$ ) in Tabelle 9 registriert.

Tabelle 9. Raman- und IR-Banden des Tributylammoniumdekawolframats

Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )	IR ( $\text{cm}^{-1}$ )
984 (100)	990 <i>w</i>
968 (30)	
953 (30)	950 <i>vs, b</i>
893 (10)	890 <i>vs</i>
834 (12)	800 <i>vs, b</i>
608 (20)	740 <i>sh</i>
587 (5)	580 <i>s</i>
524 (5)	
423 (10)	435 <i>s</i>
	397 <i>vs</i>
	331 <i>vs</i>
261 (15)	253 <i>w</i>
229 (55)	223 <i>w</i>
	212 <i>w</i>
199 (40)	189 <i>m</i>
155 (35)	
139,5 (20)	
118 (12)	

Auf der Grundlage umfangreicher Untersuchungen, besonders von R. Mattes, 1972, über die Gruppenfrequenzen von Metall-Sauerstoff-Verbindungen und einer Normalkoordinatenanalyse an Polyanionen mit  $\text{M}_6\text{O}_{19}$ -Struktur (Mattes, Bierbüsse & Fuchs, 1971) lässt sich ein Teil der Schwingungsbanden exakt zuordnen. Während die Hexametallate (Anion  $\text{M}_6\text{O}_{19}^{2-}$ ) grob der Symmetriegruppe  $O_h$  zugeordnet werden können, lässt sich das Dekawolframatom durch die Symmetriegruppe  $D_{4h}$  beschreiben. Durch die Symmetrie-

erniedrigung sind die Spektren bandenreicher als die der Hexametallate, die nur 11 ramanaktive ( $3A_{1g}$ ,  $4E_g$  und  $4F_{2g}$ ) und 7 IR-aktive Schwingungen ( $F_{2u}$ ) aufweisen.

Die (polarisierten) Ramanbanden bei 984 und 968  $\text{cm}^{-1}$  sind auf totalsymmetrische Schwingungen ( $A_{1g}$ ) endständiger Sauerstoffatome zurückzuführen. Dabei ist die frequenzhöhere Bande den Schwingungen der 4 in einer Ebene liegenden Sauerstoffatome, die niedrigere Bande Schwingungen des Atoms O(1) zuzuordnen.

Auch die Bande bei 953  $\text{cm}^{-1}$  wird durch Schwingungen endständiger Sauerstoffatome verursacht ( $B_{1g}$  oder  $E_g$ ). Die IR-Bande bei 953  $\text{cm}^{-1}$  entspricht der asymmetrischen Schwingung der in einer Ebene liegenden endständigen Sauerstoffatome ( $A_{1u}$ ), die etwas verbreiterte Bande bei 951  $\text{cm}^{-1}$  asymmetrischen Schwingungen dieser und der an den Spitzen befindlichen Sauerstoffatome ( $A_{1u}$ ,  $B_{2u}$  oder  $E_u$ ). Die Schwingungen der Gruppierung W-O-W (linear, eckenverbrückt) verursachen die Raman- bzw. IR-Banden bei 893 bzw. 890  $\text{cm}^{-1}$ . Von besonderem Interesse sind die Schwingungen kantenverbrückender Sauerstoffatome, die die stark verbreiterten Ramanbanden bei 834 ( $\nu_{as}$ ) und 608  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_s$ ,  $A_{1g}$ ) und die ebenfalls sehr breiten IR-Banden bei 800 ( $\nu_{as}$ ) und 580  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_s$ ) hervorrufen. Von den frequenzniederen Banden ist mit Sicherheit nur die Ramanbande bei 229  $\text{cm}^{-1}$  zuzuordnen. Diese polarisierte Bande entspricht der totalsymmetrischen Schwingung der jeweils vier quadratisch angeordneten Wolframatomene gegen das Sauerstoffatom O(c).

Die Banden bei 834  $\text{cm}^{-1}$  und 608  $\text{cm}^{-1}$  sind im Ramanspektrum einer wässrigen Natriumdekawolframatom-Lösung und im Spektrum einer Tributylammoniumdekawolframatom-Lösung in Dimethylsulfoxid ebenso stark verbreitert wie im Feststoffspektrum. Diese Verbreiterung kann aber nur auf ungleiche Bindungslängen zwischen Wolfram und verbrückenden Sauerstoffatomen zurückgeführt werden. Aufgrund des analogen Befundes wurden bereits für das Hexamolybdation  $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$  solche ungleichen Metall-Sauerstoff-Bindungslängen vorausgesagt (Mattes, Bierbüsse & Fuchs, 1971) und inzwischen durch die Strukturuntersuchung des Hexamolybdat-Cyclophosphazenen-Komplexes (Alcock, Bissell & Shawl, 1972, 1973) bestätigt.

### Diffuse Beugung

Zwei bis drei Wochen lang belichtete Weissenbergaufnahmen von Tributylammoniumdekawolframatom-Einkristallen weisen neben den normalen Bragg-Reflexen scheibchenförmige diffuse Schwärzungsbereiche auf, die über mehrere Bragg-Reflexe (auch ausgelöschte) hinweg ausgedehnt sind. Als Ursache dieser Schwärzungen kann inkohärente Beugung der Röntgenstrahlen an schwingenden und/oder fehlgeordneten, starren Atomgruppen angenommen werden (Pritzkow & Hartl, 1973). Die Intensitätsverteilung der diffusen Streuung im reziproken Raum ist dann abhängig vom Betragsquadrat der Fouriertransformierten der starren

Gruppen. Da der überwiegende Streubeitrag bei Tributylammoniumdekawolframat von den Schweratomen Wolfram geliefert wird und der Beitrag der übrigen Leichtatome demgegenüber gering ist, können als starre Atomgruppen im vorliegenden Fall die Dekawolframationen betrachtet werden. Die Anionen liegen in zwei unterschiedlichen Orientierungen in der Elementarzelle vor. Unter der Annahme von ungekoppelter Schwingung und/oder Fehlordnung der Anionen im Kristall kann die Intensität der diffusen Beugung durch die Summe der Betragsquadrate der Fourier-transformierten der beiden unterschiedlichen Anionen dargestellt werden [Gleichung (1a, b),  $t=2$ ].

$$I_{\text{DFT}}(\mathbf{b}) = \text{Lp} \sum_{s=1}^t |F_{\text{mol}}(s)(\mathbf{b})|^2 \times \{1 - \exp[-2M_{\text{mol}}(s)(\mathbf{b})]\} \quad (1a)$$

$$F_{\text{mol}} \exp(-M_{\text{mol}}) = \sum_{j=1}^K f_j \sum_{n=0}^{N-1} \exp 2\pi i [b_1(x_j + n) + b_2 y_j + b_3 z_j] \exp\left(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad (1b)$$

Lp=Lorentz-Polarisationsfaktor,  $\mathbf{b}$ =reziproker Raumvektor mit den Komponenten  $b_1, b_2, b_3$ ,  $K$ =Zahl der

Atome in der starren Atomgruppe,  $f_j$ =Atomfaktor von Atom  $j$  in der Gruppe,  $N$ =Zahl der in Richtung der  $a$ -Achse gekoppelten Gruppen,  $B_j$ =isotroper Temperaturfaktor des Atoms  $j$ ,  $t$ =Zahl der unterschiedlichen Anionen.

Die Berechnung der diffusen Beugung mit Hilfe der DFT (Difference Fourier Transform: Amorós, Canut & de Acha, 1960) für  $N=1$  stimmt allerdings noch nicht überzeugend mit dem experimentellen Ergebnis überein [Fig. 5(a), (b), (c)]. Eine genaue Analyse ergibt, dass die Übereinstimmung in den Richtungen  $b^*$  und  $c^*$  zufriedenstellend ist, senkrecht zu  $b^*c^*$  zeigen die experimentell beobachtbaren diffusen Bereiche gegenüber der Rechnung eine Feinstruktur in Form von diffusen Scheiben parallel zu  $b^*c^*$ . Eine Interpretation derselben gelingt durch folgende Annahme:  $N$  durch jeweils eine Translationsperiode getrennte Wolframationen sind in Richtung der  $a$ -Achse aneinander gekoppelt und schwingen daher in dieser Richtung gleichsinnig bzw. bilden einen geordneten Bezirk. Eine genaue Angabe von  $N$  ist theoretisch aus der Halbwertsbreite der Scheibchendicke ableitbar (je kleiner die Halbwertsbreite, umso mehr Ionen sind linear aneinandergekoppelt). Im vorliegenden Fall reichte aber die Messgenauigkeit für eine exakte Aussage nicht aus. In

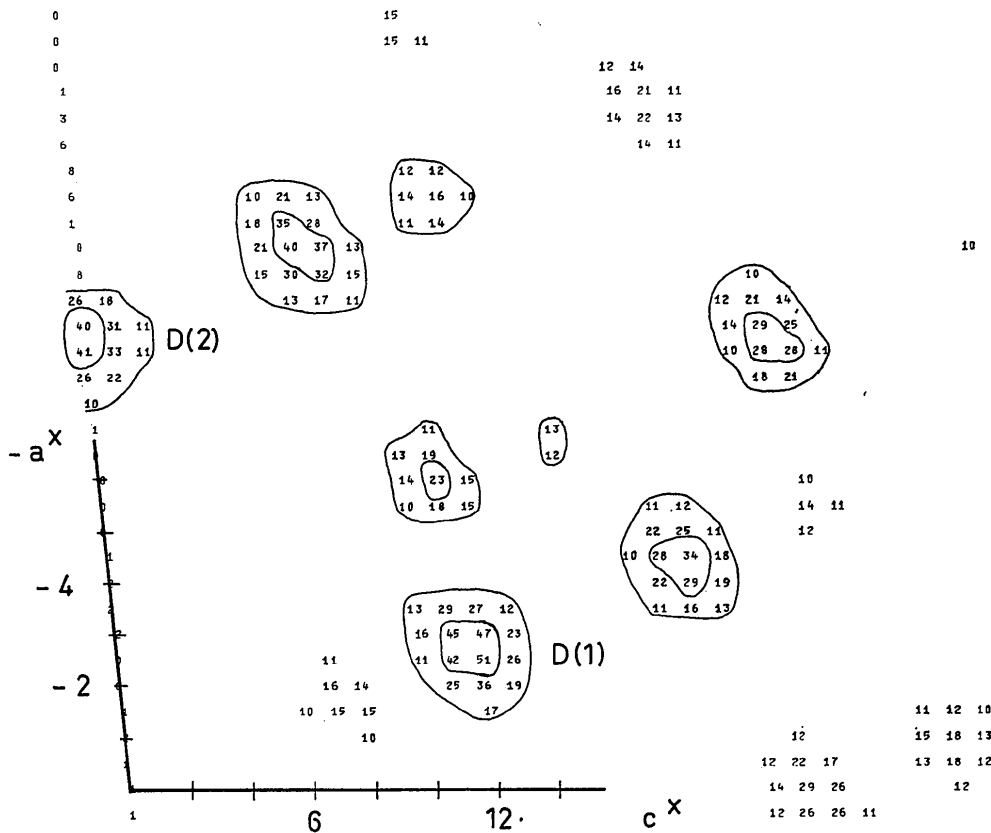
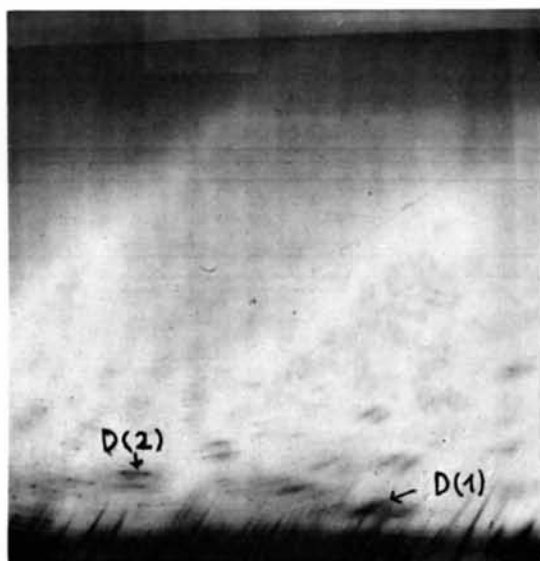
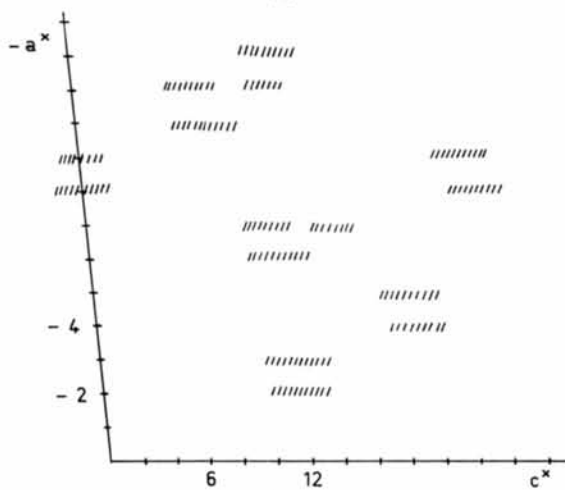


Fig. 5 (Fort.) (c) DFT-Berechnung der Intensitätsverteilung in der Schicht  $h\frac{1}{2}l$ , unter der Annahme ungekoppelter  $W_{10}O_{32}$ -Einheiten.





(a)



(b)

Fig. 5. Diffuse Streuung bei  $[(C_4H_9)_3NH]_4W_{10}O_{32}$ . (a) Weissenbergaufnahme der Schicht  $h\frac{1}{2}l$ . (b) Umzeichnung der Weissenbergaufnahme  $h\frac{1}{2}l$ .

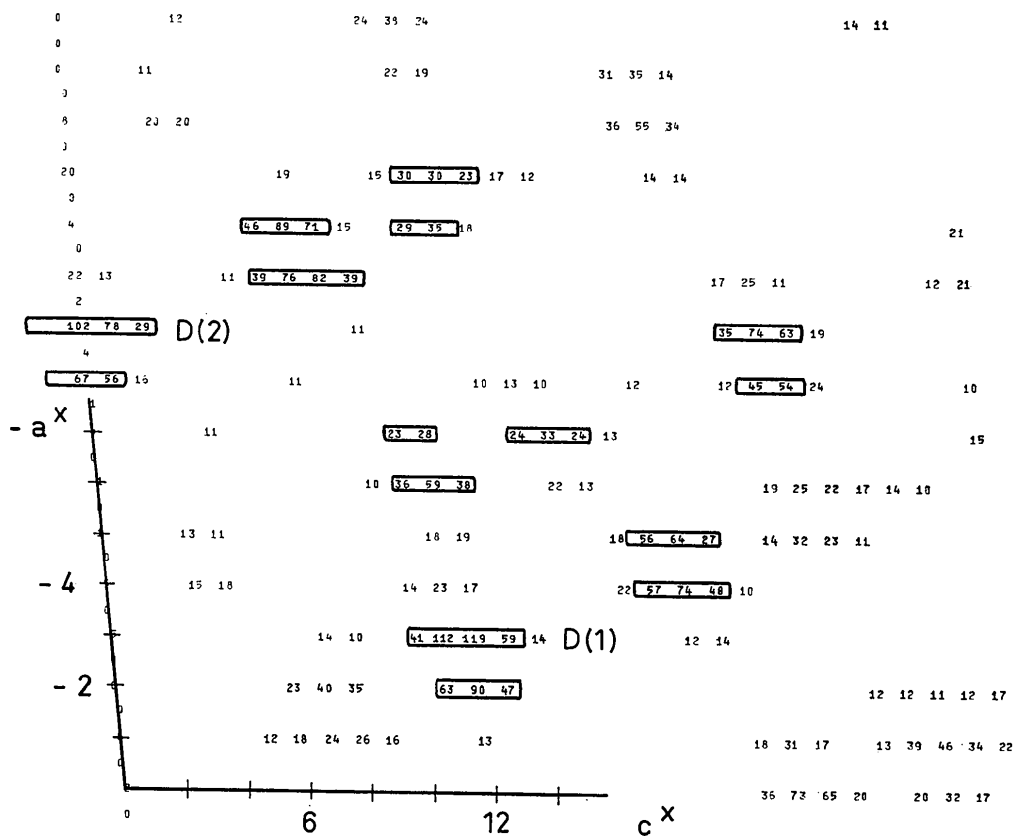


Fig. 5 (Fort.) (d) DFT-Berechnung der Intensitätsverteilung in der Schicht  $h_2l$  unter Berücksichtigung der Kopplung von  $W_{10}O_{32}$ -Einheiten in Richtung der  $a$ -Achse.

Fig. 5(d) ist die berechnete Intensitätsverteilung innerhalb der Ebene  $a^*c^*$  für eine Kopplung von jeweils  $N=5$  gleichorientierten Anionen aufgezeichnet. Ein Vergleich dieser Berechnung mit dem experimentellen Ergebnis [Fig. 5(a) und (b)] zeigt eine qualitativ befriedigende Übereinstimmung. Die Rechnungen mit isotropen bzw. anisotropen Temperaturfaktoren unterscheiden sich dabei nicht signifikant voneinander.

Eine Kopplung der Dekawolframatanionen in der angenommenen Richtung erscheint auch von der Kristallstruktur her betrachtet vernünftig. Die  $a$ -Achse ist die kürzeste Achse mit der intensivsten, intermolekularen Verzahnung der Tributylammoniumkationen. In diese Verzahnung in Richtung der  $a$ -Achse werden die Dekawolframatanionen durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen über die N-H-Gruppen der Kationen mit einbezogen, so dass die unabhängige Beweglichkeit der Ionen in Richtung der  $a$ -Achse im Vergleich zu den anderen Achsen eingeschränkt ist. Im Vergleich dazu lässt das diffuse Beugungsmuster auf Weissenbergaufnahmen von Tributylammoniumhexawolframat (Henning & Hüllen, 1969; Hartl, Freiwald & Fuchs, 1975) keine Feinstruktur erkennen. Die angenähert kugelförmige Gestalt von Anion und Kation und das Fehlen von aciden Wasserstoffatomen lassen dort keine anisotrope, sterisch bedingte oder durch Wasserstoffbrückenbindung verursachte Kopp-

lung der einzelnen starren Baueinheiten zu. Das diffuse Beugungsbild spricht hier für ungekoppelte Schwingungen bzw. Fehlordnung der Hexawolframationen innerhalb des Kristalles.

Die Berechnungen der diffusen Beugung nach der Methode der DFT wurden jeweils zweifach durchgeführt, einmal unter Eingabe der vollständigen  $W_{10}O_{32}$ -Anionen, zum anderen allein unter Berücksichtigung der  $W_{10}$ -Schweratomteilstruktur. Der zweite Fall würde bedeuten, dass lediglich die Schweratome an der Schwingung bzw. Fehlordnung beteiligt sind. Dieser Ansatz entspräche der Vorstellung einer 'off center' Bewegung (Orgel, 1958; Megaw, 1968), bei der die Wolframatome innerhalb der Oktaederlücken der festen Sauerstoffkugelpackung der Anionen mehrere energetisch gleichwertige Lagen einnehmen können. Wenn die Verrückungen der Wolframatome innerhalb des Sauerstoffgerüsts einer  $W_{10}O_{32}$ -Einheit jeweils kooperativ verlaufen, lässt sich die diffuse Beugung durch die  $W_{10}$ -Gruppe als starre Einheit beschreiben. Die Feinstruktur kann durch die Annahme interpretiert werden, dass der Platzwechsel der Wolframatome nicht nur innerhalb eines Anions kooperativ verläuft, sondern innerhalb mehrerer Anionen. Eine solche intermolekulare Kopplung, die durch den Einfluss des elektrostatischen Kristallfeldes der Kationen möglich ist, kann in speziellen Richtungen besonders ausgeprägt

sein. Leider unterscheiden sich die berechneten Intensitätswerte der diffusen Maxima für  $W_{10}O_{32}$  wegen des relativ geringen Streubeitrages von Sauerstoff gegenüber Wolfram nicht sehr deutlich von den entsprechenden Maxima für die  $W_{10}$ -Einheiten. Dennoch kann anhand der beiden diffusen Maxima  $D(1)$  und  $D(2)$  [Fig. 5(a), (d)] ausgesagt werden, dass zumindest zum überwiegenden Teil das komplette  $W_{10}O_{32}$ -Anion für die diffuse Beugung verantwortlich ist. In diesem Fall ergibt die Rechnung, dass die Intensität  $D(1)$  merklich grösser sein muss als  $D(2)$ , wie es durch den experimentellen Befund bestätigt wird (Messungen mit einem Filmdensitometer). Für das 'off center'-Modell der Wolframteilstruktur  $W_{10}$  berechnet sich  $D(1) < D(2)$ .

### Literatur

- ALLCOCK, H. R., BISSEL, E. C. & SHAWL, E. T. (1972). *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 8603–8604.
- ALLCOCK, H. R., BISSEL, E. C. & SHAWL, E. T. (1973). *Inorg. Chem.* **12**, 2963–2968.
- ALLMANN, R. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1393–1404.
- AMORÓS, J. L., CANUT, M. L. & DE ACHA, A. (1960). *Z. Kristallogr.* **114**, 39–65.
- D'AMOUR, H. & ALLMANN, R. (1972). *Z. Kristallogr.* **136**, 23–47.
- BIRKHOLZ, E., FUCHS, J., SCHILLER, W. & STOCK, H. P. (1971). *Z. Naturforsch.* **26b**, 365–366.
- FUCHS, J. (1973). *Z. Naturforsch.* **28b**, 389–404.
- FUCHS, J., HARTL, H. & SCHILLER, W. (1973). *Angew. Chem.* **85**, 417; *Int. Ed.* **12**, 420.
- GLEMSE, O. & HÖLTJE, W. (1965). *Z. Naturforsch.* **20b**, 398.
- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040–1044.
- HARTL, H., FREIWALD, W. & FUCHS, J. (1975). In Vorbereitung.
- HARTL, H., FREIWALD, W., SCHILLER, W. & FUCHS, J. (1971). *Z. Naturforsch.* **26b**, 364.
- HENNING, G. & HÜLLEN, A. (1969). *Z. Kristallogr.* **130**, 162–172.
- IBALL, J., LOW, J. N. & WEAKLEY, J. R. (1974). *J. Chem. Soc. Dalton*, S. 2021–2024.
- JAHR, K. F. & FUCHS, J. (1968). *Z. Naturforsch.* **28b**, 1380.
- JANDER, G. & KRÜERKE, U. (1951). *Z. anorg. allgem. Chem.* **265**, 244–254.
- KEGGIN, J. F. (1933). *Nature, Lond.* **131**, 908–909.
- LINDQVIST, I. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 667–670.
- LIPSCOMB, W. N. (1965). *Inorg. Chem.* **4**, 132–134.
- LOOPSTRA, B. O. & BOLDRINI, P. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 158–162.
- MATTES, R. (1970). Habilitationsschrift, Münster.
- MATTES, R., BIERBÜSSE, H. & FUCHS, J. (1971). *Z. anorg. allgem. Chem.* **385**, 230–242.
- MEGAW, H. D. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 149–153.
- ORGEL, L. E. (1958). *Faraday Soc. Discuss.* **26**, 138–144.
- PRITZKOW, H. & HARTL, H. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1777–1784.
- SASAKI, Y. (1961). *Acta Chem. Scand.* **15**, 175–189.
- SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63–76.
- SOUCHAY, P. (1943). *Anorg. Chim.* **18**, 61–72; 169–184.
- WEISS, G. (1969). *Z. anorg. allgem. Chem.* **368**, 279–283.

*Acta Cryst.* (1976). **B32**, 749

## Structure Cristalline de la Phase $Yb_2Fe_3O_7$

PAR BERNARD MALAMAN, OMER EVRARD ET NICOLE TANNIÈRES

Laboratoire de Chimie du Solide, Associé au CNRS n° 158,  
Université de Nancy I, Case Officielle n° 140, 54037 Nancy Cedex, France

ET ALAIN COURTOIS ET JEAN PROTAS

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Equipe de Recherche Associée au CNRS n° 162, Université de Nancy I, Case Officielle n° 140, 54037 Nancy Cedex, France

(Reçu le 16 juin 1975, accepté le 8 juillet 1975)

$Yb_2Fe_3O_7$  crystallizes in space group  $P6_3/mmc$  with  $a=b=3.470$  and  $c=28.45$  Å. The crystal structure has been determined by the Patterson method and a difference Fourier synthesis. Least-squares refinement with anisotropic temperature factors yielded a final  $R$  value of 0.061. The rare-earth metal is octahedrally coordinated by six O atoms and the two types of Fe atoms by five O atoms at the apices of trigonal bipyramids. The atomic arrangement of  $Yb_{0.5}Eu_{0.5}Fe_2O_4$  previously studied exists to a large extent in  $Yb_2Fe_3O_7$  and the coordination of the metal atoms is similar in the two structures.

### Introduction

Les oxydes mixtes du fer trivalent et des lanthanides ont fait l'objet de nombreuses études et applications,

qu'il s'agisse des composés de formule  $LnFeO_3$  de structure perovskite ou de ceux formulés  $Ln_3Fe_5O_{12}$  de structure grenat. En revanche, la mise en évidence des oxydes mixtes de formules  $LnFe_2O_4$  et  $Ln_2Fe_3O_7$