

Kristallstruktur des sogenannten Kaliumdekamolybdats $\text{KM}_2\text{O}_5\text{O}_{15}\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

VON BERNT KREBS UND IRENE PAULAT-BÖSCHEN

Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld, 4800 Bielefeld 1, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 3. Oktober 1975; angenommen am 28. November 1975)

The crystal structure of the so-called potassium decamolybdate, the formula of which has to be written as $\text{KM}_2\text{O}_5\text{O}_{15}\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, was determined from single-crystal diffractometer data. The compound crystallizes with hexagonal symmetry in the space group $P6_3/m$, the cell parameters being $a=10.550$ (8), $c=3.727$ (3) Å and $Z=1$. The structure has been solved from the Patterson function and chemical considerations and refined by full-matrix least squares to a conventional R of 0.042 based on 335 independent reflexions. The structure consists of double chains made of edge-sharing, strongly distorted MoO_6 octahedra. The double chains are linked by common corners of octahedra to form a three-dimensional network. The double chains are not perfect due to statistical non-occupation of one of the six equivalent Mo positions in the unit cell. Along the short c axis the polymeric structure forms tunnels in which the potassium ions are located. Mo–O bond lengths in the MoO_6 octahedra are: 1.698, 1.701, 1.955 ($2 \times$), 2.190 and 2.373 Å. The chemical composition and the observed interatomic distances lead to a plausible model of the structural disorder: In the neighbourhood of a vacant Mo position the O atoms are partially replaced by coordinated H_2O molecules, isolated H_2O molecules (crystal water), and OH groups. The statistical distribution of the Mo vacancies can be interpreted as resulting in smaller sub-units of edge-sharing octahedra linked in the direction of the double chains only by common corners. The structure is only weakly related to the structures of the other typical polymolybdates crystallizing from aqueous solutions. Closer relations are found to the structures of $\alpha\text{-MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and of MoO_3 .

Einleitung

Aus sauren, wässrigen Alkalimolybdat(VI)-Lösungen kristallisieren in Abhängigkeit vom Ansäuerungsgrad zunächst verschiedene Isopolymolybdate und bei starkem Säureüberschuss die Molybdäntrioxidhydrate $\alpha\text{-MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. In dieser Ansäuerungsreihe erhält man vor dem weissen $\alpha\text{-MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sogenannte 'Dekamolybdate' ('Deka' bezeichnet hier nicht die Polyanionengröße, sondern das analytische Verhältnis $\text{M}_2\text{O}:\text{MoO}_3=1:10$; $\text{M}=\text{Alkali-Kation}$). Bei Ansäuerungsgraden* $P \sim 1,9 \dots 5,7$ kristallisieren 'Dekamolybdate' rein, bei $P \sim 5,8 \dots 6,2$ im Gemisch mit $\alpha\text{-MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Böschchen, 1974).

'Dekamolybdate' sind bereits lange in der Literatur bekannt (Rosenheim & Felix, 1913; Jander, Jahr & Heukeshoven, 1930; *Gmelins Handbuch*, 1935). Als charakteristisches Merkmal dieser Salze wurde die sechseckige Form ihrer kleinen, säulenförmigen Kristalle beschrieben. Ihre Darstellung erfolgte sowohl bei Zimmertemperatur als auch aus *ca* 40°C warmen Lösungen. In einigen Arbeiten wurden andere Formeln angegeben: 1:12-Molybdate (Lindqvist, 1950a) und 1:16-Molybdate (Ullik, 1870). Von Sotani (1975) wurden die den 'Dekamolybdaten' entsprechenden Verbindungen als Molybdänoxidhydrat bezeichnet, das

mit Alkali-Ionen verunreinigt erhalten wird. Der Vergleich der angegebenen Kristallpulveraufnahmen und IR-Spektren zeigt die Identität mit den von uns untersuchten 'Dekamolybdaten'. Wir erhielten als Ergebnis von chemischer Analyse, Dichtebestimmung und Röntgenstrukturanalyse die Formel $\text{MM}_2\text{O}_5\text{O}_{15}\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Na}^+, \text{K}^+$) (Böschchen, 1974), die analytisch den 'Dekamolybdaten' der älteren Literatur entspricht ($2\text{MM}_2\text{O}_5\text{O}_{15}\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cong \text{M}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Von Fuchs (1973) wurde die Darstellung eines Tetramethylammoniumsalzes entsprechender Stöchiometrie beschrieben.

Von den aus angesäuerten wässrigen Lösungen kristallisierenden Alkaliisopolymolybdaten sind bisher die Strukturen der Heptamolybdate $\text{M}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{NH}_4^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Na}^+$) (Lindqvist, 1950b,c; Shima, 1967; Evans, 1968; Gatehouse & Leverett, 1968; Sjöbom & Hedmann, 1973; Evans, Gatehouse & Leverett, 1975), des Oktamolybdat-Ions im $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Lindqvist, 1950d; Atovmyan & Krasochka, 1972), des Polyoktamolybdats $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_8\text{O}_{27} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Böschchen, Buss, Krebs & Glemser, 1973; Böschchen, Buss & Krebs, 1974), des Hexamolybdats $[\text{HN}_3\text{P}_3(\text{NMe}_2)_6]_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ (Allcock, Bissell & Shawl, 1973) und des sogenannten Dimolybdats $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (Knöpnadel, Hartl, Hunnius & Fuchs, 1974) bekannt. Das erste echte strukturell charakterisierte Dekamolybdat mit isolierten $\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}^{8-}$ -Ionen ist das kürzlich beschriebene $(\text{NH}_4)_8\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}$ (Fuchs, Hartl, Hunnius & Mahjour,

* Der Ansäuerungsgrad P ist definiert als das Verhältnis von eingesetzter H^+ -Konzentration zu eingesetzter MoO_4^{2-} -Konzentration $P=[\text{H}^+]/[\text{MoO}_4^{2-}]$.

1975). Die Strukturen der beiden aus wässrigen Lösungen erhältlichen Molybdänoxidhydrate $\alpha\text{-MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Bösch & Krebs, 1974; Oswald, Günter & Dubler, 1975) und $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Krebs, 1969, 1970, 1972; Åsbrink & Brandt, 1971) sind ebenfalls bestimmt worden.

Experimentelles

Pulverdiagramme ergaben, dass $\text{NaMo}_5\text{O}_{15}\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{KM}_{0,5}\text{O}_{15}\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ isotyp sind. Da für das Kaliumsalz eine genauere Lokalisierung der Kationenpositionen zu erwarten war, wurde die Röntgenstrukturanalyse für $\text{KM}_{0,5}\text{O}_{15}\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ durchgeführt. Die zur Strukturbestimmung verwendeten Kristalle wurden aus 0,2 M Kaliummolybdatlösung vom Ansäuerungsgrad $P=2,0$ (Ansäuerung mit HCl) bei 40°C nach einigen Tagen erhalten. Die chemische Analyse war am besten mit der Formel $\text{KM}_{0,5}\text{O}_{15}\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vereinbar [K: 4,52% (ber. 4,82%); Mo: 59,48% (ber. 59,09%); H_2O : 6,20% (ber. 5,55%)]. $\text{KM}_{0,5}\text{O}_{15}\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert in sehr kleinen, farblosen, sechseckigen Säulen. Die zunächst aus Filmaufnahmen bestimmten Gitterkonstanten der hexagonalen Elementarzelle wurden aus Diffraktometermessungen bei 20°C (Kleinste-Quadrat-Verfeinerung von 15 Reflexen; angegebene Fehler: 2σ) verfeinert zu: $a=b=10,550 \pm 0,008$, $c=3,727 \pm 0,003$ Å, $V=359,3$ Å³. Diese Werte stimmen ungefähr mit den von Lindqvist (1950a) für 'Natriumdekamolybdat' (von ihm als 12-Molybdat formuliert) aus Pulveraufnahmen bestimmten Gitterkonstanten überein. Von Sotani (1975) wird eine andere hexagonale Zelle angegeben (Bestimmung aus Pulveraufnahmen; die Diagramme sind für beide Zellen indizierbar). Die Laue-Symmetrie ($6/m$) und die systematischen Auslöschungen ($00l$ nur mit $l=2n$ vorhanden) ergaben die zentrosymmetrische Raumgruppe $P6_3/m$ bzw. die entsprechende nichtzentrosymmetrische $P6_3$. Für $Z=1$ $\text{KM}_{0,5}\text{O}_{15}\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ resultiert eine röntgenographische Dichte von $D_x=3,75$ g cm⁻³, die mit der bei Zimmertemperatur pyknometrisch unter Benzol bestimmten von $D_m=3,73 \pm 0,03$ g cm⁻³ befriedigend übereinstimmt.

Zur Strukturbestimmung wurden an einem etwa $0,04 \times 0,04 \times 0,06$ mm grossen Einkristall die Intensitäten von 404 nicht symmetrieäquivalenten Reflexen [davon 69 Reflexe mit $I < 2\sigma(I)$] mit einem Philips-Vierkreisdiffraktometer PW 1100 gemessen [Mo $K\alpha$ -Strahlung, $\lambda(K\alpha)=0,7107$ Å, Graphitmonochromator, ω - 2θ -Methode]. Es wurde ein vollständiger Datensatz im Bereich $(\sin \theta)/\lambda=0,07 \dots 0,70$ Å⁻¹ erfasst. Zur laufenden Kontrolle wurden während der Messung in regelmässigen Abständen drei Referenzreflexe gemessen. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt ($\mu R_{\text{max}}=0,19$). Die Intensitäten wurden durch Lorentz- und Polarisationsfaktoren zu relativen Struktur Faktoren reduziert. Die statistische Verteilung der normalisierten Struktur Faktoren deutete auf eine zentrosymmetrische Struktur hin.

Lösung und Verfeinerung der Struktur

Da die Raumgruppe $P6_3/m$ zwölf- bzw. sechszählige allgemeine oder spezielle Punktlagen hat, ergab sich eine Diskrepanz zwischen Raumgruppensymmetrie und den nach Dichtebestimmung und chemischer Analyse geforderten fünf Molybdänatomen pro Elementarzelle. Bereits die Formulierung ohne Kationen und Kristallwasser als MoO_3 ($Z=6$) würde zu einer röntgenographischen Dichte von 3,99 g cm⁻³ führen, einem Wert, der weit ausserhalb der Fehlergrenze der experimentellen Dichtebestimmung liegt. Um diese Widersprüche zwischen Multiplizitäten der Punktlagen und den experimentellen Befunden zu berücksichtigen, wurden Fehlordnungen in der Struktur angenommen und im Verlauf der Verfeinerung bestätigt.

Ein Modell des Grundgerüsts der Struktur mit der Formel MoO_3 ohne Berücksichtigung der dreidimensionalen Patterson-Synthese entwickelt. Die Mo- und O-Atome besetzen die Punktlage $6(h)$. Die Anfangskoordinaten für Mo und O wurden mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bis zu R -Werten von 10,3% (gewichtet) bzw. 16,6% (ungewichtet) verfeinert; damit war die prinzipielle Richtigkeit des Modells gezeigt.

Ein mit der chemischen Analyse und der experimentellen Dichte zu vereinbarendes Strukturmodell konnte daraus unter der Annahme statistischer Nichtbesetzung einer der sechs symmetrieäquivalenten Molybdänpositionen abgeleitet werden. Die Elementarzelle enthält dann nur die geforderten fünf Molybdänatome. Für die K^+ -Position kommen nur die von der Struktur parallel zur c -Achse gebildeten Tunnel durch den Zellursprung in Frage. Die entsprechenden vier- bzw. zweizähligen Punktlagen können nur partiell besetzt werden, da die kurze c -Gitterkonstante ($c=3,727$ Å) in Übereinstimmung mit der chemischen Analyse nur ein K^+ -Ion pro Elementarzelle erlaubt. Damit ist der K^+ -Gehalt durch die Struktur nach oben auf 1 K^+ pro Formeleinheit begrenzt, während eine gewisse Phasenbreite mit K^+ -Unterschuss möglich ist.

Die chemische Zusammensetzung der Verbindung erfordert zur Erreichung der formalen Ladungskompensation von fünf negativen Überschussladungen pro Elementarzelle weiter, dass ein Teil der 18 O-Atome durch H_2O oder OH ersetzt wird (siehe unten).

Die dem analytischen Molverhältnis $\text{K}:\text{Mo}=1:5$ entsprechenden Anfangsbesetzungsfaktoren von Mo (0,833) und K^+ [0,167; auf Punktlage $2(b)$] wurden gemeinsam mit dem Skalierungsfaktor und den Lageparametern aller Atome zunächst mit isotropen und anschliessend mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome bis zur Konvergenz verfeinert (volle Matrix). Die Atomformfaktoren für Mo, K^+ und O wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1968) entnommen. Die verfeinerten Besetzungsfaktoren (Mo: 0,808; K^+ : 0,154) wichen nur wenig von den vorgegebenen Anfangswerten ab und bestätigten da-

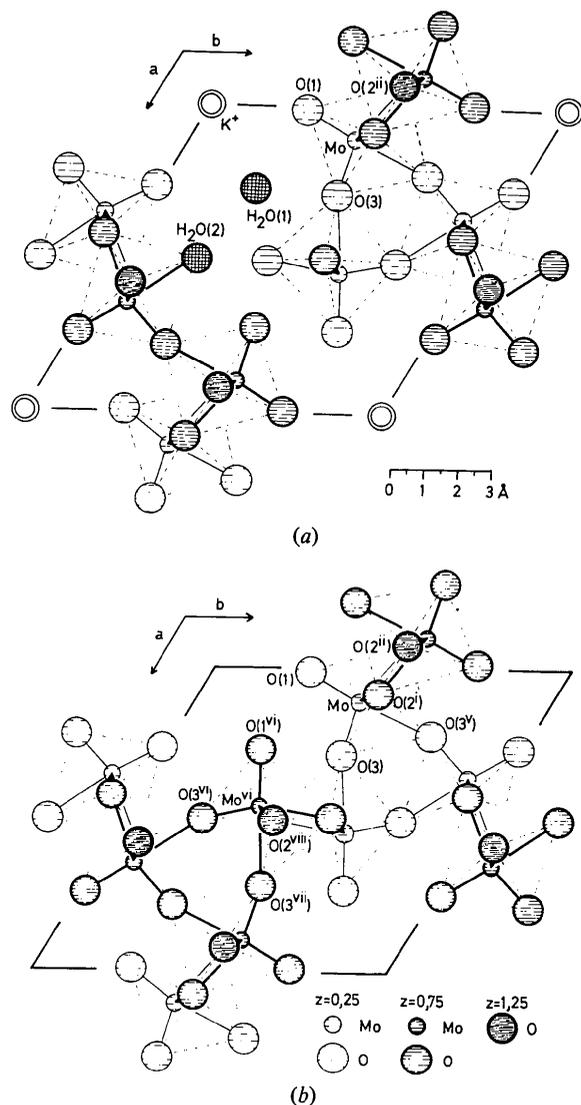


Fig. 1. $\text{KMo}_5\text{O}_{15}\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Projektion der Struktur parallel $[001]$ mit Atombezeichnungen. Von den in der Struktur exakt übereinanderliegenden Atomen [z.B. $\text{O}(2)$ mit $z = 0,25$ und $\text{O}(2^{II})$ mit $z = 1,25$] ist jeweils nur das in z -Richtung höherliegende [z.B. $\text{O}(2^{II})$] gezeichnet. (a) Elementarzelle mit statistisch gewählter Mo-Leerstelle (entspricht der tatsächlichen Struktur). (b) Elementarzelle mit voller Besetzung aller Mo-Positionen.

mit das angenommene Strukturmodell. Die Freigabe der Besetzungsfaktoren von Mo und K^+ ist nach dem statistischen Test von Hamilton (1965) gerechtfertigt, da sie gegenüber einem Modell mit fixierten Werten (27 Variable) zu einer signifikanten Verbesserung der R -Werte führt ($R = 3,22/3,12 = 1,032 > R_{2;306;0,005} = 1,018$). Da für das Kaliumatom ein sehr hoher U_{33} -Wert (0,240) erhalten wurde und die Elektronendichte längs der c -Achse sich fast kontinuierlich von $ca z = -0,15$ bis $+0,15$ (und 0,35 bis 0,65) erstreckt, wurde die K^+ -Position durch partielle Besetzung der Punktlage 4(e) weiter aufgespalten. Die Verfeinerung konvergierte zwar zu einer stabilen Lage bei $z = 0,07$ (4) und zu einem deutlich kleineren Wert für U_{33} [0,17 (12)], die Verbesserung des R -Wertes durch Freigabe dieses zusätzlichen Parameters wurde jedoch als statistisch nicht signifikant angesehen (Hamilton, 1965; $R = 3,13/3,12 = 1,003 < R_{1;305;0,010} = 1,004$).

Als abschliessende R -Werte [für K^+ auf Punktlage 2(b); Besetzungsfaktoren für Mo und K^+ freigegeben] resultierten $R_1 = 10,1\%$, $R_2 = 8,7\%$ bei isotroper und $R_1 = 4,2\%$, $R_2 = 3,1\%$ bei anisotroper Verfeinerung für alle beobachteten Reflexe. R_1 und R_2 sind definiert als: $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$; $R_2 = \frac{[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2]}{\sum w|F_o|^2}^{1/2}$. Das Gewichtsschema basierte im wesentlichen auf den statistischen Fehlern der Nettozählraten: $w = 4F_o^2 / [\sigma(F_o^2)]^2$ mit $\sigma(F_o^2) = \{[\sigma(I)]^2 + (0,03 I)^2\}^{1/2} \times Lp^{-1}$; I = Nettointensität; Lp = Lorentz- und Polarisationsfaktor. Reflexe mit $I < 2\sigma(I)$ wurden als nicht beobachtet behandelt: ihnen wurde das Gewicht $w = 0$ zugeordnet.

Als Folge der statistischen Nichtbesetzung von Mo-Positionen und des erforderlichen partiellen Austausches $\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ oder OH war eine mögliche Aufspaltung der O-Positionen in Erwägung zu ziehen, die allerdings nur sehr schwache zusätzliche Elektronendichtemaxima ($\frac{1}{2}$ einer vollbesetzten O-Lage $\cong 1$ bis $3 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$) erwarten liess. Die Lage der Restmaxima der abschliessenden Elektronendichte- und ΔF -Synthesen (bis $1,6 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$) erlaubte jedoch keine Interpretation als fehlgeordnete O-Atome. Zur weiteren Überprüfung einer möglichen Fehlordnung der O-Atome wurden ihre Besetzungsfaktoren vorübergehend freigegeben, die sich jedoch nicht signifikant änderten. Die somit im Bereich der vakanten Mo-Lagen im wesentlichen als unverändert anzunehmenden O-Positionen führen zu interato-

Tabelle 1. Koordinaten der Atome und isotrope Temperaturfaktoren

	Punktlage	Besetzungsfaktor ^b	x	y	z	B^c (Å ²)
Mo	6(h)	0,808 (12) ^d	0,10447 (6)	0,45998 (6)	0,25	1,07 (2)
O(1) ^d	6(h)	1,0	0,0102 (6)	0,2738 (5)	0,25	2,42 (20)
O(2) ^e	6(h)	1,0	-0,0797 (5)	0,5008 (5)	0,25	1,46 (19)
O(3) ^f	6(h)	1,0	0,2811 (5)	0,4981 (5)	0,25	1,72 (18)
K^+	2(b)	0,154 (4)	0,0	0,0	0,0	10,6 (10)

(a) In Klammern in dieser und den folgenden Tabellen: Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stelle, (b) normiert auf den Besetzungsfaktor 1,0 bei voller Besetzung der Punktlage 6(h), (c) B -Werte nach Hamilton (1959), (d) entspricht für $\frac{1}{2}$ der Atome statistisch dem isolierten Kristallwassermolekül $\text{H}_2\text{O}(1)$ [Fig. 1(a): $\text{O}(1^{VI}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(1)$], (e) entspricht im statistischen Strukturmodell für $\frac{1}{2}$ der Atome einer OH-Gruppe, (f) entspricht für $\frac{1}{2}$ der Atome statistisch dem koordinierten H_2O -Molekül $\text{H}_2\text{O}(2)$ [Fig. 1(a): $\text{O}(3^{VI}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(2)$].

maren Abständen, die bei einem Austausch $O \rightarrow H_2O$ oder OH strukturechemisch plausibel bleiben (vgl. Diskussion unten).

Experimentelle Hinweise für eine geordnete Verteilung der Fehlstellen im Kristall wurden nicht erhalten. Lange belichtete Filmaufnahmen zeigen keine Überstrukturreflexe; durch Intensitätsmessung eines vollständigen Satzes äquivalenter Reflexe wurden im Rahmen der Messgenauigkeit keine Abweichungen von der hexagonalen Symmetrie festgestellt.

Tabelle 2. Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren

Die verwendeten anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert als $\exp[-2\pi^2(U_{11}a^{*2}h^2 + U_{22}b^{*2}k^2 + U_{33}c^{*2}l^2 + 2U_{12}a^*b^*hk)]$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}
Mo	0,0175 (3)	0,0212 (3)	0,0036 (3)	0,0108 (3)
O(1)	0,035 (3)	0,027 (3)	0,025 (3)	0,012 (2)
O(2)	0,024 (3)	0,034 (3)	0,001 (2)	0,018 (2)
O(3)	0,022 (2)	0,032 (3)	0,014 (3)	0,016 (2)
K^+	0,082 (6)	0,082 (6)	0,240 (27)	0,041 (3)

Tabelle 3. Beobachtete und berechnete Struktur Faktoren

h	k	l	FOB	FCB	h	k	l	FOB	FCB	h	k	l	FOB	FCB	h	k	l	FOB	FCB	h	k	l	FOB	FCB	
2	0	0	75	70	3	0	0	30	30	4	0	0	45	45	5	0	0	60	60	6	0	0	75	75	
3	0	0	3	-3	4	0	0	-8	7	5	0	0	15	14	6	0	0	24	23	7	0	0	33	32	
4	0	0	0	-1	5	0	0	21	20	6	0	0	36	35	7	0	0	51	50	8	0	0	66	65	
5	0	0	55	-57	6	0	0	22	-23	7	0	0	37	-38	8	0	0	52	-53	9	0	0	67	-68	
6	0	0	0	-2	7	0	0	18	-17	8	0	0	33	-32	9	0	0	48	-47	10	0	0	63	-62	
7	0	0	26	-26	8	0	0	14	-15	9	0	0	19	-18	10	0	0	24	-23	11	0	0	29	-28	
8	0	0	29	29	9	0	0	24	-24	10	0	0	29	-29	11	0	0	34	-34	12	0	0	39	-38	
9	0	0	48	-40	10	0	0	11	12	11	0	0	16	17	12	0	0	21	22	13	0	0	26	27	
10	0	0	3	-1	11	0	0	34	-34	12	0	0	39	-39	13	0	0	44	-44	14	0	0	49	-49	
11	0	0	45	45	12	0	0	7	-6	13	0	0	12	-11	14	0	0	17	-16	15	0	0	22	-21	
12	0	0	8	-12	13	0	0	-32	31	14	0	0	-40	39	15	0	0	-48	47	16	0	0	-56	55	
13	0	0	11	13	14	0	0	44	-44	15	0	0	49	-49	16	0	0	54	-54	17	0	0	59	-59	
14	0	0	23	-23	15	0	0	-4	5	16	0	0	-6	7	17	0	0	-8	9	18	0	0	-10	-9	
15	0	0	28	-20	16	0	0	3	4	17	0	0	16	15	18	0	0	25	24	19	0	0	34	33	
16	0	0	30	-20	17	0	0	2	1	18	0	0	15	14	19	0	0	24	23	20	0	0	33	32	
17	0	0	11	11	18	0	0	5	6	19	0	0	11	12	20	0	0	17	18	21	0	0	23	24	
18	0	0	29	-12	19	0	0	0	5	20	0	0	7	2	21	0	0	6	1	22	0	0	12	7	
19	0	0	93	96	20	0	0	34	-34	21	0	0	18	-17	22	0	0	35	-35	23	0	0	44	-44	
20	0	0	19	11	0	0	-3	3	8	1	0	0	-4	4	2	0	0	-5	5	3	0	0	-6	6	
21	0	0	11	12	0	0	10	-12	2	3	0	0	0	5	6	0	0	11	-13	4	0	0	17	-19	
22	0	0	64	66	9	0	0	-3	1	8	0	0	49	50	6	0	0	-7	2	13	0	0	-14	-15	
23	0	0	76	-75	9	0	0	23	23	1	0	0	56	-56	6	0	0	15	14	5	0	0	21	20	
24	0	0	39	-30	10	0	0	56	-57	2	0	0	67	-67	7	0	0	72	-72	3	0	0	83	-83	
25	0	0	122	127	6	0	0	39	-40	3	0	0	31	-32	5	0	0	26	-26	4	0	0	31	-32	
26	0	0	57	-57	5	0	0	91	82	4	0	0	4	-6	4	0	0	23	23	1	0	0	41	-41	
27	0	0	32	32	6	0	0	92	-92	5	0	0	25	-25	3	0	0	29	-29	2	0	0	35	-35	
28	0	0	59	-59	3	0	0	40	40	1	0	0	4	4	2	0	0	21	21	1	0	0	18	18	
29	0	0	35	-36	2	0	0	29	31	1	0	0	5	1	2	0	0	0	1	0	0	2	0	0	
30	0	0	42	-44	1	0	0	93	-79	2	0	0	41	40	1	0	0	20	20	0	0	0	136	124	
31	0	0	7	2	0	0	104	5	0	0	0	0	30	-31	1	0	0	31	-30	0	0	0	31	-30	
32	0	0	2	-33	2	0	0	103	22	0	0	0	13	12	3	0	0	25	-25	0	0	0	33	30	
33	0	0	42	-42	3	0	0	-3	0	11	0	0	3	4	8	0	0	-4	6	3	0	0	8	-8	
34	0	0	10	2	0	0	115	11	0	0	0	0	21	-20	5	0	0	27	-28	2	0	0	22	-22	
35	0	0	19	12	5	0	0	2	11	1	0	0	24	-23	4	0	0	14	14	5	0	0	34	35	
36	0	0	18	-19	6	0	0	8	-12	1	0	0	11	-14	3	0	0	23	23	6	0	0	4	-2	
37	0	0	23	-22	7	0	0	65	-65	0	12	0	24	24	2	0	0	9	-10	7	0	0	21	-22	
38	0	0	16	16	8	0	0	16	8	0	0	0	22	24	1	0	0	19	20	8	0	0	15	16	
39	0	0	6	-6	9	0	0	1	29	1	0	0	2	56	50	1	0	0	4	7	1	0	0	20	-22
40	0	0	28	28	10	0	0	-7	2	0	0	0	50	-41	2	0	0	17	19	6	0	0	4	5	
41	0	0	50	51	11	0	0	38	36	5	0	0	13	13	3	0	0	39	39	5	0	0	14	15	
42	0	0	9	-6	12	0	0	1	40	1	0	0	2	51	50	1	0	0	3	4	1	0	0	4	5
43	0	0	88	83	11	2	0	-4	5	0	2	52	51	10	0	0	3	10	9	3	1	0	4	3	
44	0	0	36	-36	10	2	0	3	19	6	0	2	10	5	9	0	0	5	2	1	4	4	5	-44	
45	0	0	49	-49	9	2	0	0	-5	7	0	2	27	-27	7	0	0	19	-19	1	1	0	4	5	
46	0	0	29	-29	8	2	0	53	53	8	0	2	25	-22	7	0	0	45	-46	1	2	4	64	61	
47	0	0	143	147	7	2	0	19	-18	9	0	2	36	-35	6	0	0	30	30	2	2	4	31	-31	
48	0	0	9	-7	6	2	0	52	53	10	0	2	6	8	5	0	0	62	-62	1	2	4	46	-47	
49	0	0	24	24	8	4	0	0	-7	11	0	2	40	-40	4	0	0	60	59	4	2	4	35	-36	
50	0	0	48	-42	4	2	0	62	-84	11	1	2	22	32	3	0	0	10	5	5	2	4	23	-24	
51	0	0	43	-43	3	2	0	37	36	10	1	2	20	19	2	0	0	20	18	8	2	4	36	-36	
52	0	0	21	-21	2	4	0	39	-39	9	1	2	28	19	1	0	0	54	-47	7	2	4	0	-2	
53	0	0	4	-4	1	2	0	19	-19	8	1	2	7	-8	1	0	0	65	59	6	3	4	34	-36	
54	0	0	9	-10	1	3	0	0	7	1	2	28	29	2	1	0	0	74	-67	5	3	4	7	-10	
55	0	0	13	-12	2	3	0	-18	6	1	2	90	-79	3	1	0	0	-1	4	3	4	46	-47		
56	0	0	41	38	1	1	103	103	5	1	2	18	-1	1	3	0	0	-20	2	4	4	25	-26		
57	0	0	5	0	1	3	0	17	-15	1	0	0	4	-6	5	0	0	1	0	1	0	26	-26		
58	0	0	9	5	0	3	0	35	3	1	2	47	-43	6	1	0	0	5	3	4	26	-26			
59	0	0	55	55	6	3	0	0	-1	2	2	73	68	7	1	3	0	51	53	1	4	4	27	-28	
60	0	0	5	5	0	3	0	6	-10	6	0	35	35	8	1	0	0	7	-11	2	4	4	0	-3	
61	0	0	27	27	6	3	0	33	-33	1	2	2	97	-86	8	1	0	25	24	3	4	4	0	10	
62	0	0	4	5	0	3	0	17	2	2	2	53	51	10	1	0	0	6	4	4	4	4	22	-21	
63	0	0	44	-43	10	3	0	41	-41	3	2	2	70	-66	9	2	0	3	6	4	5	4	4	20	-21
64	0	0	23	18	4	1	0	8	-3	7	0	2	54	-53	3	0	0	44	-46	1	5	4	0	-2	
65	0	0	19	-19	9	4	0	27	-26	5	2	2	34	34	7	2	0	15	16	3	5	4	28	-29	
66	0	0	1	6	0	3	0	4	15	17	0	2	40	40	6	2	0	38	-38	2	5	4	18	-19	
67	0	0	77	77	7	4	0	21	-21	8	2	2	35	35	8	3	0	6	5	1	5	4	10	-10	
68	0	0	6	21	6	6	0	41	-42	8	0	2	31	31	4	2	0	63	-62	2	1	0	12	-13	
69	0	0	48	45	5	4	1	78	-78	9	2	2	39	-38	3	2	0	21	-20	6	6	4	52	-51	
70	0	0	13	-13	4	4																			

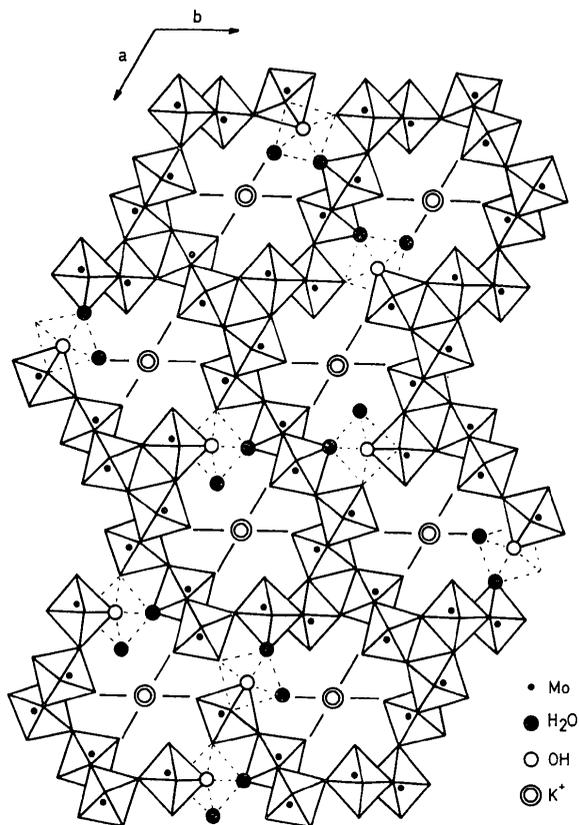


Fig. 2. Mehrere Elementarzellen der Struktur in der Projektion parallel [001]. Vakante Oktaeder sind gestrichelt gezeichnet. Die dargestellte willkürliche Verteilung der Fehlerrundungsstellen entspricht einer der statistischen Möglichkeiten. Die Zeichnung zeigt die wahrscheinlichen Positionen der postulierten OH-Gruppen.

Ionen [vgl. Fig. 1(a) und 2]. Sie sind in den weiten Tunneln (minimaler Durchmesser *ca* 2,9 Å) erwartungsgemäss nur locker an ihre Plätze gebunden, wie durch den hohen U_{33} -Wert und das ausgedehnte Elektronendichtemaximum längs der *c*-Achse gezeigt wird. Die Lage bei 0,0,0 ergibt für K⁺ eine oktaedrische Koordination mit K–O-Abständen von 2,985 (6) Å (6 ×), die deutlich länger sind als die für die Koordinationszahl sechs etwa zu erwartenden Werte von 2,80–2,90 Å. Bei Zugrundelegung der verfeinerten K⁺-Position bei 0;0;0,07 erhält man eine verzerrt-oktaedrische Koordination mit K–O-Abständen von 2,92 (3) (3 ×) und 3,08 (5) Å (3 ×).

Dem Vergleich von Fig. 1(a) mit Fig. 1(b) ist zu entnehmen, wie sich aus den interatomaren Abständen im Bereich der Mo-Leerstellen (bei unveränderten O-Koordinaten) zwanglos folgender Austausch zweier O-Atome durch H₂O ableiten lässt: Pro Elementarzelle bleibt im Mittel eine der sechs symmetrieäquivalenten Molybdänpositionen statistisch unbesetzt [Mo^{vi} in Fig. 1(b)]. Das terminale Sauerstoffatom [O(1^{vi}) in Fig. 1(b)] des defekten Oktaeders hat dann keinen Mo-Nachbarn mehr und lässt sich bei Nichtbesetzung der zentralen Mo-Position statistisch durch ein isoliertes Kristallwassermolekül [H₂O(1) in Fig. 1(a)] ersetzen. Die Abstände von O(1^{vi}) zu den benachbarten Sauerstoffatomen liegen zwischen 2,646 und 3,394 Å und entsprechen den für Kristallwassermoleküle üblichen Werten [vgl. z.B. die O(H₂O)···O-Abstände im (NH₄)₆Mo₈O₂₇·4H₂O (Böschchen, Buss & Krebs, 1974)]. Das Atom O(3^{vi}) [Fig. 1(b)] des defekten Oktaeders wird zu einem koordinierten H₂O-Molekül [H₂O(2) in Fig. 1(a)] eines benachbarten Mo-Atoms. Dabei wird aus einer langen Mo–O-Brückenbindung (2,373 Å) eine Mo–O(H₂O)-Bindung. Die bei unveränderten

Tabelle 4. *Interatomare Abstände und Bindungswinkel*

Die Indizes in dieser Tabelle, in Fig. 1(a), (b) und im Text beziehen sich auf folgende Transformationen der Parameter aus Tabelle 1:

- (i) $\bar{x}, 1-y, 0,75$; (ii) $x, y, 1,25$; (iii) $1-y, 1+x-y, 0,25$; (iv) $\bar{x}, 1-y, -0,25$ (v) $y-x, 1-x, 0,25$; (vi) $y, y-x, 0,75$; (vii) $1-x, 1-y, 0,75$; (viii) $1-y, 1+x-y, 1,25$

Mo···Mo-Abstände		Mo–O-Bindungsabstände			
Mo···Mo ⁱ	3,302 (1) Å	Mo–O(1)	1,701 (5) Å	Mo–O(2 ^{iv})	1,955 (3) Å
Mo···Mo ⁱⁱ	3,727 (1)	Mo–O(2)	2,190 (6)	Mo–O(3)	1,698 (6)
Mo···Mo ⁱⁱⁱ	3,995 (1)	Mo–O(2 ^v)	1,955 (3)	Mo–O(3 ^v)	2,373 (6)

O–Mo–O-Bindungswinkel (°) und O···O-Abstände (Å) innerhalb der MoO₆-Oktaeder. Verbrückende Oktaederkanten sind mit *, übrige Oktaederkanten mit † bezeichnet.

	O(1)	O(2)	O(2 ⁱ)	O(2 ^{iv})	O(3)	O(3 ^v)
O(1)		99,4 (2)	100,5 (2)	100,5 (2)	102,2 (2)	175,2 (2)
O(2)	2,984 (9)†		74,5 (2)	74,5 (2)	158,4 (2)	75,9 (2)
O(2 ⁱ)	2,815 (7)†	2,515 (5)*		144,9 (2)	101,4 (2)	78,4 (2)
O(2 ^{iv})	2,815 (7)†	2,515 (5)*	3,727 (7)		101,4 (2)	78,4 (2)
O(3)	2,646 (7)†	3,820 (7)	2,831 (5)†	2,831 (5)†		82,5 (2)
O(3 ^v)	4,070 (9)	2,808 (9)†	2,754 (6)†	2,754 (6)†	2,732 (7)†	

Sauerstoffkoordinaten resultierende Mo–O(H₂O)-Bindungslänge liegt im Erwartungsbereich [vgl. z.B. folgende Mo–O(H₂O)-Bindungslängen: 2,346 Å in $\alpha\text{-MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Bösch & Krebs, 1974); 2,281–2,301 Å in $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Krebs, 1972); 2,23–2,25 Å in $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Schulz & Schröder, 1973)] und rechtfertigt damit diesen statistischen Austausch $\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$. Das Brückensauerstoffatom $\text{O}(3^{\text{vi}})$ [Fig. 1(b)] wird bei statistischer Nichtbesetzung von Mo^{vi} zu einem terminalen Sauerstoffatom [Fig. 1(a)]. Im intakten MoO_6 -Oktaeder ist die kurze Mo–O-Brückenbindung des Oktaeder-Dreirings [$\text{Mo}-\text{O}(3^{\text{v}})=1,698$ Å] nicht länger als die terminale Bindung [$\text{Mo}-\text{O}(1)=1,701$ Å], so dass der statistische Austausch dieses Brückensauerstoffatoms gegen ein terminales ohne Änderung der Parameter erfolgen kann.

In der bisher beschriebenen Form enthält das Molybdän-Sauerstoff-Gerüst der fehlgeordneten Struktur noch zwei negative Ladungen pro Elementarzelle ($\text{Mo}_5\text{O}_{16}^{2-}$). Da durch die Kationen maximal nur eine der negativen Ladungen kompensiert werden kann, muss in der Struktur entweder pro Elementarzelle ein O-Atom durch eine OH-Gruppe ersetzt (resultierende Formel: $\text{KM}_5\text{O}_{15}\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) oder in jeder zweiten Zelle ein O-Atom gegen H_2O ausgetauscht (resultierende Formel: $\text{K}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) werden. Die Formulierung $\text{K}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ lässt sich bei Vermeidung einer symmetrischen Bildung von Paaren benachbarter Mo-Fehlstellen als unwahrscheinlich ausschließen, da bei den gegebenen Atomkoordinaten keine kristallchemisch sinnvolle Zuordnung $\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ möglich ist. Um für die Formulierung $\text{Mo}_5\text{O}_{15}\text{OH}^-$ Hinweise auf die eventuelle Lage der OH-Gruppe zu erhalten, wurden Bindungsordnungen (BO) nach den empirischen Beziehungen

$$\lg \text{BO} = [d_1(\text{Mo}-\text{O}) - d(\text{Mo}-\text{O})] / 0,624 \text{ \AA}; d_1 = 1,885 \text{ \AA} \quad (1)$$

und

$$\text{BO} = [d_1(\text{Mo}-\text{O}) / d(\text{Mo}-\text{O})]^5; d_1 = 1,896 \text{ \AA} \quad (2)$$

(Pauling, 1947; Cotton & Wing, 1965; Donnay & Allmann, 1970; Allmann, 1971, 1975; Schröder, 1975; Bösch, Buss & Krebs, 1974; Bösch, 1974) abgeschätzt. Die empirischen Werte für $d_1(\text{Mo}-\text{O})$ wurden jeweils durch Normierung auf die Bindungssumme sechs am Molybdän bestimmt (Allmann, 1971, 1975). Für die einzelnen Sauerstoffatome ergab die Summation der Bindungsordnungen folgende Bindungssummen [in Klammern Werte nach Formel (2)]:

(a) O-Atome benachbart zu besetzten Mo-Positionen: O(1): 1,97 (1,72); O(2): 1,86 (2,21); O(3): 2,16 (2,07);

(b) gebundene O-Atome benachbart zu unbesetzten Mo-Positionen [Indizes bezogen auf Mo-Fehlstelle in Fig. 1(a)]: O(2ⁱⁱⁱ) und O(2^{viii}): 1,09 (1,35); O(2^{vi}): 1,54 (1,72); O(3^{vii}): 1,99 (1,74); H₂O(2): 0,17 (0,33).

Da O(2ⁱⁱⁱ) und O(2^{viii}) in Nachbarschaft einer unbesetzten Mo-Position das stärkste Bindungsdefizit zur formalen Bindungssumme zwei aufweisen, ist anzunehmen, dass das Wasserstoffatom wahrscheinlich

an eines dieser beiden symmetrieäquivalenten Atome gebunden ist und der Bindungsausgleich für das zweite Atom über starke Wasserstoffbrückenbindungen oder durch Verstärkung der Bindungen zu den beiden verbliebenen Mo-Nachbarn erfolgt.

Fig. 2 zeigt mehrere Elementarzellen der Struktur in der Projektion parallel [001]. Fig. 3 enthält die Projektion dreier Oktaederdoppelketten parallel [010]. Da keine experimentellen Anzeichen für eine geordnete Verteilung der unbesetzten Mo-Positionen im Kristall vorliegen, wurde eine möglichst unsystematische, statistische Verteilung angenommen. In den beiden Zeichnungen ist jeweils eine beliebige der verschiedenen statistisch möglichen Verteilungen dargestellt. Bedingt durch die Fehlordnung sind die Oktaederdoppelketten nicht voll ausgebildet. Wird eine Häufung von Fehlstellen auf in z-Richtung direkt übereinander liegende Positionen vermieden, so erhält man kompakte, aus kantenverknüpften Oktaedern bestehende Untereinheiten der Struktur, die ihrerseits über gemeinsame

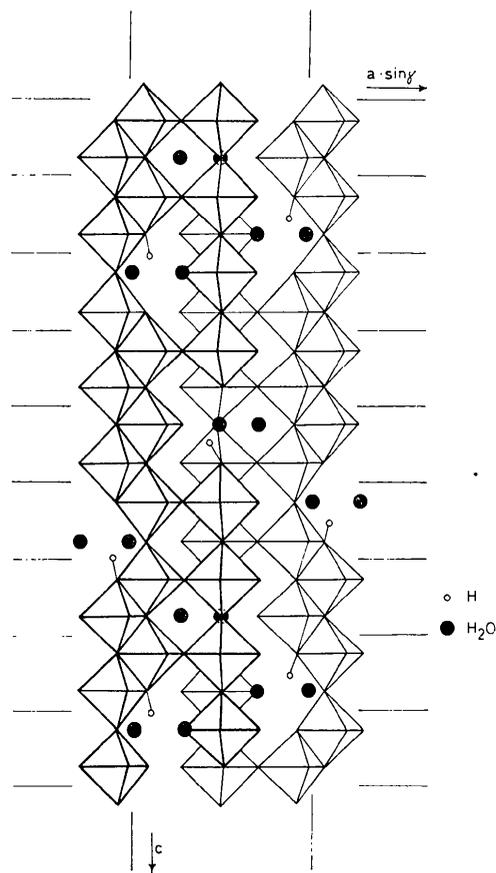


Fig. 3. Projektion dreier Oktaederdoppelketten parallel [010]. Es ist eine der statistischen Verteilungsmöglichkeiten der vakanten Oktaeder dargestellt. Einige der koordinierten H₂O-Moleküle gehören nicht gezeichneten benachbarten Koordinationsoktaedern an. Die Verteilung der OH-Gruppen entspricht ebenfalls nur einer der statistischen Möglichkeiten.

Ecken dreidimensional weiterverknüpft sind (vgl. Fig. 3). Diese kompakten Untereinheiten entsprechen in ihrem Aufbau einigen von Kepert (1969) vorgeschlagenen Isopolyanion-Strukturtypen, die aufgrund der Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Zentralatomen besonders stabil sein sollen.

Die Struktur des $\text{KM}_2\text{O}_5\text{O}_{15}\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hat nur noch wenig Gemeinsamkeiten mit den Strukturen der meisten aus wässrigen Lösungen bei geringen Ansäuerungsgraden kristallisierenden Isopolymolybdate [vgl. hierzu die Strukturen des Heptamolybdat-Ions $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ (Lindqvist, 1950*b,c*; Shima, 1967; Evans, 1968; Gatehouse & Leverett, 1968; Sjöbom & Hedmann, 1973; Evans, Gatehouse & Leverett, 1975), des Hexamolybdat-Ions $\text{Mo}_6\text{O}_{15}^{4-}$ (Allcock, Bissell & Shawl, 1973), des Oktamolybdat-Ions $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ (Lindqvist, 1950*d*; Atovmyan & Krasochka, 1972), des Polyoktamolybdat-Ions $(\text{Mo}_8\text{O}_{27}^{6-})_n$ (Böschchen, Buss, Krebs & Glemser, 1973; Böschchen, Buss & Krebs, 1974; Böschchen, 1974) und des echten Dekamolybdat-Ions $\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}^{8-}$ (Fuchs, Hartl, Hunnius & Mahjour, 1975)]. Während in den Polymolybdaten Kantenverknüpfungen der MoO_6 -Oktaeder dominieren, treten im $\text{KM}_2\text{O}_5\text{O}_{15}\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ echte Eckenverknüpfungen ebenso häufig wie Kantenverknüpfungen auf. Obwohl die 'Dekamolybdate' noch Salze sind, lassen sich ihre Strukturen eher den Molybdäntrioxidhydraten und dem Molybdäntrioxid zuordnen als den übrigen Isopolymolybdaten. Deshalb hat die Bezeichnung als Oxidhydrat, das durch geringe Mengen an Kationen stabilisiert ist (Sotani, 1975), eine gewisse Berechtigung. Die 'Dekamolybdate' weisen keine isolierten Polyationen mehr auf, sondern bilden ähnlich den bei weiterem Ansäuern der Lösungen auskristallisierenden Oxidhydraten polymere Strukturen. Dabei entstehen besonders enge strukturelle Verwandtschaften zur Struktur des $\alpha\text{-MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Böschchen & Krebs, 1974; Böschchen, 1974). Die gefundene polymere Struktur steht in Einklang mit der in Lösung bei den entsprechenden Ansäuerungsgraden (etwa ab $P=1,9$) beginnenden Desaggregation der Polyanionenspezies.

Eine für $\text{KM}_2\text{O}_5\text{O}_{15}\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ typische Strukturelemente treten auch in einem nach Hochtemperaturmethoden dargestellten, hexagonal kristallisierenden Kaliumwolframat der Zusammensetzung $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ (Seiborg, 1967) auf. So enthält auch diese Struktur Tunnel, in denen sich die K^+ -Ionen befinden. Ausserdem werden ähnlich wie im $\text{KM}_2\text{O}_5\text{O}_{15}\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ durch Kantenverknüpfung dreier MoO_6 -Oktaeder charakteristische Dreiringe gebildet. Ausser im $\text{KM}_2\text{O}_5\text{O}_{15}\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ wurden Tunnelstrukturen u.a. auch im Mo_5O_{14} (Yamazoe & Kihlberg, 1975), in hexagonalen Wolframbronzen (Magnéli, 1953), im $\text{Nb}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$ (Craig & Stephenson, 1969), im $\text{NaNb}_6\text{O}_{15}\text{F}$ und im $\text{NaNb}_6\text{O}_{15}\text{OH}$ (Andersson, 1965) gefunden.

Alle Rechnungen wurden mit einer PDP 10-Anlage ausgeführt. Neben eigenen Programmen wurden die Programme ORFLS von Busing, Martin & Levy (1962) und FORDAP von Zalkin (1962) verwendet.

Wir danken Herrn Professor Dr Hk. Müller-Buschbaum und Herrn Professor Dr W. Preetz sehr für Arbeitsmöglichkeiten am Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel, an dem ein Teil dieser Arbeit entstanden ist. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die Unterstützung unserer Arbeit.

Literatur

- ALLCOCK, H. R., BISSELL, E. C. & SHAWL, E. T. (1973). *Inorg. Chem.* **12**, 2963–2968.
- ALLMANN, R. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1393–1404.
- ALLMANN, R. (1975). *Mh. Chem.* **106**, 779–793.
- ANDERSSON, G. & MAGNÉLI, A. (1950). *Acta Chem. Scand.* **4**, 793–797.
- ANDERSSON, S. (1965). *Acta Chem. Scand.* **19**, 2285–2290.
- ATOVMYAN, L. O. & KRASOCHKA, O. H. (1972). *Zh. Strukt. Khim.* **13**, 342–343.
- BÖSCHCHEN, I. (1974). Dissertation, Kiel.
- BÖSCHCHEN, I., BUSS, B. & KREBS, B. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 48–56.
- BÖSCHCHEN, I., BUSS, B., KREBS, B. & GLEMSER, O. (1973). *Angew. Chem.* **85**, 409.
- BÖSCHCHEN, I. & KREBS, B. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1795–1800.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). ORFLS: Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- COTTON, F. A. & WING, R. M. (1965). *Inorg. Chem.* **4**, 867–873.
- CRAIG, D. C. & STEPHENSON, N. C. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 2071–2083.
- DONNAY, G. & ALLMANN, R. (1970). *Amer. Min.* **55**, 1003–1015.
- EVANS, H. T. JR (1968). *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 3275–3276.
- EVANS, H. T. JR, GATEHOUSE, B. M. & LEVERETT, P. (1975). *J. Chem. Soc. Dalton*, S. 505–514.
- FUCHS, J. (1973). *Z. Naturforsch.* **28b**, 389–404.
- FUCHS, J., HARTL, H., HUNNIUS, W.-D. & MAHJOUR, S. (1975). *Angew. Chem.* **87**, 634–635.
- GATEHOUSE, B. M. & LEVERETT, P. (1968). *Chem. Commun.* pp. 901–902.
- Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie* (1935). Molybdän. Syst. Nr. 53, S. 224–260. Berlin: Verlag Chemie.
- HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
- HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502–510.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Bd III, 2. Aufl. S. 202–212. Birmingham: Kynoch Press.
- JANDER, G., JAHR, K. F. & HEUKESHOFEN, W. (1930). *Z. anorg. allgem. Chem.* **194**, 383–428.
- KEPERT, D. L. (1969). *Inorg. Chem.* **8**, 1556–1558.
- KIHLBERG, L. (1963). *Ark. Kem.* **21**, 357–364.
- KNÖPNADEL, I., HARTL, H., HUNNIUS, W.-D. & FUCHS, J. (1974). *Angew. Chem.* **86**, 894–895.
- KREBS, B. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, S104.
- KREBS, B. (1970). *Chem. Commun.* S. 50–51.
- KREBS, B. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2222–2231.
- LINDQVIST, I. (1950*a*). *Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsal.* **15**, 1–22.
- LINDQVIST, I. (1950*b*). *Acta Cryst.* **3**, 159–160.
- LINDQVIST, I. (1950*c*). *Ark. Kem.* **2**, 325–341.

- LINDQVIST, I. (1950*d*). *Ark. Kem.* **2**, 349–355.
 MAGNÉLI, A. (1953). *Acta Chem. Scand.* **7**, 315–324.
 OSWALD, H. R., GÜNTER, J. R. & DUBLER, E. (1975). *J. Solid State Chem.* **13**, 330–338.
 PAULING, L. (1947). *J. Amer. Chem. Soc.* **69**, 542–553.
 ROSENHEIM, A. & FELIX, J. (1913). *Z. anorg. Chem.* **79**, 292–304.
 SCHRÖDER, F. A. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2294–2309.
 SCHULZ, H. & SCHRÖDER, F. A. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 322–333.
 SELEBORG, M. (1967). *Chem. Commun.* S. 1126–1127.
 SHIMAO, E. (1967). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 1609–1613.
 SJÖBOM, K. & HEDMANN, B. (1973). *Acta Chem. Scand.* **27**, 3673–3691.
 SOTANI, N. (1975). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**, 1820–1825.
 ULLIK, F. (1870). *Liebigs Ann.* **153**, 368–376.
 YAMAZOE, N. & KIHNBORG, L. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1666–1672.
 ZALKIN, A. (1962). *FORDAP*. Lawrence Radiation Laboratory, P.O. Box 808, Livermore, California.
 ÅSRINK, S. & BRANDT, B. G. (1971). *Chem. Scripta*, **1**, 169–181.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 1704

The Crystal Structure of Catena-tri- μ_2 -(1,12-dodecanedinitrile)copper(II) Hexachloroantimonate(V), $\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2)_3(\text{SbCl}_6)_2$

BY S. GORTER AND G. C. VERSCHOOR

*Chemical Department, X-ray and Electron Diffraction Section,
University of Leiden, P.O. Box 75, Leiden, The Netherlands*

(Received 13 November 1975; accepted 24 November 1975)

The crystal structure of $\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2)_3(\text{SbCl}_6)_2$ has been determined by single-crystal X-ray diffraction techniques. The compound is triclinic, space group $P\bar{1}$ with $a=8.181$ (1), $b=13.147$ (1), $c=14.314$ (2) Å, $\alpha=112.54$ (8), $\beta=99.84$ (7), $\gamma=101.24$ (6)° and $Z=1$. Low-temperature (100 K) data to $(\sin \theta)/\lambda=0.59$ Å⁻¹ (Mo $K\alpha$ radiation) were collected with a three-circle diffractometer and the structure was solved by means of the Patterson synthesis and refined by least-squares methods to a final R value of 0.055 for the 4643 independent reflexions measured. The compound is a two-dimensional network, in which the Cu atoms are linked in two different ways by the ligands. The coordination polyhedron around copper shows Jahn–Teller deformation and consists of six N atoms.

Introduction

Previously it was shown (Zuur, Eversteyn & Groeneveld, 1975), that the $\text{C}\equiv\text{N}$ stretching frequency of 2246 cm^{-1} in free 1,12-dodecanedinitrile is shifted towards higher frequencies (2271, 2299 cm^{-1}) in the complex $\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2)_3(\text{SbCl}_6)_2$. The absence of the non-bonded nitrile stretching frequency indicates that the ligand acts as a bidentate, in spite of its size and shape. There are three possible ways in which the ligand may act as a bidentate: by surrounding a single Cu atom, or by forming a two- or three-dimensional network. In order to get more information about the way the ligand is bonded the crystal structure of $\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2)_3(\text{SbCl}_6)_2$ has been determined.

Unit cell and space group

Crystals of the title compound were prepared as described previously (Zuur, Eversteyn & Groeneveld, 1975). Single crystals were obtained by slowly cooling a saturated solution in nitromethane, containing 20% ligand, from 20 to 0°C. The crystals decompose rapidly when exposed to air. Approximate cell parameters were determined from zero- and first-level Weissenberg

photographs. The diffraction symmetry $\bar{1}$ points to the space group $P1$ or $P\bar{1}$. The initial choice of space group $P\bar{1}$ is justified by the consistency of the results. Precise unit-cell parameters were determined on a single-crystal diffractometer at 100 K with Mo $K\alpha$ radiation ($\lambda=0.71069$ Å). The parameters, $a=8.181$ (1), $b=13.147$ (1), $c=14.314$ (2) Å, $\alpha=112.54$ (8), $\beta=99.84$ (7) and $\gamma=101.24$ (6)° were obtained from θ , φ and χ measurements of 32 $h00$, $0k0$ and $00l$ reflexions. Due to the instability of the crystals it was not possible to determine the density. The calculated density for $Z=1$ and a molecular weight of 1342.4 is 1.620; $F(000)=653.66$ on an absolute scale.

Collection and reduction of X-ray diffraction data

An irregular fragment of approximate size $0.6 \times 0.14 \times 0.25$ mm was mounted in a glass capillary on a Nonius three-circle diffractometer. Intensities were recorded at 100 K by the ω -scan method for all reflexions with θ between 4 and 35°. Mo $K\alpha$ radiation monochromatized by graphite was used. The scan width varied according to $\Delta\omega=1.1+0.64 \tan \theta$. The mean counting time was 28 s for each background and 56 s for each scan. In all, 4998 reflexions were measured. After averaging the