

Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 3. November 1998 [Z12607]
Internation Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1295–1297

Stichwörter: Cluster • Eisen • Magnetische Eigenschaften • Supramolekulare Chemie • Templatsynthesen

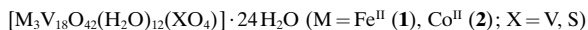
- [1] a) A. Müller, F. Peters, M. T. Pope, D. Gatteschi, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 239–271; b) A. Müller, W. Plass, E. Krickemeyer, R. Sessoli, D. Gatteschi, J. Meyer, H. Bögge, M. Kröckel, A. X. Trautwein, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 271, 9–12.
- [2] a) R. W. Saalfrank, I. Bernt, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1998**, 3, 407–413; b) H. Plenio, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 358–360; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 348–350.
- [3] a) R. Vilar, D. M. P. Mingos, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1323–1326; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1258–1261; b) A. Cornia, A. C. Fabretti, G. Gavioli, C. Zucchi, M. Pizzotti, A. Vizi-Orosz, O. I. Shchegolkina, Yu. A. Pozdniakova, G. Pályi, *J. Cluster Sci.* **1998**, 9, 295–319.
- [4] a) G. L. Abbati, A. Caneschi, A. Cornia, A. C. Fabretti, D. Gatteschi, W. Malavasi, L. Schenetti, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 6443–6446; b) A. Caneschi, A. Cornia, A. C. Fabretti, S. Foner, D. Gatteschi, R. Grandi, L. Schenetti, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1379–1387; c) G. L. Abbati, A. Cornia, A. C. Fabretti, A. Caneschi, D. Gatteschi, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1430–1431.
- [5] R. W. Saalfrank, I. Bernt, E. Uller, F. Hampel, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2596–2599; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2482–2485.
- [6] a) V. L. Pecoraro, A. J. Stemmler, B. R. Gibney, J. J. Bodwin, H. Wang, J. W. Kampf, A. Barwinski, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, 45, 83–175; b) A. J. Blake, R. O. Gould, P. E. Y. Milne, R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1453–1455.
- [7] a) J. K. Beattie, T. W. Hambley, J. A. Klepetko, A. F. Masters, P. Turner, *Chem. Commun.* **1998**, 45–46; b) P. L. Jones, K. J. Byrom, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Chem. Commun.* **1997**, 1361–1362.
- [8] a) N. V. Gerbeleu, Yu. T. Struchkov, G. A. Timko, A. S. Batsanov, K. M. Indrichan, G. A. Popovich, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1990**, 313, 1459; b) N. V. Gerbeleu, Yu. T. Struchkov, O. S. Manole, G. A. Timko, A. S. Batsanov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1993**, 331, 184–187.
- [9] S. P. Watton, P. Fuhrmann, L. E. Pence, A. Caneschi, A. Cornia, G. L. Abbati, S. J. Lippard, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2917–2919; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2774–2776.
- [10] a) K. L. Taft, C. D. Delfs, G. C. Papaefthymiou, S. Foner, D. Gatteschi, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 823–832; b) C. Benelli, S. Parsons, G. A. Solan, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1967–1970; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1825–1828; c) B. Kwak, H. Khee, S. Park, M. S. Lah, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3599–3602; d) A. J. Blake, C. M. Grant, S. Parsons, J. M. Rawson, R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2363–2364.
- [11] a) T. Smith, S. A. Friedberg, *Phys. Rev.* **1968**, 176, 660–665; b) A. Lascialfari, D. Gatteschi, F. Borsa, A. Cornia, *Phys. Rev. B* **1997**, 55, 14341–14348.
- [12] F. Le Gall, F. Fabrizi de Biani, A. Caneschi, P. Cinelli, A. Cornia, A. C. Fabretti, D. Gatteschi, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 262, 123–132.
- [13] a) A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, G. Polidori, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, 27, 435; b) G. M. Sheldrick, SHELX-97, Universität Göttingen, **1997**.

[M₃V₁₈O₄₂(H₂O)₁₂(XO₄)] · 24H₂O (M = Fe, Co; X = V, S): auf Metalloxiden basierende Gerüste aus Polyoxovanadatclustern**

M. Ishaque Khan,* Elizabeth Yohannes und Robert J. Doedens

Metalloxdcluster der frühen Übergangsmetalle mit M=O-Gruppen werden derzeit in rascher Folge synthetisiert, denn deren Eigenschaften sind sowohl von akademischem Interesse als auch hinsichtlich möglicher Anwendungen in der Analytischen Chemie, bei biochemischen und geochemischen Verfahren sowie in der Katalyse, den Materialwissenschaften und der Medizin.^[1] Es sind Metalloxdcluster hergestellt und charakterisiert worden, deren Molekulargewichte so groß waren wie die von Proteinen.^[1c] Die Strukturen und Bindungsmodi dieser molekularen Aggregate ähneln verblüffend denen komplexer Metalloxdoberflächen,^[1a, 2] die die für organische Umsetzungen verwendeten Katalysatoren aufweisen.^[2d, 3] Die Funktionsweisen vieler dieser Katalysatoren sind kaum verstanden, da sie mit konventionellen physikochemischen Methoden nicht untersucht und demzufolge auch nicht gezielt verbessert werden können. Metalloxdcluster sind für die Katalyse bedeutend,^[4] und bei der Entwicklung neuartiger, auf Oxidträgern aufgebrachtter Übergangsmetallkatalysatoren^[4a] können sie zur Herstellung von Katalysatoren und neuartigen auf Metalloxiden basierenden Oberflächen als interessante Baueinheiten mit gut definierten Eigenschaften dienen,^[5, 1b] deren Katalysatoreigenschaften möglicherweise auf molekularem Niveau anhand der einzelnen Bestandteile verstanden werden können.^[4a]

Allerdings stecken die Methoden, mit denen geeignete Metalloxdbaueinheiten ohne die Verwendung konventioneller Liganden zu echten Metalloxdoberflächen und Materialien mit Gerüststrukturen zusammengebaut werden können, noch in den Kinderschuhen. Bisher konnten auf diese Weise hauptsächlich eindimensionale Ketten synthetisiert werden.^[6] Wir berichten hier über die Synthese und Charakterisierung der beiden neuartigen dreidimensionalen Materialien mit Gerüststrukturen, **1** und **2**, die aus wohldefinierten Vanadiumoxidoxdclustern bestehen



Schwarze, prismenförmige Kristalle von **1** und **2** wurden in 50–60 % Ausbeute aus wäßrigen, dunklen Lösungen der bei 84–86 °C durchgeführten Umsetzungen von V₂O₅ mit LiOH · H₂O, Hydraziniumsulfat und FeCl₂ · 4H₂O oder CoSO₄ · 6H₂O erhalten. Die Verbindungen wurden elementaranalytisch, durch manganometrische Titrations zur Bestimmung der Menge reduzierter V^{IV}-Zentren, FT-IR-spektroskopisch,

[*] Prof. M. I. Khan, E. Yohannes
Department of Biological, Chemical, and Physical Sciences
Illinois Institute of Technology
Chicago, IL 60616 (USA)
Fax: (+1) 312-567-3494
E-mail: chemkhan@charlie.iit.edu
Prof. R. J. Doedens
University of California, Irvine, CA 92697 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Illinois Institute of Technology unterstützt.

mit thermischen Analyseverfahren und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die IR-Spektren der Verbindungen weisen breite Absorptionsbanden auf, die den Schwingungen der H_2O -, SO_4^{2-} -, $\text{V-O}_{\text{term.}}$ - und $\text{V-(}\mu_3\text{-O)}$ -Gruppen zugeordnet werden können.

Den Kristallstrukturanalysen^[7] von Einkristallen der Verbindungen **1** und **2** zufolge liegen hochsymmetrische isomorphe Strukturen vor (Abbildung 1). In beiden Fällen bestehen

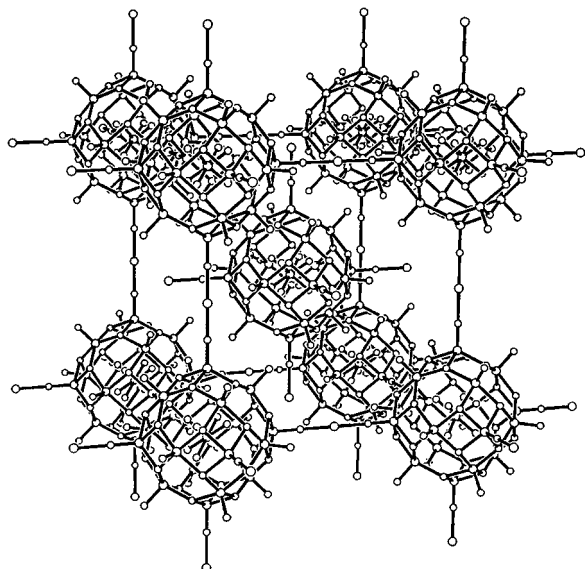


Abbildung 1. Ansicht der Elementarzelle von **1**, das über $\{\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\}$ -Brücken verknüpfte $[\text{V}_{18}\text{O}_{42}(\text{XO}_4)]$ -Einheiten enthält. Die Wassermoleküle wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen.

die Strukturen aus $\{\text{V}_{18}\text{O}_{42}\}$ -Käfigen^[8] mit kristallographischer $m\bar{3}m(O_h)$ -Symmetrie,^[7b] die über verbrückende $\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4\}$ -Gruppen zu zwei sich gegenseitig durchdringenden dreidimensionalen Netzen verbunden sind (Innenzentrierung).^[7c] In jedem Käfig befinden sich zweifach fehlgeordnete tetraedrische $\{\text{XO}_4\}$ -Gruppen. Bei dem auf kristallographischen, chemischen und spektroskopischen Daten^[9] beruhenden, abschließend verfeinerte Strukturmodell gingen wir davon aus, daß sowohl die VO_4^{3-} - als auch die SO_4^{2-} -Ionen fehlgeordnet verteilt sind.

Es ist bekannt, daß der als Wirt fungierende $\{\text{V}_{18}\text{O}_{42}\}$ -Kern, der aus 18 quadratischen, über 24 μ_3 -verbrückende Sauerstoffatome eckenverknüpften $\{\text{VO}_5\}$ -Pyramiden besteht, VO_4^{3-} - und SO_4^{2-} -Ionen^[8a] aufnimmt und als Behälter für andere Anionen und Moleküle dienen kann.^[8b] Er kann unterschiedlich elektronisch besetzt sein und je nach stereochemischen Gegebenheiten^[5a, 10] und der Stärke der Wechselwirkung der eingeschlossenen Gruppe mit den Vanadiumzentren des Kerns in zwei sehr ähnlichen Strukturen mit den Symmetrien T_d und D_{4d} vorliegen.^[8a-c] So wechselwirkt die $\{\text{VO}_4^{3-}\}$ -Gruppe (V-O 1.71 Å) in $\text{Na}_6[\text{H}_7\text{V}_{16}^{\text{IV}}\text{V}_2^{\text{V}}\text{O}_{42}(\text{VO}_4)] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ über vier μ_4 -verbrückende Sauerstoffatome mit den 12 Vanadiumzentren des Kerns, wobei kovalente ($\text{V-}\mu_4\text{-O}$)- V_{Kern} -Bindungen ($\mu_4\text{-O-V}_{\text{Kern}}$ 2.39 Å) entstehen und das Anion Tetraedersymmetrie einnimmt. Bei den O_h -symmetrischen Käfigen in **1** und **2** liegen interessanterweise etwas andere Verhältnisse vor, was die Flexibilität der $\{\text{V}_{18}\text{O}_{42}\}$ -Einheit belegt.

Eine Ansicht der Struktur des $[\text{V}_{18}\text{O}_{42}(\text{XO}_4)]$ -Clusters in **1** ist in Abbildung 2 gezeigt. Alle Bindungslängen des Clusters sind im Bereich üblicher Werte. Die V1-Atome von zwölf der

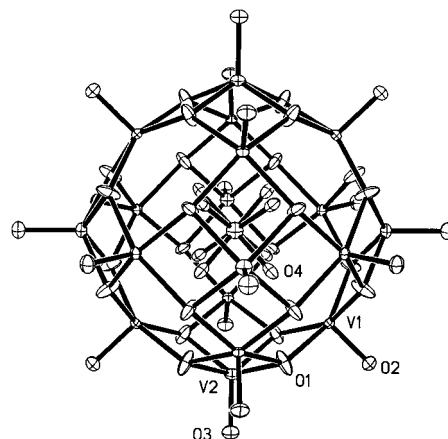


Abbildung 2. Ansicht des $[\text{V}_{18}\text{O}_{42}(\text{XO}_4)]$ -Clusters von **1** im Kristall. Gezeigt wird die asymmetrische Einheit mit Schwingungsellipsoiden für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das unbezeichnete zentrale Atom, das an die O4-Atome gebunden ist, ist das X-Atom. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: **1**: V1-O1 1.948(2), V1-O2 1.587(6), V2-O1 1.942(4), V2-O3 1.636(9), Fe1-O3 2.105(9); V1-O1-V2 98.16(14), V1-O1-V1 138.2(3); **2**: V1-O1 1.923(3), V1-O2 1.590(9), V2-O1 1.954(7), V2-O3 1.652(15), Co1-O3 2.118(14); V1-O1-V2 97.3(2), V1-O1-V1 138.7(5).

$\{\text{VO}_5\}$ -Gruppen sind von je einer terminalen Oxogruppe (O2) und vier μ_3 -Sauerstoffatomen (O1) umgeben. Die V2-Atome der anderen sechs $\{\text{VO}_5\}$ -Einheiten sind von vier μ_3 -Oxogruppen (O1) und einem apikalen μ_2 -Sauerstoffatom (O3) umgeben, das auch an das M^{II} -Zentrum einer der sechs $\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4\}$ -Brücken gebunden ist, welche die $[\text{V}_{18}\text{O}_{42}(\text{XO}_4)]$ -Cluster verbrücken. Die Koordinationssphäre des M^{II} -Zentrums wird von vier Sauerstoffatomen (O6) der Wasserliganden vervollständigt ($\text{M-O}(\text{H}_2)$ 2.089 Å in **1** und 1.047 Å in **2**), die zweifach fehlgeordnet sind, und zwei *trans*- μ_2 -(O3)-Gruppen. Das gestreckte Schwingungsellipsoid von O1, das in **1** und in **2** vorliegt, ist wahrscheinlich eine Folge sterischer Wechselwirkungen, die durch einen kurzen O-O-Abstand (2.545(9) Å in **1** und 2.521(13) Å in **2**) zwischen O1 und einem O4-Atom hervorgerufen werden, das nur zu 50% besetzt ist.

Der M1-O6-Abstand sowie die Bindungswertsumme (BVS)^[11a] des O6-Atoms von 0.39 sind Belege dafür, daß es sich um ein H_2O -Molekül handelt. Dies und das Ergebnis einer manganometrischen Titration der V^{IV} -Zentren (ca. 9.5 V^{IV} -Zentren pro Formeleinheit)^[11b] entsprechen den für **1** und **2** aufgestellten Formeln. Die Packung in den Kristallen von **1** und **2** (Abbildung 1) führt zu rechteckigen Tunneln, die von Wassermolekülen besetzt sind, welche sich beim Erhitzen auf etwa 70 °C leicht entfernen lassen.

Die Synthese und Charakterisierung von **1** und **2** sind Schritte in Richtung der Synthese von Übergangsmetalloxidmaterialien mit Eigenschaften, die gezielt durch Verwenden geeigneter Metalloxidbaueinheiten eingestellt werden. Angesichts der schnell wachsenden Gruppe gut charakterisierter Metalloxidcluster könnten daher potentiell viele verschiedene synthetische Materialien hergestellt werden. Die

Heterometallzentren wie Fe^{II} und Co^{II} , die in den Tunnelwänden von **1** und **2** enthalten sind, könnten in neuartige Feststoffe eingebaut werden, die mit dem Vorhandensein von Heterometallzentren assoziierte Eigenschaften aufweisen, wie etwa katalytische Aktivität. Wir untersuchen derzeit die Katalyse- und Sorptionseigenschaften von **1** und **2** sowie weitere Metalloxidmaterialien mit anderen Heterometallzentren.

Experimentelles

1: Eine wäßrige Lösung von $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3 mL, 5 mmol) wurde unter Rühren bei $84\text{--}86^\circ\text{C}$ zu in 10 mL Wasser aufgeschlammtem V_2O_5 (2.5 mmol) gegeben. Man versetzte die Lösung mit Hydraziniumsulfat (2.5 mol) und erwärmte noch 10 min. Die dunkle Lösung wurde auf 25 mL verdünnt ($\text{pH} = 4.6$), mit $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1.25 mmol) versetzt und dann 3–7 h erhitzt. Man ließ die Lösung dann bei Raumtemperatur in einem verschlossenen Kolben 12 h stehen. Von der Mutterlauge konnten dunkle, prismenförmige Kristalle abfiltriert werden, die zum Entfernen von Verunreinigungen durch amorphes Material mit kaltem Wasser gewaschen und dann bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet wurden. Man erhielt 0.38 g **1** (56 % Ausbeute bezogen auf Vanadium). FT-IR (KBr; $1200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$): $\tilde{\nu} = 1131$ (m, SO_4), 990 (s, V-O_{term}), 807 (m, VO_4), 689 (m, $\text{V-(}\mu_3\text{-O)}$), 631 (m, $\text{V-(}\mu_3\text{-O)}$) cm^{-1} . Die Verbindung **2** wurde analog unter Verwendung der gleichen Menge $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ synthetisiert. FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1131$ (m, SO_4), 990 (s, V-O_{term}), 801 (m, VO_4), 680 (m, $\text{V-(}\mu_3\text{-O)}$), 630 (m, $\text{V-(}\mu_3\text{-O)}$) cm^{-1} .

Eingegangen am 26. Oktober 1998 [Z12571]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1292–1294

Stichwörter: Gemischtvalente Verbindungen • Gerüstverbindungen • Polyoxometallate • Strukturaufklärung

- [1] a) M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Berlin, **1983**; b) *Polyoxometalates: From Platonic Solids To Anti-Retroviral Activity* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer Academic, Dordrecht, **1994**; c) M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 34; d) 600 begutachtete Veröffentlichungen und über 120 Patente über die Chemie und die technische Verwendung von Polyoxometallaten wurden in einem Jahr publiziert: D. E. Katsoulis, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 359, zit. Lit.; e) siehe etwa: A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, C. Beugholt, P. Kögerler, C. Lu, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1278; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1220, zit. Lit.
- [2] a) L. C. W. Baker in *Advances in the Chemistry of Coordination Compounds* (Hrsg.: S. Kirschner), Macmillan, New York, **1961**, S. 608; b) V. W. Day, W. G. Klemperer, *Science* (Washington, DC), **1985**, 228, 4699; c) W. G. Klemperer, T. A. Marquart, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 51; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 49; d) K. Isobe, A. Yagasaki, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 524.
- [3] a) I. M. Campbell, *Catalysis at Surfaces*, Chapman and Hall, London, **1988**; b) H. Kung, *Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis*, Elsevier, New York, **1989**; c) R. K. Grasselli, J. D. Burring-ton, *Adv. Catal.* **1981**, 30, 133; d) J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim, **1997**.
- [4] a) N. Mizuno, M. Misono, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 199; b) Y. Izumi, K. Urabe, M. Onaka, *Zeolite, Clay, and Heteropoly Acid in Organic Reactions*, VCH, Weinheim, **1992**; c) A. Corma, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 559; d) C. L. Hill, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 143, 407; e) I. V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 171; f) M. Pohl, D. K. Lyon, N. Mizuno, K. Nomiyu, R. G. Finke, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 1413, zit. Lit.
- [5] a) A. Müller, F. Peters, M. T. Pope, D. Gatteschi, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 239; b) E. Coronado, C. J. Gomez-Garcia, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 273.
- [6] a) J. R. Galan-Mascaros, C. Gimenez-Saiz, S. Triki, C. J. Gomez-Garcia, E. Coronado, L. Ouahab, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1601; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1460; b) C. Gimenez-Saiz, J. R. Galan-Mascaros, S. Triki, E. Coronado, L. Ouahab *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 524; c) J. R. D. DeBord, R. C. Haushalter, L. M. Meyer, D. J. Rose, P. J. Zaf, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 256, 165; d) ein dreidimensionaler Feststoff wurde beschrieben von: I. Loose, M. Bösing, R. Klein, B. Krebs, R. Schulz, B. Scharbert, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 263, 99.
- [7] a) Kristallstrukturanalysen: Die Daten wurden bei 183 K auf einem Bruker-SMART-CCD-Diffraktometer (Graphit-monochromatisierte $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$) mit Phi-Scan-Frames aufgenommen. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst (SHELXTL, Version 5.10) und mit Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methoden gegen F^2 verfeinert. Daten für $\text{H}_7\text{O}_{82}\text{S}_{0.5}\text{Fe}_3\text{V}_{18.5}$ **1**: Kristallabmessungen $0.30 \times 0.23 \times 0.15\text{ mm}^3$, kubisch, Raumgruppe $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ (Nr. 229), $a = 15.4679(4)\text{ \AA}$, $V = 3700.79(17)\text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.253\text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 2.926\text{ mm}^{-1}$. Von den 11888 gemessenen Reflexen ($1.86^\circ \leq \theta \leq 27.43^\circ$) wurden 458 unabhängige zur Struktur-lösung verwendet. Auf diesen Daten basierend und mit 40 verfeinerten Parametern betrugen die abschließenden Gütefaktoren $R1 = 0.0445$ (alle Daten), $wR2 = 0.1276$, $\text{GOF}(F^2) = 1.169$. Daten für $\text{H}_7\text{O}_{82}\text{S}_{0.5}\text{Co}_3\text{V}_{18.5}$ **2**: Kristallabmessungen $0.17 \times 0.13 \times 0.13\text{ mm}^3$, dunkelgrüne Prismen, kubisch, Raumgruppe $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ (Nr. 229), $a = 15.4536(5)\text{ \AA}$, $V = 3690.5(2)\text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.268\text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 3.019\text{ mm}^{-1}$. Von den 10552 gemessenen Reflexen ($1.86^\circ \leq \theta \leq 26.10^\circ$) wurden 403 unabhängige zur Struktur-lösung verwendet. Basierend auf diesen Daten und mit 39 verfeinerten Parametern betrugen die abschließenden Gütefaktoren $R1 = 0.0644$ (alle Daten), $wR2 = 0.1879$, $\text{GOF}(F^2) = 1.213$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-410238 (**1**) und CSD-410239 (**2**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: + (44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk). b) Die O_h -Symmetrie bezieht sich auf die mittleren Positionen der beiden fehlgeordneten Komponenten. Die Symmetrie einer $\{\text{V}_{19}\text{O}_{46}\}$ -Spezies etwa, die aus aus einem $\{\text{V}_{18}\text{O}_{42}\}$ -Käfig sowie einer darin befindlichen geordnet vorliegenden $\{\text{VO}_4\}$ -Gruppe besteht, wird nicht höher als T_d sein; c) S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1558; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1460.
- [8] a) A. Müller, J. Doring, H. Bögge, E. Krickemeyer, *Chimia* **1988**, 42, 300; b) A. Müller, R. Sessoli, E. Krickemeyer, H. Bögge, J. Meyer, D. Gatteschi, L. Pardi, J. Westphal, K. Hovemeier, R. Rohlfing, J. Döring, F. Hellweg, C. Beugholt, M. Schmidtman, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5239; c) M. I. Khan, E. Yohannes, D. Powell, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 212; d) G. K. Johnson, E. O. Schlemper, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3645.
- [9] a) Die X-O-Abstände ($1.538(15)\text{ \AA}$ in **1** und $1.51(2)\text{ \AA}$ in **2**) liegen zwischen den für SO_4^{2-} und VO_4^{3-} erwarteten Werten. Bei **1** (dessen Kristallstrukturbestimmung zu den genaueren Strukturdaten führte) ist das Schwingungsellipsoid von Sauerstoff entlang der X-O-Bindung gestreckt. Der Versetzungsparameter von X war größer als erwartet, wenn man ihn unter der Annahme verfeinerte, die Position sei zu 100 % von V besetzt. Unrealistisch niedrig war er, wenn man von 100 % S ausging. In der abschließenden Verfeinerung wurde der Versetzungsparameter von X bei 0.015 \AA^2 festgehalten, und man ließ die relativen Anteile von V und S variieren. Bei diesem Strukturmodell konvergierten die Rechnungen bei etwa gleichen Besetzungen für V und S (Anteil an V: 0.49(5) für **1** und 0.49(8) für **2**). Andere Versetzungsparameter würden andere Verhältnisse ergeben. Deshalb sind die Unsicherheiten beträchtlich größer als man den aufgeführten Standardabweichungen zufolge annehmen könnte. b) IR-Spektren von **1** und **2** weisen Signale auf, die man SO_4^{2-} - und VO_4^{3-} -Ionen zuordnen kann. Aus dem elementaranalytisch bestimmten Schwefel-anteil ergab sich, daß die für **1** und **2** postulierten Formeln richtig sind. Alle Versuche, **1** und **2** ohne Sulfat zu synthetisieren, schlugen fehl.
- [10] A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, R. Rohlfing, A. Armatage, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1720; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1674.
- [11] a) I. D. Brown in *Structure and Bonding in Crystals, Vol. II* (Hrsg.: M. O'Keefe, A. Navrotsky), Academic Press, New York, **1981**, S. 1. b) Kristalle von **1** werden an der Luft oxidiert. Demzufolge nimmt die Menge an reduzierten Zentren im Lauf der Zeit ab.