

- BRUNO, E., CHIARI, G. & FACCHINELLI, A. (1976). *Acta Cryst.* B32, 3270–3280.
- BRUNO, E. & FACCHINELLI, A. (1974). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* 97, 378–385.
- CANNILLO, E., CODA, A. & FAGNANI, G. (1966). *Acta Cryst.* 20, 301–309.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *J. Chem. Soc.* pp. 5486–5504.
- CZANK, M. (1973). *Strukturen des Anorthits bei höheren Temperaturen*. Thesis, ETH, Zürich.
- FERGUSON, R. B., TRAILL, R. J. & TAYLOR, W. H. (1958). *Acta Cryst.* 11, 331–348.
- FOIT, F. F. & PEACOR, D. R. (1973). *Am. Mineral.* 58, 665–675.
- GAIT, R. I., FERGUSON, R. B. & COISH, H. R. (1970). *Acta Cryst.* B26, 68–77.
- GIBBS, G. V., HAMIL, M. M., LOUISNATHAN, S. J., BARTELL, L. S. & YOW, H. (1972). *Am. Mineral.* 57, 1578–1613.
- GIBBS, G. V., PREWITT, C. T. & BALDWIN, K. J. (1978). *Z. Kristallogr.* In the press.
- LINDBLOOM, J. T., GIBBS, G. V. & RIBBE, P. H. (1974). *Am. Mineral.* 59, 1267–1271.
- LOEWENSTEIN, W. (1954). *Am. Mineral.* 39, 92–96.
- MACKENZIE, W. S. & SMITH, J. V. (1959). *Acta Cryst.* 12, 73–74.
- MEGAW, H. D., KEMPSTER, C. J. E. & RADOSLOVICH, E. W. (1962). *Acta Cryst.* 15, 1017–1035.
- MORTIER, W. J., PLUTH, J. J. & SMITH, J. V. (1976). *Z. Kristallogr.* 143, 319–332.
- NIE, N. H., HULL, C. H., JENKINS, J. G., STEINBRENNER, K. & BENT, D. H. (1975). *Statistical Package for the Social Sciences*, 2nd ed. New York: McGraw-Hill.
- PHILLIPS, M. W., GIBBS, G. V. & RIBBE, P. H. (1974). *Am. Mineral.* 59, 79–85.
- RIBBE, P. H. (1975). Editor, *Feldspars Mineralogy*, Vol. 2, pp. R1–R51. Blacksburg (VA): Southern Printing Co.
- RIBBE, P. H. & GIBBS, G. V. (1969). *Am. Mineral.* 54, 85–94.
- SMITH, J. V. (1974). *Feldspar Minerals*. Vol. 1. *Crystal Structure and Physical Properties*. Berlin: Springer.
- SMITH, J. V. & RIBBE, P. H. (1969). *Contrib. Mineral. Petrol.* 21, 157–202.
- TAKÉUCHI, Y. & DONNAY, G. (1959). *Acta Cryst.* 12, 465–470.
- TAKÉUCHI, Y., HAGA, N. & ITO, J. (1973). *Z. Kristallogr.* 137, 380–398.
- WAINWRIGHT, J. E. & STARKEY, J. (1971). *Z. Kristallogr.* 133, 75–84.
- ZIEBOLD, T. O. & OGILVIE, R. E. (1964). *Anal. Chem.* 36, 322–327.

Acta Cryst. (1978). B34, 1764–1770

Neubestimmung der Kristallstruktur von Tetrabutylammoniumhexawolframat

VON JOACHIM FUCHS, WILFRIED FREIWALD UND HANS HARTL

Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin, Fabeckstrasse 34/36, 1000 Berlin 33, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 27. September 1977; angenommen am 28. Dezember 1977)

Tetrabutylammonium hexatungstate, $[(C_4H_9)_4N]_2W_6O_{19}$, crystallizes in the space group $P\bar{1}$ with $a = 11.803(3)$, $b = 12.636(4)$, $c = 19.592(15)$ Å, $\alpha = 78.27(4)$, $\beta = 73.61(4)$, $\gamma = 62.46(5)^\circ$, $Z = 2$. The structure was determined by difference Fourier methods starting with the W positions given by Henning & Hüllen [*Z. Kristallogr.* (1969), 130, 162–172]. Least-squares refinement of all atoms except H led to $R = 4.2\%$ for 6081 reflexions including 1442 unobserved. In the W_6O_{19} unit six distorted WO_6 octahedra are bonded *via* common edges with one O atom common to each of them. The symmetry of the anion $W_6O_{19}^{2-}$ is nearly $m\bar{3}m$. Diffuse scattering on films taken with long exposures shows that there exists no intermolecular coupling between the W_6O_{19} units, isolated by the matrix consisting of tetrabutylammonium cations. There is a relation between the W–O distances in polytungstates and the bond orders calculated under the precondition that the W atoms are located in the centres of charge of the WO_6 octahedra.

Einleitung

Der Polyanionentyp $M_6O_{19}^{2-}$ wurde erstmals bei der Strukturuntersuchung des $HNa_7Nb_6O_{19} \cdot 15H_2O$ (Lindqvist, 1953) und des $K_8Ta_6O_{19} \cdot 16H_2O$ (Lindqvist & Aronsson, 1955) erkannt. Inzwischen hat sich gezeigt, dass dieser Strukturtyp sehr häufig vertreten ist. So

wurden bei Versuchen zur Darstellung polysaurer Salze mit organischen Kationen die Tetrabutylammoniumsalze $[N(C_4H_9)_4]_2W_6O_{19}$ (Jahr, Fuchs & Oberhauser, 1968) und $[N(C_4H_9)_4]_2Mo_6O_{19}$ (Fuchs & Jahr, 1968) entdeckt. Die Untersuchung der Anionenstruktur des Wolframats (Henning & Hüllen, 1969) bewies dessen Isotypie mit dem Polyniobation. Die Strukturanalogie

des Molybdats wurde zunächst auf schwingungsspektroskopischem Wege durch eine Normalkoordinatenanalyse (Mattes, Bierbüsse & Fuchs, 1971) nachgewiesen und durch die Röntgenstrukturuntersuchung des Cyclophosphazeniumsalzes $[\text{HN}_2\text{P}_3(\text{NMe}_2)_6]_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ (Allcock, Bissell & Shawl, 1973) bestätigt. Darüber hinaus wurde schwingungsspektroskopisch festgestellt, dass auch zahlreiche zum Teil schon lange bekannte Heteropolyverbindungen dem M_6O_{19} -Strukturtyp angehören (Flynn & Pope, 1971). Ein teilweiser Ersatz der Metallatome durch das gleiche Metall in anderer Oxydationsstufe oder durch ein anderes Übergangsmetall kann die Struktur sogar stabilisieren: während bisher erst ein einziges Hexawolfram(VI), das Tetraphenylphosphoniumsalz $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2\text{W}_6\text{O}_{19}$ (Grase & Fuchs, 1978), aus wässriger Lösung isoliert werden konnte, sind zahlreiche Salze mit Anionen wie $\text{W}_5^{\text{VI}}\text{W}^{\text{V}}\text{O}_{19}^{3-}$, $\text{VW}_5\text{O}_{19}^{3-}$, $\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19}^{4-}$ usw. leicht daraus erhältlich. Die Struktur des Guanidiniumsalzes $(\text{CN}_3\text{H}_6)_4\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19}$ wurde aufgeklärt (Nishikawa, Kobayashi & Sasaki, 1975). Ein Hexavanad(V) konnte bisher aus Lösung nicht erhalten werden, wohl aber sind stabile Hexavanadate mit Vanadin in gemischter Oxydationsstufe (V und IV) bekannt (Ostrowsky, 1964). Bei dem durch Festkörperreaktion dargestellten α -Kupfervanadat $\text{Cu}_{6,78}\text{V}_6\text{O}_{18,78}$ mit sehr

ähnlicher Struktur ist die Oxydationsstufe des Vanadins nicht ganz geklärt (Rea & Kostiner, 1973).

Man kennt bisher keinen anderen Strukturtyp, der in mehreren Isopolymetallatsystemen vertreten ist. Er eignet sich daher besonders, um feine Unterschiede im Bindungsverhalten der beteiligten Übergangsmetalle aufzuzeigen. Leider sind die Strukturdaten der Untersuchungen älteren Datums dafür zu ungenau. Deshalb wurde jetzt die Struktur des Tetrabutylammoniumhexawolframats verfeinert bzw. vollständig aufgeklärt. Diese Verbindung beansprucht darüber hinaus besonderes Interesse, weil in den letzten Jahren Strukturen mehrerer anderer Polywolframate bestimmt wurden, so dass auch in dieser Richtung Vergleichsmöglichkeiten gegeben sind.

Experimentelles

Tetrabutylammoniumhexawolframats wurde durch Verseifung von Wolfram(VI)-säure-tetramethylester in Gegenwart von Tetrabutylammoniumhydroxid (Jahr, Fuchs & Oberhauser, 1968) dargestellt. Nach Umkristallisieren aus Aceton wurden durch vorsichtiges Einengen (über zwei Monate) aus diesem Lösungsmittel farblose Einkristalle gezüchtet, die zur Vereinfachung einer Absorptionskorrektur (μ für $\text{Cu } K\alpha = 262,2$

Tabelle 1. *Relative Atomkoordinaten* ($\times 10^4$; für $\text{W} \times 10^5$)

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

	x	y	z		x	y	z
W(1)	83137 (4)	18700 (3)	98147 (2)	C(113)	141 (13)	278 (13)	3742 (08)
W(2)	3272 (4)	96387 (3)	88275 (2)	C(114)	175 (16)	8572 (16)	6094 (13)
W(3)	14889 (4)	8422 (3)	96355 (2)	C(121)	2933 (11)	542 (09)	6587 (07)
W(4)	34975 (3)	48852 (3)	60420 (2)	C(122)	4030 (16)	858 (14)	6572 (10)
W(5)	66719 (4)	40866 (4)	56283 (2)	C(123)	5138 (17)	9990 (17)	6631 (16)
W(6)	46322 (4)	68638 (3)	52527 (2)	C(124)	6281 (12)	244 (13)	6495 (09)
O(1)	2548 (05)	9166 (05)	9870 (03)	C(131)	1111 (11)	2722 (09)	6689 (05)
O(2)	2547 (07)	1441 (06)	9366 (04)	C(132)	924 (15)	2493 (11)	7508 (06)
O(3)	7098 (06)	3250 (05)	9685 (03)	C(133)	131 (12)	3700 (11)	7840 (06)
O(4)	9841 (05)	2180 (05)	9565 (03)	C(134)	8730 (13)	4156 (12)	7902 (06)
O(5)	8908 (05)	1222 (04)	8913 (03)	C(141)	7783 (12)	8172 (10)	4503 (06)
O(6)	1452 (05)	392 (05)	8773 (03)	C(142)	8833 (11)	7215 (10)	4877 (06)
O(7)	576 (07)	9384 (06)	7978 (03)	C(143)	8190 (12)	7066 (12)	5644 (06)
O(8)	9094 (06)	9045 (05)	9342 (03)	C(144)	9087 (11)	6104 (11)	6063 (07)
O(9)	1657 (05)	8205 (05)	9200 (03)	C(211)	6071 (09)	5877 (07)	491 (04)
O(10)	2432 (06)	4778 (06)	6798 (03)	C(212)	6085 (10)	7067 (08)	169 (04)
O(11)	5145 (05)	4171 (05)	6334 (03)	C(213)	5989 (10)	7203 (09)	9378 (04)
O(12)	7878 (07)	3439 (07)	6097 (03)	C(214)	5927 (13)	8453 (10)	9009 (06)
O(13)	2463 (05)	5635 (05)	5339 (03)	C(221)	7698 (08)	5272 (08)	1288 (05)
O(14)	4404 (07)	8207 (05)	5430 (04)	C(222)	8777 (09)	4254 (08)	831 (05)
O(15)	3507 (05)	6379 (05)	6047 (03)	C(223)	9865 (09)	6066 (10)	8985 (06)
O(16)	6037 (05)	5773 (05)	5721 (03)	C(224)	9744 (10)	6729 (10)	8245 (06)
O(17)	4089 (05)	3416 (04)	5626 (03)	C(231)	6049 (08)	4417 (07)	1509 (04)
O(18)	6615 (05)	2781 (04)	5296 (03)	C(232)	6263 (09)	3837 (07)	2268 (04)
O(19)	0	0	0	C(233)	5841 (12)	2803 (09)	2453 (05)
O(20)	5000	5000	5000	C(234)	4411 (14)	3227 (12)	2584 (06)
N(1)	8297 (06)	8434 (06)	3691 (04)	C(241)	5385 (08)	6554 (07)	1766 (04)
N(2)	6279 (06)	5548 (05)	1266 (03)	C(242)	3910 (09)	6920 (08)	1860 (05)
C(111)	9304 (10)	8903 (09)	3577 (05)	C(243)	3103 (09)	8075 (08)	2266 (05)
C(112)	8977 (11)	-32 (11)	3913 (07)	C(244)	3260 (10)	9173 (08)	1790 (05)

cm⁻¹) zu Kugeln geschliffen wurden. Zur Erzeugung einer glatten Oberfläche wurden diese Kugeln in Aceton-Äthanol-Gemische getaucht. Die Gitterkonstanten und Intensitäten wurden mit einem lochstreifengesteuerten Siemens-Vierkreisdiffraktometer an einer Kristallkugel mit dem Durchmesser 0,105 mm bestimmt. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die anhand von hochindizierten Reflexen verfeinerten Gitterkonstanten der reduzierten Zelle sind: $a = 11,803$ (3), $b = 12,636$ (4), $c = 19,592$ (15) Å, $\alpha = 78,27$ (4), $\beta = 73,61$ (4), $\gamma = 62,46$ (5)°, $V = 2476,4$ Å³, $D_x = 2,537$ g cm⁻³, $Z = 2$. Die Gitterparameter sind mit den von Henning & Hüllen (1969) angegebenen über die Matrix 100/110/101 verbunden. Gemessen wurden in einem Bereich von $\theta = 4,5^\circ$ bis $\theta = 55^\circ$ mit Cu-K α -Strahlung (Ni-Filter, $\theta/2\theta$ -Abtastung) die Intensitäten von 6081 Reflexen, von denen 1442 als unbeobachtet eingestuft wurden [Intensität < $2\sigma(I)$].

Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Die Elementarzelle enthält zwei $W_6O_{19}^{2-}$ -Einheiten in unterschiedlicher Orientierung. Gestartet wurde die Bestimmung und Verfeinerung mit den bekannten Ortsparametern der sechs kristallographisch unabhängigen Wolframatome (Henning & Hüllen, 1969). Die Orts- und Temperaturparameter dieser Atome

wurden nach üblicher Datenreduktion unter Berücksichtigung von Absorptions-, Extinktions- und Dispersionskorrektur verfeinert (Stewart, 1972). Aus Differenzfouriersynthesen wurden dann sukzessive die Sauerstoff- und Stickstoffatome und nach deren anisotroper Verfeinerung die Kohlenstoffatome lokalisiert. Die letzten Verfeinerungszyklen (W, O, N und C anisotrope Temperaturfaktoren) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurden unter Minimalisierung von $\sum w||F_o| - |F_c||^2$ durchgeführt. Die Gewichte der Reflexe wurden gleich $1/[\sigma(F)]^2$ gesetzt, wobei $\sigma(F) = k\sigma(I)F_o/2I$ ist (k = Skalierungsfaktor). Die Verfeinerung konvergierte bei einem konventionellen Zuverlässigkeitsindex $R = 4,2\%$ und einem gewichteten Wert von $R_w = 3,4\%$. Die Atomformfaktoren für O⁻, N und C wurden den Tabellen von Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964) entnommen, Werte für Wolfram wurden durch Interpolation der Atomformfaktoren von W und W⁶⁺ (Cromer & Waber, 1965) auf die Oxydationsstufe W⁴⁺ erhalten. Die endgültigen Lageparameter für W, O, N und C sind in Tabelle 1 angegeben.* Der isotrope Extinktions-

* Listen der Strukturparameter und der anisotropen Temperaturfaktoren von Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff sowie der nicht in der Arbeit aufgeführten Abstände und Winkel sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33325: 35 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Tabelle 2. Anisotrope Temperaturfaktoren der Wolframatome und Analyse der thermischen Schwingung der starren Gruppen W_6O_{19}

(a) Die anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert gemäss

$T = \exp[-2\pi^2(U_{11}a^*h^2 + U_{22}b^*k^2 + U_{33}c^*l^2 + 2U_{12}a^*b^*hk + 2U_{13}a^*c^*hl + 2U_{23}b^*c^*kl)]$. Von den U_{ij} (Å²) sind die 10⁴-fachen Werte angegeben.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
W(1)	598 (5)	423 (5)	572 (3)	-150 (5)	-202 (2)	-57 (2)
W(2)	768 (5)	506 (5)	433 (2)	-264 (5)	-160 (2)	-62 (2)
W(3)	645 (5)	567 (5)	647 (3)	-354 (5)	-126 (2)	-48 (2)
W(4)	466 (5)	617 (5)	441 (2)	-297 (5)	16 (2)	-48 (2)
W(5)	434 (5)	645 (6)	533 (2)	-213 (5)	-159 (2)	14 (2)
W(6)	578 (5)	475 (5)	593 (2)	-267 (5)	-41 (2)	-98 (2)

(b) Hauptachsen der Translations- und Librationstensenoren. Die Richtungen der Hauptachsen r_i der Translations- bzw. Librationsbewegung sind bezogen auf ein Koordinatensystem, das durch die Vektoren $\mathbf{A} \parallel \mathbf{a}$, $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}^* \times \mathbf{a}$, $\mathbf{C} \parallel \mathbf{c}^*$ definiert ist. r_i sind die Wurzein aus den mittleren Amplitudenquadraten der Translationsbewegung bzw. der Oszillationsbewegung.

r_i	$W_6O_{19}^{2-}$ -Gruppe mit den W-Atomen 1, 2 und 3 (Anionenschwerpunkt in 0,0,0)			$W_6O_{19}^{2-}$ -Gruppe mit den W-Atomen 4, 5 und 6 (Anionenschwerpunkt in $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)			
		r_1	r_2	r_3	r_1	r_2	r_3
Translationsanteil der Bewegung der starren W_6O_{19} -Anionen (Å)		0,228 (4)	0,203 (3)	0,190 (3)	0,207 (3)	0,203 (3)	0,179 (2)
Richtungswinkel der Hauptachsen der Translationsbewegung relativ zum Koordinatensystem A,B,C (°)	A	152	71	70	62	59	43
	B	95	55	145	72	149	66
	C	118	138	118	34	89	124
Librationsanteil der Bewegung der starren Körper (°)		4,2 (1)	3,5 (1)	2,5 (1)	4,2 (1)	3,6 (1)	3,0 (1)
Richtungswinkel der Hauptachsen der Oszillationsbewegung relativ zum Koordinatensystem A,B,C (°)	A	83	9	84	59	94	149
	B	66	98	25	38	64	64
	C	25	94	114	70	154	73

koeffizient erreichte durch die Verfeinerung einen Wert von $g = 0,0186$ (Larson, 1967). Eine Analyse der anisotropen Temperaturfaktoren der Wolframatome ergab die in Tabelle 2 aufgeführten Eigenwerte der Schwingungen der starren Gruppen $W_6O_{19}^{2-}$ (Schomaker & Trueblood, 1968). Aus dem Librationsanteil der thermischen Bewegung der starren W_6O_{19} -Einheiten lassen sich Abstandsvergrößerungen berechnen, die bei den W–W- und W–O-Abständen 0,01 bis 0,03 Å über den aus den Lageparametern berechneten Werten liegen. In Fig. 2 sind die korrigierten W–O-Abstände angegeben.

Beschreibung und Diskussion der Struktur

Die idealisierte Struktur des Polyanions ist in Fig. 1 dargestellt. Sechs oktaedrisch angeordnete Wolframatome sind jeweils verzerrt oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben. Die WO_6 -Oktaeder sind über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft. Die

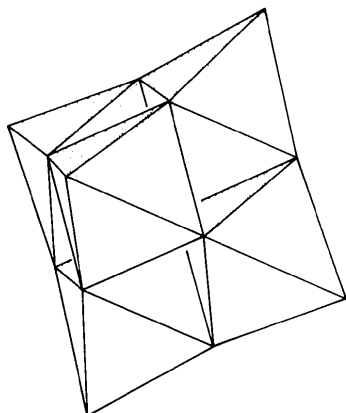


Fig. 1. Polyederdarstellung des Hexawolframations $W_6O_{19}^{2-}$.

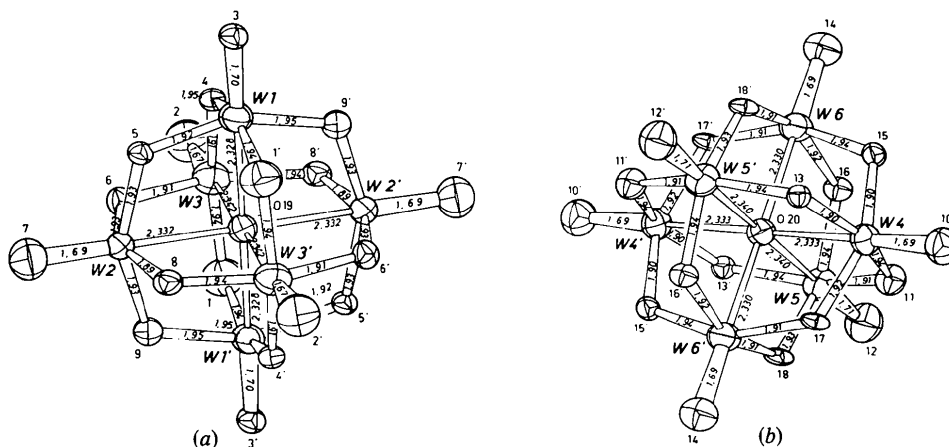


Fig. 2. Strukturen der beiden kristallographisch unabhängigen $W_6O_{19}^{2-}$ -Anionen mit Angabe der W–O-Abstände (Å) [$\sigma(W-O) < 0,02$ Å]. Anionenschwerpunkt: (a) in 0,0,0; (b) in $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$. Blickrichtung: x-Achse (ORTEP, Johnson, 1965).

Sauerstoffatome bilden annähernd eine kubisch-dichteste Kugelpackung. Das Polyanion besitzt ein zentrales sechsbindiges, 12 verbrückende zweibindiges sowie 6 terminale Sauerstoffatome. Die sechsbindigen Sauerstoffatome der W_6O_{19} -Einheiten liegen in den Symmetriezentren der Elementarzelle. Aufgrund der unterschiedlichen Koordination der Sauerstoffatome sind die W–O-Abstände sehr unterschiedlich; die Wolframatome liegen nicht in den Zentren der WO_6 -Oktaeder, sondern sind in Richtung auf die terminalen Sauerstoffatome verschoben. Die Fig. 2 zeigt die Strukturen der $W_6O_{19}^{2-}$ -Ionen um die Positionen 0,0,0 und $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$. Fig. 3 lässt die räumliche Verteilung der Anionen und der Tetrabutylammoniumionen in der Elementarzelle erkennen.

Die Metallatome und die verbrückenden Sauerstoffatome der M_6O_{19} -Struktur lassen sich durch drei aufeinander senkrecht stehende Achtringe darstellen.

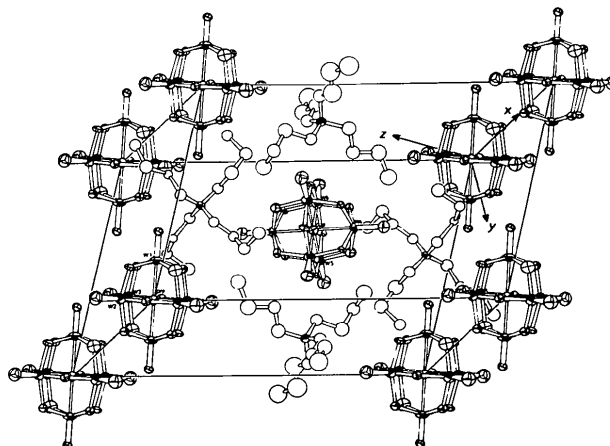


Fig. 3. Packung von Anionen und Kationen im Tetrabutylammoniumhexawolframat (ORTEP, Johnson, 1965). Der gezeichnete Ausschnitt der Struktur entspricht nicht der gewählten Elementarzelle.

Bei dieser Art der Darstellung zeigt sich ein wesentlicher Unterschied zwischen $W_6O_{19}^{2-}$ und $Mo_6O_{19}^{2-}$ (Allcock, Bissell & Shawl, 1973). Im Hexamolybdation sind die Metallatome nicht nur in Richtung auf die endständigen Sauerstoffatome verschoben, sondern auch seitwärts verrückt. Dies äussert sich in alternierend längeren und kürzeren Abständen zwischen den Molybdän- und den verbrückenden Sauerstoffatomen. Im $W_6O_{19}^{2-}$ -Ion ist diese Tendenz zwar angedeutet, die Abstandsunterschiede liegen aber nur knapp oberhalb der Standardabweichung (Fig. 4). Dieser Unterschied zwischen Molybdat und Wolframat wurde bereits aus schwingungsspektroskopischen Befunden (Verbreiterung von Schwingungsbanden beim Molybdat) vorausgesagt (Mattes, Bierbüsse & Fuchs, 1971).

Ein ähnliches Phänomen wurde beim Vergleich von Strukturen der Heteropolyanionen $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$ und $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$ beobachtet (d'Amour, 1976). In diesen Anionen sind jeweils Metallatome in Form von Sechsringen angeordnet. Bei der Molybdänverbindung sind diese Sechsringe signifikant, bei der Wolframverbindung nur geringfügig gewellt. D'Amour (1976) begründet den Unterschied durch die grössere Ausdehnung der $5d$ -Orbitale und die geringere Kompressibilität der inneren Elektronen der Wolframatome. Diese Modellvorstellungen lassen sich auch zur Erklärung der unterschiedlichen Verzerrung der MoO_6 - bzw. WO_6 -Oktaeder innerhalb der $M_6O_{19}^{2-}$ -Strukturen heranziehen, wobei aber bemerkt werden muss, dass die Schwankungsbreite der Abstände zwischen Metall- und verbrückenden Sauerstoffatomen im Dekawolframat, $W_{10}O_{32}^{4-}$ (Fuchs, Hartl, Schiller & Gerlach, 1976) ebenso gross ist wie im Hexamolybdation. Die Verzerrung der WO_6 -Oktaeder im $W_6O_{19}^{2-}$ -Ion wirkt sich nicht nur auf die $W-O$ -Abstände aus, sondern auch auf die Bindungswinkel (Tabelle 3) und $O-O$ -Abstände. Die Abstände O_b-O_b (O_b = ver-

brückender Sauerstoff) betragen im Mittel 2,643 Å, die Abstände O_b-O_t (O_t = terminaler Sauerstoff) 2,848 Å und die Abstände O_b-O_c (O_c = zentraler Sauerstoff) 2,643 Å.* Die Winkel $W-O_b-W$ schwanken um

* Siehe Fussnote S. 1766.

Tabelle 3. Bindungswinkel ($^\circ$) zwischen Wolfram- und Sauerstoffatomen

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

Anion um 0,0,0		Anion um $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	
O(3)-W(1)-O(4)	102,2 (7)	O(10)-W(4)-O(11)	102,8 (7)
O(5)	103,9 (6)	O(13)	105,0 (8)
O(9')	102,7 (6)	O(15)	104,0 (6)
O(1')	104,5 (8)	O(17)	103,5 (6)
O(7)-W(2)-O(8)	104,1 (7)	O(12)-W(5)-O(11)	102,8 (8)
O(9)	103,1 (7)	O(16)	103,0 (7)
O(6)	103,4 (7)	O(18)	105,1 (7)
O(5)	103,4 (7)	O(13')	105,5 (9)
O(2)-W(3)-O(4)	103,2 (8)	O(14)-W(6)-O(15)	105,0 (8)
O(6)	103,2 (7)	O(16)	102,0 (7)
O(1)	103,6 (9)	O(17)	103,0 (8)
O(8')	105,5 (7)	O(18)	105,0 (7)
W(1')-O(1)-W(3)	116,7 (9)	W(4)-O(11)-W(5)	117,8 (6)
W(1)-O(4)-W(3)	116,8 (5)	W(4)-O(13)-W(5')	118,3 (9)
W(1)-O(5)-W(2)	116,9 (7)	W(4)-O(15)-W(6)	117,6 (7)
W(2)-O(6)-W(3)	117,8 (8)	W(5)-O(16)-W(6)	116,8 (6)
W(2)-O(8)-W(3')	118,4 (6)	W(4)-O(17)-W(6')	117,9 (6)
W(1')-O(9)-W(2)	116,1 (7)	W(5)-O(18)-W(6')	118,4 (7)
O(4)-W(1)-O(5)	87,1 (6)	O(11)-W(4)-O(17)	86,9 (6)
O(4)	O(9')	O(13)	O(15)
O(5)	O(1')	O(11)	O(15)
O(9')	O(1')	O(13)	O(17)
O(8)-W(2)-O(9)	87,8 (7)	O(11)-W(5)-O(16)	86,2 (6)
O(8)	O(5)	O(11)	O(18)
O(9)	O(6)	O(16)	O(13')
O(6)	O(5)	O(18)	O(13')
O(4)-W(3)-O(6)	87,0 (6)	O(15)-W(6)-O(16)	85,5 (7)
O(6)	O(1)	O(16)	O(17')
O(1)	O(8')	O(15)	O(18')
O(4)	O(8')	O(17')	O(18')

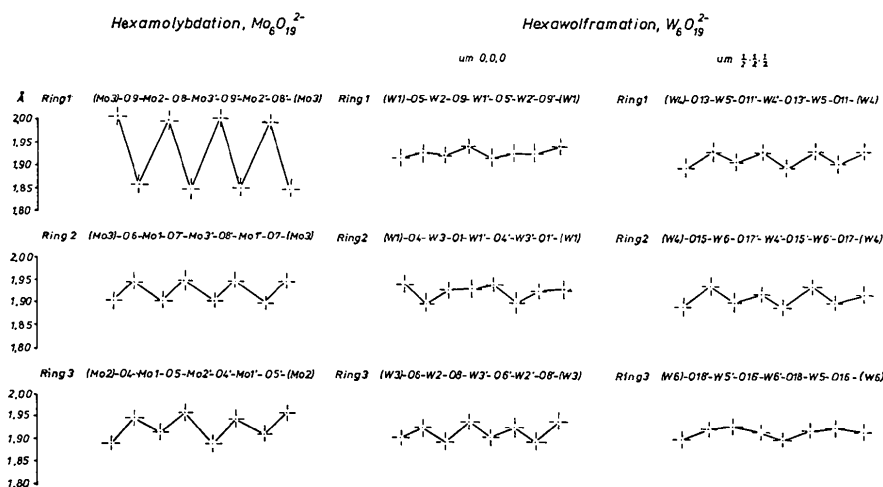


Fig. 4. Alternierende Bindungslängen im Hexakis(dimethylamino)-cyclo-tri-phosphazenumhexamolybdat (Allcock, Bissell & Shawl, 1973) und im Tetrabutylammoniumhexawolframat.

117,5° (116,1 bis 118,4°), die Winkel O_b-W-O_b um 86,6° (85,5 bis 87,8°), die Winkel O_b-W-O_t um 103,7° (102,0 bis 105,6°) (Tabelle 3). Die für die Kationen ermittelten Abstände und Winkel* decken sich im allgemeinen mit den in der Literatur genannten Werten (z.B. Weast, 1973/74). Allein für die N-C-Abstände wurde ein grösserer Wert gefunden [1,54 (3) Å].

Im Gegensatz zum Tributylammoniumdekawolframat (Fuchs, Hartl, Schiller & Gerlach, 1976) sind in der vorliegenden Verbindung keine Wasserstoffbrückenbindungen oder ausgeprägte anisotrope, sterische Effekte zu erwarten. Die Analyse der thermischen Schwingung der W_6O_{19} -Ionen (Tabelle 2) zeigt, dass sowohl der Translations- als auch der Librationsanteil der Bewegung der starren Körper angenähert isotrop ist. Über mehrere Tage belichtete Weissenberg-Aufnahmen von Tetrabutylammoniumhexawolframat weisen neben den normalen Bragg-Reflexen diffuse Schwärzungsbereiche auf, die über mehrere Reflexe hinweg ausgedehnt sind. Die Intensitätsverteilung im reziproken Raum entspricht dem Betragsquadrat der Fouriertransformierten der $W_6O_{19}^{2-}$ -Anionen und wird auf Schwingungen und/oder Orientierungsfehlordnung der starren W_6O_{19} -Baueinheiten zurückgeführt. Eine Kopplung zwischen den verschiedenen W_6O_{19} -Einheiten, entsprechend der Kopplung der $W_{10}O_{32}$ -Anionen im Tributylammoniumdekawolframat konnte nicht festgestellt werden.

Abstände in Verbindungen mit M_6O_{19} -Struktur sowie in Iso- und Heteropolyanionen, die die M_6O_{19} -Einheit als Teilstruktur enthalten, sind in Tabelle 4 aufgeführt. Diese Tabelle enthält ferner Strukturdaten anderer Isopolywolframate (Parawolframat Z, Dekawolframat). Der Vergleich innerhalb der ersten Gruppe zeigt, dass sich die Metall-Metall-Abstände in der Reihenfolge Nb, W, Mo, V verringern. Den gleichen Trend zeigen die Metall-Sauerstoff-Abstände.

Für die starke Verrückung der Metallatome innerhalb der Sauerstoff-Oktäederlücken und die damit verbundenen sehr unterschiedlichen Metall-Sauerstoff-Abstände wird von Kepert (1969) die Coulomb-Abstossung zwischen den Metallatomen als hauptverantwortlich angesehen. Lipscomb (1965) geht davon aus, dass die Metallatome innerhalb dieser Lücken denjenigen Ort anstreben, der gewährleistet, dass die negative Ladung der Sauerstoffatome möglichst gleichmässig kompensiert wird. Setzt man die Annahme von Lipscomb als richtig voraus, so lässt sich die Bindungsordnung der Metall-Sauerstoff-Bindungen auf einfache Weise berechnen. Für die Polyanionen der allgemeinen Formel $M_pO_q^{z-}$ beträgt die Summe der Bindungsordnungen aller Metall-Sauerstoff-Bindungen $2q - z$ (Allmann, 1971). Auf ein einzelnes Sauerstoffatom entfällt demnach die Bindungsstärke $(2q - z)/q$ und auf jede Bindung, die von einem Sauerstoffatom

 Tabelle 4. Abstände (Å) in M_6O_{19} -Ionen und verwandten Polyanionen

Literatur	Diese Arbeit	Alcock, Bissell & Shawl (1973)	Rea & Kostiner (1973)	Evans (1966)	Flynn & Stucky (1969)	d'Amour & Allmann			Tsay & Silvertown (1973)	Evans & Rollins (1976)	Fuchs, Hartl, Schiller & Gerlach (1976)
						(1971)	(1972)	(1973)			
		$W_6O_{19}^{2-}$	$V_6O_{18}^{2-}$	$V_{10}O_{38}^{6-}$	$MnNb_{12}O_{38}^{12-}$	$H_2W_{12}O_{42}^{10-}$					$W_{10}O_{32}^{4-}$
	3,281	3,258	-	3,052	3,31	3,297	3,273	3,327	3,307	-	3,251
M-M	von bis	3,288	-	3,187	3,35	3,390	3,369	3,373	3,350	-	3,298
	3,289	3,274	-	3,117	3,33	3,340	3,326	3,351	3,328	-	3,277
M-O _t	von bis	1,672	-	1,602	1,75	1,71	1,70	1,65	1,71	1,72	1,68
	1,713	1,678	-	1,612	1,77	1,76	1,75	1,78	1,77	1,77	1,76
	1,693	1,677	1,670	1,606	1,76	1,74	1,74	1,71	1,74	1,74	1,71
M-O _b	Mittel	1,855	-	1,803	1,88	1,86	1,84	1,78	1,87	1,85	1,84
	1,892	1,855	-	2,077	2,06	2,06	2,16	2,17	2,08	2,10	2,06
	1,948	2,005	-	1,912	1,96	1,96	1,96	2,22	1,96	1,94	1,94
	1,924	1,928	1,923	2,218	2,35	2,27	2,19	2,22	2,19	2,20	2,27
M-O _c	Mittel	2,321	-	2,355	2,39	2,32	2,30	2,29	2,33	2,31	2,34
	von bis	2,324	-	2,284	2,39	2,32	2,26	2,29	2,25	2,26	2,32
	Mittel	2,319	2,234	2,284	2,38	2,29	2,26	2,26	2,25	2,26	2,32

* Siehe Fussnote S. 1766.

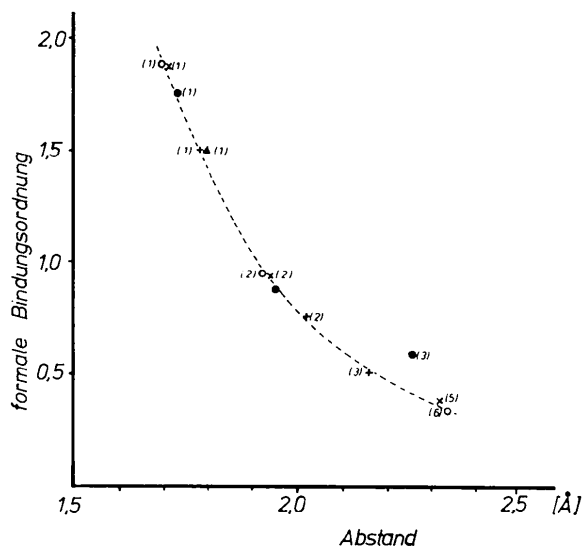


Fig. 5. Errechnete Bindungsordnung in Wolframaten als Funktion der W-O-Abstände. Die Zahlen in Klammern geben die Koordinationszahl der Sauerstoffatome an. \blacktriangle WO_4^{2-} (Kay, Frazer & Almodovar, 1964). $+$ $\text{W}_4\text{O}_{16}^{8-}$ (Skarstad & Geller, 1975). \bullet $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{10-}$ (Allmann, 1971). \times $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ (Fuchs, Hartl, Schiller & Gerlach, 1976). \circ $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ Diese Arbeit.

der Koordinationszahl KZ ausgeht, die Bindungsordnung $(2q - z)/qKZ$. In Fig. 5 sind die so errechneten Bindungsordnungen für Polywolframate bekannter Struktur gegen die experimentell ermittelten Abstände aufgetragen. Man erhält eine stetige Kurve, was zeigt, dass die Forderung von Lipscomb (1965) in hohem Masse erfüllt ist. Eine Ausnahme bilden allein die dreibindigen Sauerstoffatome im $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{10-}$ -Ion, deren negative Ladung aber nicht nur durch Wolfram-, sondern auch durch die beiden in ihrer Nähe befindlichen Wasserstoffatome kompensiert wird (Pope & Varga, 1966; Spicyn, Lunk, Cuvaev & Kolli 1969; Allmann, 1971).

Literatur

- ALLCOCK, H. R., BISSELL, E. T. & SHAWL, E. T. (1973). *Inorg. Chem.* **12**, 2963–2968.
 ALLMANN, R. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1393–1404.
 D'AMOUR, H. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 729–740.
 D'AMOUR, H. & ALLMANN, R. (1972). *Z. Kristallogr.* **136**, 23–47.

- D'AMOUR, H. & ALLMANN, R. (1973). *Z. Kristallogr.* **138**, 5–18.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
 EVANS, H. T. JR (1966). *Inorg. Chem.* **5**, 967–977.
 EVANS, H. T. JR & ROLLINS, O. W. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1565–1567.
 FLYNN, C. M. & POPE, M. T. (1971). *Inorg. Chem.* **10**, 2524–2529.
 FLYNN, C. M. & STUCKY, G. D. (1969). *Inorg. Chem.* **8**, 335–344.
 FUCHS, J., HARTL, H., SCHILLER, W. & GERLACH, U. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 740–749.
 FUCHS, J. & JAHR, K. F. (1968). *Z. Naturforsch. Teil B*, **23**, 1380.
 GRASE, R. & FUCHS, J. (1978). Im Druck.
 HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040–1044.
 HENNING, G. & HÜLLEN, A. (1969). *Z. Kristallogr.* **130**, 162–172.
 JAHR, K. R., FUCHS, J. & OBERHAUSER, R. (1968). *Chem. Ber.* **101**, 477–481.
 JOHNSON, C. K. (1965). ORTEP. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 KAY, M. I., FRAZER, B. C. & ALMODOVAR, I. (1964). *J. Chem. Phys.* **40**, 504–506.
 KEPERT, D. L. (1969). *Inorg. Chem.* **8**, 1556–1558.
 LARSON, A. C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 664–665.
 LINDQVIST, I. (1953). *Ark. Kemi*, **5**, 247–250.
 LINDQVIST, I. & ARONSSON, B. (1955). *Ark. Kemi*, **7**, 49–52.
 LIPSCOMB, H. (1965). *Inorg. Chem.* **4**, 132–134.
 MATTES, R., BIERBÜSSE, H. & FUCHS, J. (1971). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **365**, 230–242.
 NISHIKAWA, K., KOBAYASHI, A. & SASAKI, Y. (1975). *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 889–892.
 OSTROWETSKY, S. (1964). *Bull. Soc. Chim. Fr.* S. 1012–1035.
 POPE, M. T. & VARGA, G. M. JR (1966). *Chem. Commun.* S. 653–658.
 REA, J. R. & KOSTINER, E. (1973). *J. Solid State Chem.* **7**, 17–24.
 SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63–76.
 SKARSTAD, P. M. & GELLER, S. (1975). *Mater. Res. Bull.* **10**, 791–800.
 SPICYN, V. I., LUNK, H.-J., CUVAEV, V. F. & KOLLI, J. O. (1969). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **370**, 191–201.
 STEWART, J. M. (1972). XRAY 72. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
 TSAY, Y. H. & SILVERTON, J. V. (1973). *Z. Kristallogr.* **137**, 256–279.
 WEAST, R. C. (1973/74). *Handbook of Chemistry*, 54. Aufl. F-200. Cleveland, Ohio: CRC Press.