

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 · Templatssynthesen

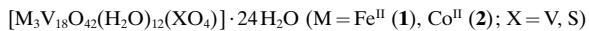
- [1] a) A. Müller, F. Peters, M. T. Pope, D. Gatteschi, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 239–271; b) A. Müller, W. Plass, E. Krickemeyer, R. Sessoli, D. Gatteschi, J. Meyer, H. Böggel, M. Kröckel, A. X. Trautwein, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *271*, 9–12.
- [2] a) R. W. Saalfrank, I. Bernt, *Curr. Opin. 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. Shchegolikhina, 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, SHELLX-97, Universität Göttingen, **1997**.

## **[M<sub>3</sub>V<sub>18</sub>O<sub>42</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>(XO<sub>4</sub>)]·24H<sub>2</sub>O (M=Fe, Co; X=V, S): auf Metalloxiden basierende Gerüste aus Polyoxovanadatclustern\*\***

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

Metalloxidcluster 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.<sup>[1]</sup> Es sind Metalloxidcluster hergestellt und charakterisiert worden, deren Molekulargewichte so groß waren wie die von Proteinen.<sup>[1e]</sup> Die Strukturen und Bindungsmodi dieser molekularen Aggregate ähneln verblüffend denen komplexer Metalloxidoberflächen,<sup>[1a, 2]</sup> die für organische Umsetzungen verwendeten Katalysatoren aufweisen.<sup>[2d, 3]</sup> Die Funktionsweisen vieler dieser Katalysatoren sind kaum verstanden, da sie mit konventionellen physiko-chemischen Methoden nicht untersucht und demzufolge auch nicht gezielt verbessert werden können. Metalloxidcluster sind für die Katalyse bedeutend,<sup>[4]</sup> und bei der Entwicklung neuartiger, auf Oxidträgern aufgebrachter Übergangsmetallkatalysatoren<sup>[4f]</sup> können sie zur Herstellung von Katalysatoren und neuartigen auf Metalloxiden basierenden Oberflächen als interessante Baueinheiten mit gut definierten Eigenschaften dienen,<sup>[5, 1b]</sup> deren Katalysatoreigenschaften möglicherweise auf molekularem Niveau anhand der einzelnen Bestandteile verstanden werden können.<sup>[4a]</sup>

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



Schwarze, prismaförmige Kristalle von **1** und **2** wurden in 50–60% Ausbeute aus wässrigen, dunklen Lösungen der bei 84–86 °C durchgeführten Umsetzungen von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit LiOH·H<sub>2</sub>O, Hydraziniumsulfat und FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O oder CoSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O erhalten. Die Verbindungen wurden elementaranalytisch, durch manganometrische Titrationen zur Bestimmung der Menge reduzierter V<sup>IV</sup>-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  $\text{H}_2\text{O}$ -,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{V}-\text{O}_{\text{term.}}$ - und  $\text{V}-(\mu_3-\text{O})$ -Gruppen zugeordnet werden können.

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

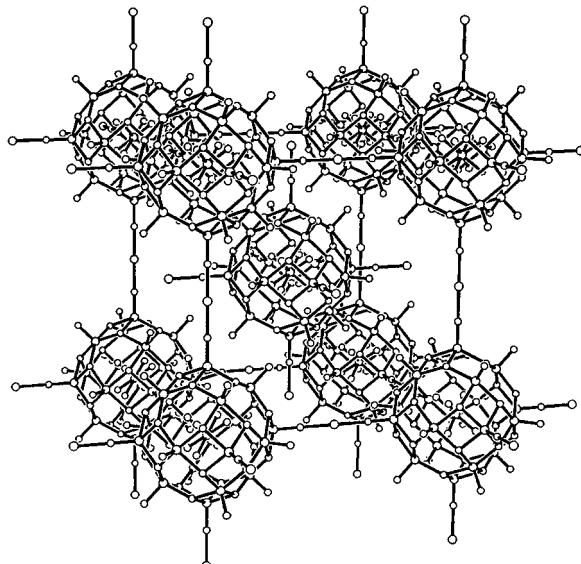


Abbildung 1. Ansicht der Elementarzelle von **1**, das über  $\{\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\}$ -Brücken verknüpfe  $\{\text{V}_{18}\text{O}_{42}(\text{XO}_4)\}$ -Einheiten enthält. Die Wassermoleküle wurden der Übersichtlichkeit weggelassen.

die Strukturen aus  $\{\text{V}_{18}\text{O}_{42}\}$ -Käfigen<sup>[8]</sup> mit kristallographischer  $m\bar{3}m(O_h)$ -Symmetrie,<sup>[7b]</sup> die über verbrückende  $\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4\}$ -Gruppen zu zwei sich gegenseitig durchdringenden dreidimensionalen Netzen verbunden sind (Innenzentrierung).<sup>[7c]</sup> In jedem Käfig befinden sich zweifach fehlgeordnete tetraedrische  $\{\text{VO}_4\}$ -Gruppen. Bei dem auf kristallographischen, chemischen und spektroskopischen Daten<sup>[9]</sup> beruhenden, abschließend verfeinerte Strukturmodell gingen wir davon aus, daß sowohl die  $\text{VO}_4^{3-}$ - als auch die  $\text{SO}_4^{2-}$ -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  $\mu_3$ -verbrückende Sauerstoffatome eckenverknüpften  $\{\text{VO}_5\}$ -Pyramiden besteht,  $\text{VO}_4^{3-}$ - und  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen<sup>[8a]</sup> aufnimmt und als Behälter für andere Anionen und Moleküle dienen kann.<sup>[8b]</sup> Er kann unterschiedlich elektronisch besetzt sein und je nach stereochemischen Gegebenheiten<sup>[5a, 10]</sup> 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.<sup>[8a-c]</sup> So wechselwirkt die  $\{\text{VO}_4^{3-}\}$ -Gruppe ( $\text{V}-\text{O}$  1.71 Å) in  $\text{Na}_6[\text{H}_7\text{V}_{14}^{IV}\text{V}_2^{V}\text{O}_{42}(\text{VO}_4)\cdot 21\text{H}_2\text{O}$  über vier  $\mu_4$ -verbrückende Sauerstoffatome mit den 12 Vanadiumzentren des Kerns, wobei kovalente ( $\text{V}-\mu_4-\text{O}$ )- $\text{V}_{\text{Kern}}$ -Bindungen ( $\mu_4-\text{O}-\text{V}_{\text{Kern}}$  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

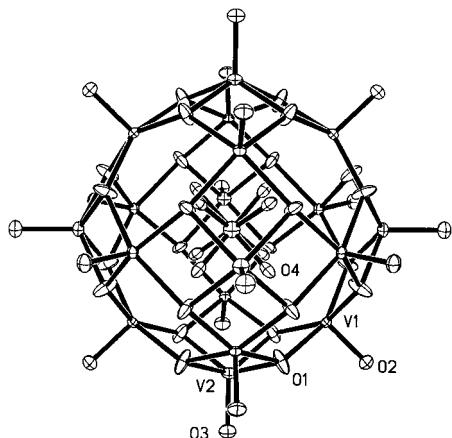


Abbildung 2. Ansicht des  $[\text{V}_{18}\text{O}_{42}(\text{XO}_4)]$ -Clusters von **1** im Kristall nebst Numerierung der asymmetrischen Einheit. Schwingungsellipsoide sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Das unbezeichnete zentrale Atom, das an die O4-Atome gebunden ist, ist das X-Atom. 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  $\mu_3$ -Sauerstoffatomen (O1) umgeben. Die V2-Atome der anderen sechs  $\{\text{VO}_5\}$ -Einheiten sind von vier  $\mu_3$ -Oxogruppen (O1) und einem apikalen  $\mu_2$ -Sauerstoffatom (O3) umgeben, das auch an das  $\text{M}^{II}$ -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 Koordinationsphäre des  $\text{M}^{II}$ -Zentrums wird von vier Sauerstoffatome (O6) der Wasserliganden vervollständigt ( $\text{M}-\text{O}(\text{H}_2)$  2.089 Å in **1** und 1.047 Å in **2**), die zweifach fehlgeordnet sind, und zwei *trans*- $\mu_2$ (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 Bindungsvalenzsumme (BVS)<sup>[11a]</sup> des O6-Atoms von 0.39 sind Belege dafür, daß es sich um ein  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül handelt. Dies und das Ergebnis einer manganometrischen Titration der  $\text{V}^{IV}$ -Zentren (ca. 9.5  $\text{V}^{IV}$ -Zentren pro Formeleinheit)<sup>[11b]</sup> 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 Übergangsmetall-oxidmaterialien 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<sup>II</sup> und Co<sup>II</sup>, 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 LiOH·H<sub>2</sub>O (3 mL, 5 mmol) wurde unter Röhren bei 84–86°C zu in 10 mL Wasser aufgeschämmtem V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (2.5 mmol) gegeben. Man versetzte die Lösung mit Hydraziniumsulfat (2.5 mol) und erwärme noch 10 min. Die dunkle Lösung wurde auf 25 mL verdünnt (pH = 4.6), mit FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>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; 1200–400 cm<sup>-1</sup>):  $\bar{\nu}$  = 1131 (m, SO<sub>4</sub>), 990 (s, V-O<sub>term</sub>), 807 (m, VO<sub>4</sub>), 689 (m, V-( $\mu_3$ -O)), 631 (m, V-( $\mu_3$ -O)) cm<sup>-1</sup>. Die Verbindung **2** wurde analog unter Verwendung der gleichen Menge CoSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O synthetisiert. FT-IR (KBr):  $\bar{\nu}$  = 1131 (m, SO<sub>4</sub>), 990 (s, V-O<sub>term</sub>), 801 (m, VO<sub>4</sub>), 680 (m, V-( $\mu_3$ -O)), 630 (m, V-( $\mu_3$ -O)) cm<sup>-1</sup>.

Eingegangen am 26. Oktober 1998 [Z12571]

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

**Stichwörter:** Gemischvalente 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. Schmidtmann, 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. Burrington, *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. Nomiya, 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. Zubietta, *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 Mo<sub>Kα</sub>-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 H<sub>2</sub>O<sub>82</sub>S<sub>0.5</sub>Fe<sub>3</sub>V<sub>18.5</sub> **1**: Kristallabmessungen  $0.30 \times 0.23 \times 0.15 \text{ mm}^3$ , kubisch, Raumgruppe *Im* $\bar{3}$ *m* (Nr. 229),  $a = 15.4679(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 3700.79(17) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.253 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_\text{Ka}) = 2.926 \text{ mm}^{-1}$ . Von den 11888 gemessenen Reflexen ( $1.86^\circ \leq \theta \leq 27.43^\circ$ ) wurden 458 unabhängige zur Strukturlösung verwendet. Auf diesen Daten basierend und mit 40 verfeinerten Parametern betragen die abschließenden Gütefaktoren  $R1 = 0.0445$  (alle Daten),  $wR2 = 0.1276$ ,  $\text{GOF}(F^2) = 1.169$ . Daten für H<sub>2</sub>O<sub>82</sub>S<sub>0.5</sub>Co<sub>3</sub>V<sub>18.5</sub> **2**: Kristallabmessungen  $0.17 \times 0.13 \times 0.13 \text{ mm}^3$ , dunkelgrüne Prismen, kubisch, Raumgruppe *Im* $\bar{3}$ *m* (Nr. 229),  $a = 15.4536(5) \text{ \AA}$ ,  $V = 3690.5(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.268 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_\text{Ka}) = 3.019 \text{ mm}^{-1}$ . Von den 10552 gemessenen Reflexen ( $1.86^\circ \leq \theta \leq 26.10^\circ$ ) wurden 403 unabhängige zur Strukturlösung verwendet. Basierend auf diesen Daten und mit 39 verfeinerten Parametern betragen 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 [V<sub>19</sub>O<sub>46</sub>]-Spezies etwa, die aus aus einem [V<sub>18</sub>O<sub>42</sub>]-Käfig sowie einer darin befindlichen geordnet vorliegenden [VO<sub>4</sub>]-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. Schmidtmann, *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<sub>4</sub><sup>2-</sup> und VO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 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  $0.015 \text{ \AA}^2$  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 aufgeföhrten Standardabweichungen zufolge annehmen könnte. b) IR-Spektren von **1** und **2** weisen Signale auf, die man SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>- und VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Ionen zuordnen kann. Aus dem elementaranalytisch bestimmten Schwefelanteil 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.