

Die Kristallstruktur von $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

VON BERNT KREBS*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Göttingen, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 9 November 1971)

The crystal structure of $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ has been determined from three-dimensional X-ray diffractometer data and refined by least-squares methods to an R index of 4.8%. The compound crystallizes in the space group $P2_1/n$ with $Z=16$ in a superstructure unit cell of dimensions $a=10.476$ (5), $b=13.822$ (6), $c=10.606$ (5) Å, $\beta=91.62$ (3)°. The structure consists of a system of infinite layers with composition $[\text{MoO}_{4/2}\text{O}(\text{H}_2\text{O})]_n = [\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})]_n$ parallel to (010). Five oxygen atoms and one coordinated H_2O form a strongly distorted octahedron around Mo. Every octahedron shares a corner with each of four neighbouring octahedra within the layers. The octahedra form characteristic zigzag rows within the layers, with alternating short and long mean Mo–O bridge bond distances of 1.766 and 2.156 Å in the direction [10 $\bar{1}$], and 1.800 and 2.054 Å in the direction [101]. Mean bond lengths for Mo–O (term.) and Mo–O (water) are 1.694 and 2.288 Å respectively. The second half of the water molecules in the structure is not bonded to Mo, but acts as hydrate water in the voids between the layers, each inter-layer H_2O molecule being in hydrogen-bonding contact with both neighbouring layers. The hydrogen bond system could be completely characterized from the X-ray data. $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, formulated as molybdenum hydratotrioxide hydrate, is the first example of an aquoxide with both coordinated and hydrate water molecules.

Einleitung

In den Systemen $\text{MoO}_3\text{--H}_2\text{O}$ und $\text{WO}_3\text{--H}_2\text{O}$ sind neben möglichen anderen Phasen jeweils zwei definierte Verbindungen der formalen Zusammensetzung $\text{MO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{MO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ existent ($M = \text{Mo}$ oder W). Die Dihydrate können sich als Niederschläge aus stark angesäuerten wässrigen Molybdat- bzw. Wolframatlösungen (25°C) bilden und gehen schon bei 50–100°C in Monohydrate über. Breitlinien-H-Kernresonanz- und infrarotspektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, dass das Wasser in allen vier Aquoxiden in Form von H_2O -Molekülen vorliegt (Maričić & Smith, 1958; Schwarzmann & Glemser, 1961), dass die Verbindungen also weder H_3O^+ -Ionen noch OH-Gruppen enthalten.

Röntgen-Pulverdiagramme deuten darauf hin, dass die Wolframtrioxidhydrate mit den entsprechenden Mo-Verbindungen isotyp sind (Freedman, 1959). Das Strukturprinzip des $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, der 'gelben Molybdänsäure', besteht nach Lindqvist (1950) in einer polymeren Anordnung von Schichten der Bruttozusammensetzung MoO_4 , die aus eckenverknüpften Molybdän-Sauerstoff-Oktaedern zusammengesetzt sind; für die restlichen Sauerstoffatome wurden Positionen zwischen den Schichten angenommen. Eine genaue Charakterisierung der Struktur war bisher wegen einer extrem stark ausgeprägten pseudosymmetrischen Überstruktur nicht möglich. Diese Überstruktur wurde zwar schon von Lindqvist (1956) qualitativ erkannt; die richtige Elementarzelle, deren Grösse dem Acht-

fachen der ursprünglichen Unterzelle entspricht, und die tatsächliche Raumgruppe konnten erst kürzlich ermittelt werden (Krebs, 1969; Åsbrink, Brandt & Kierkegaard, 1969; Krebs, 1970).

Um die Koordinationsverhältnisse des Molybdän-Sauerstoff-Gerüsts sowie die Funktion und Bindung des Wassers in dieser für das Verständnis der Übergangsmetall-Aquoxide wichtigen Verbindung zu klären, haben wir eine vollständige Röntgenstrukturanalyse des $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ durchgeführt. Diese Arbeit ist Teil unserer systematischen Untersuchungen an d^0 -Übergangsmetall-Sauerstoffverbindungen (vgl. Krebs, Müller & Beyer, 1969; Krebs, 1970; Krebs, 1971).

Experimentelles

Zur Herstellung von analytisch reinem, molybdatfreiem $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde MoO_3 bis zur Sättigung in konz. HCl aufgelöst (Carpéni, 1947); geeignete Einkristalle konnten in Form zitronengelber transparenter Prismen aus den im Verhältnis 1:3 verdünnten Lösungen bei 20–25°C gewonnen werden.

Weissenberg- und Precession-Aufnahmen zeigten neben den sehr starken Reflexen der monoklinen Unterstrukturzelle (Lindqvist, 1950) um Grössenordnungen schwächere Überstrukturreflexe, die zunächst auf eine Versechzehnfachung der Unterzelle (entsprechend dem Vorschlag von Lindqvist, 1956) hindeuteten. Die Analyse präziser Diffraktometer-Intensitätsdaten, die auf der Basis dieser Zelle gewonnen wurden, ergab jedoch eindeutig eine um den Faktor zwei kleinere wahre monokline Überstrukturzelle mit folgenden Gitterkonstanten (bei 20°C, aus Diffraktometermessungen verfeinert):

* Gegenwärtige Anschrift: Institut für Anorganische Chemie der Universität, Kiel, Deutschland.

$$\begin{aligned}
 a &= 10.476 \pm 0.005 \text{ \AA} \\
 b &= 13.822 \pm 0.006 \\
 c &= 10.606 \pm 0.005 \\
 \beta &= 91.62 \pm 0.03^\circ \\
 V &= 1535.3 \text{ \AA}^3
 \end{aligned}$$

Diese Werte sind in sehr guter Übereinstimmung mit den Zellkonstanten, die von Åsbrink, Brandt & Kierkegaard (1969) aus Pulverdaten ermittelt wurden.

Die wegen der extrem geringen Intensität vieler Reflexe nur schwierig zu erkennenden systematischen Auslöschungen (Reflexe $h0l$ nur mit $h+l=2n$, $0k0$ nur mit $k=2n$ vorhanden) zeigten, dass die Raumgruppe $P2_1/n$ (C_{2h}^2) (Nr. 14, in Standardaufstellung $P2_1/c$) vorliegt. Für $Z=16$ $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ resultiert eine theoretische Dichte von $3,114 \text{ g.cm}^{-3}$, die mit der pyknometrisch bei 20°C ermittelten von $3,117 \pm 0,002 \text{ g.cm}^{-3}$ (früherer Literaturwert für 15°C : $3,124 \text{ g.cm}^{-3}$; De Schulten, 1903) gut übereinstimmt.

In Fig. 1 ist eine gewichtete allgemeine reziproke Gitterebene senkrecht zur y -Achse schematisch wiedergegeben, aus der die Bezeichnung zwischen korrekter Überstruktur-Zelle (I; in Standardaufstellung I') und Unterstruktur-Zelle (II) sowie der zunächst von Lindqvist (1956) angenommenen Überstrukturzelle (III) hervorgehen. Hierbei gilt zusätzlich in y -Richtung: $2b^*(I) = b^*(II) = 2b^*(III)$. Wie z.T. aus der Fig. hervorgeht (vgl. auch Tabelle 3), werden in der Indizierung nach Zelle I alle Reflexe mit $h-l=4n$ und mit $k=2n$ sehr viel stärker beobachtet als die restlichen. Die direkte Zelle I ergibt sich aus der entsprechenden Zelle III durch Anwendung der Transformationsmatrix

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & 1 & 0 \\ -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

Zur Strukturbestimmung wurden an einem Kristall mit den Abmessungen $0,18 \times 0,14 \times 0,14 \text{ mm}$ mit einem Hilger-Watts-Vierkreisdiffraktometer (Mo $K\alpha$ -Strahlung, $\lambda(K\alpha_1)$ $0,70926 \text{ \AA}$, Zr-Filter, ω - 2θ -Methode, Szintillationszähler) die Intensitäten von 3078 nicht-äquivalenten Reflexen gemessen; damit wurde ein vollständiger Satz nicht symmetriäquivalenter Daten im Bereich $\sin \theta/\lambda < 0,64 \text{ \AA}^{-1}$ erfasst. Zur laufenden Kontrolle während der Messungen wurden in regelmäßigen Intervallen 2 Referenzreflexe gemessen.

Die Intensitäten wurden auf Lorentz- und Polarisationsfaktoren korrigiert und auf die Anfangsintensitäten der Referenzreflexe skaliert. Nach der Methode von Wilson wurde ein absoluter Skalierungsfaktor und ein allgemeiner isotroper Temperaturfaktor ermittelt. Auf eine Absorptionskorrektur konnte verzichtet werden, da der lineare Absorptionskoeffizient nur $32,4 \text{ cm}^{-1}$ beträgt ($\mu R_{\text{max}} < 0,4$).

Lösung und Verfeinerung der Struktur

Die dreidimensionale Pattersonfunktion war zwar mit der von Lindqvist (1950) angegebenen Unterstruktur

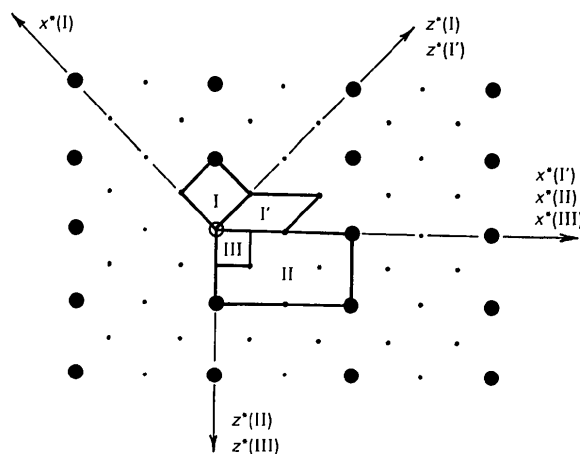


Fig. 1. $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Gewichtete reziproke Gitterebene senkrecht zu b (schematisch). Zelle I: $P2_1/n$, $a=10.476$, $b=13.822$, $c=10.606 \text{ \AA}$, $\beta=91.62^\circ$; I' (Standardaufstellung): $P2_1/c$, $a=10.476$, $b=13.822$, $c=14.696 \text{ \AA}$, $\beta=133.84^\circ$; II: $[P2/m?]$, $a=3.77$, $b=6.91$, $c=7.34 \text{ \AA}$, $\beta=90.67^\circ$ (Lindqvist, 1950); III: $a=15.08$, $b=13.82$, $c=14.68 \text{ \AA}$, $\beta=90.67^\circ$ (Lindqvist, 1956). Siehe Text.

vereinbar, konnte jedoch erwartungsgemäß keine eindeutige Auskunft über die relative Lage in der Zelle und die für die Überstrukturen verantwortlichen Verzerrungen geben. Es wurden deshalb zunächst mit der Raumgruppensymmetrie vereinbare Sätze von Mo-Parametern abgeleitet, die noch die Pseudo-Translationssymmetrie der Unterzelle besaßen und die Strukturaktoren der Reflexe mit $h-l=4n$ und $k=2n$ recht

Tabelle 1. Koordinaten der Mo- und O-Atome ($\times 10^4$)

In Klammern in dieser und den folgenden Tabellen: Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stelle. Koordinaten der Mo-Atome sind mit 10^5 multipliziert.

B-Werte vor Beginn der anisotropen Verfeinerung				
	x	y	z	$B(\text{Å}^2)$
Mo(1)	11729 (4)	24968 (3)	14710 (4)	0,99 (1)
Mo(2)	39389 (4)	25528 (3)	35964 (4)	0,98 (1)
Mo(3)	-13721 (4)	25189 (3)	39802 (4)	1,04 (1)
Mo(4)	15387 (4)	24499 (3)	61827 (4)	1,01 (1)
O(1)	216 (3)	2543 (2)	-255 (3)	1,20 (6)
O(2)	2313 (3)	2085 (2)	2661 (3)	1,14 (5)
O(3)	2635 (3)	2087 (2)	192 (3)	1,21 (5)
O(4)	-266 (3)	2438 (2)	2287 (3)	1,39 (6)
O(5)	4812 (3)	2623 (2)	2190 (3)	1,46 (6)
O(6)	2716 (3)	2094 (2)	5116 (3)	1,15 (5)
O(7)	-2695 (3)	2958 (2)	2652 (3)	1,20 (5)
O(8)	146 (3)	2539 (2)	4779 (3)	1,50 (6)
O(9)	1520 (3)	3685 (2)	1431 (3)	1,65 (6)
O(10)	3423 (3)	3727 (2)	3770 (3)	1,60 (6)
O(11)	-1723 (3)	1334 (2)	3897 (3)	1,78 (6)
O(12)	1737 (3)	3662 (2)	6288 (3)	1,86 (6)
O(13)	838 (3)	889 (2)	1107 (3)	1,47 (6)
O(14)	4146 (3)	910 (2)	3514 (3)	1,59 (6)
O(15)	-884 (3)	4106 (2)	3610 (3)	1,40 (6)
O(16)	920 (3)	857 (2)	6003 (3)	1,35 (6)
O(17)	3593 (3)	5011 (2)	1288 (3)	2,07 (8)
O(18)	3612 (4)	5119 (2)	6243 (3)	2,52 (8)
O(19)	1426 (4)	5035 (2)	3762 (3)	1,89 (7)
O(20)	-1339 (3)	4896 (2)	1234 (3)	2,07 (8)

gut reproduzierten ($R \approx 28\%$). Entsprechend wurden unter Beibehaltung der Unterzellen-Pseudosymmetrie der Pattersonsynthese angenäherte Parameter der Sauerstoffatome innerhalb der zu erwartenden $\text{MoO}_2\text{O}_{4/2}$ -Schichten (Lindqvist, 1956) entnommen, die sich aber wie die Mo-Parameter auf der Basis der Überstrukturzelle nicht verfeinern liessen und keine Aussagen über die Phasen der Überstrukturreflexe lieferten. Ein verfeinerungsfähiges Modell wurde jedoch daraus auf folgendem Wege erhalten: Es wurde eine Strukturfaktor-Graph der Summe von drei linear unabhängigen möglichst starken Überstrukturreflexen mit willkürlichen Vorzeichen für die F_o -Werte (die allerdings keine Strukturinvarianten sein durften) hergestellt. Alle Atome der $\text{MoO}_2\text{O}_{4/2}$ -Schicht wurden aus der pseudosymmetrischen Anordnung heraus diesem Graph entsprechend verschoben. Auf der Basis dieser Anfangsparameter konnte eine genügend grosse Zahl von Vorzeichen von Überstrukturfaktoren richtig bestimmt werden, um die eingesetzten Atome nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinern zu können. Die Lagen der restlichen Sauerstoffatome zwischen den Schichten konnten späteren Fouriersynthesen entnommen werden.

Die Verfeinerung (volle Matrix) aller Mo- und O-Atome, zunächst mit isotropen, dann mit anisotropen Temperaturfaktoren wurde bis zur Konvergenz fortgesetzt. Minimiert wurde der Ausdruck $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$. Einer anschliessenden Differenz-Fouriersynthese konnten die Koordinaten aller Wasserstoffatome entnommen werden, die nicht verfeinert wurden. In den abschliessenden Verfeinerungszyklen der Mo- und O-Atome wurden die konstanten Strukturfaktor-Beiträge der H-Atome addiert (fixierte isotrope Temperatur-

faktoren für H mit $B=4 \text{ \AA}^2$). Die Parameterverschiebungen im letzten Zyklus waren $< 0,1\sigma$; eine Differenz-Fouriersynthese zeigte nur in der Umgebung der Mo-Atome Restmaxima $> 0,4 \text{ e. \AA}^{-3}$ (bis $1,8 \text{ e. \AA}^{-3}$). Eine vorübergehende Freigabe der Besetzungsfaktoren aller H_2O -Sauerstoffatome während der Verfeinerung ergab keine signifikanten Veränderungen und bewies damit die stöchiometrische Zusammensetzung der Verbindung.

Als abschliessende R -Werten resultierten:

$$R_1 = \sum (||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o| = 0,048;$$

$$R_2 = (\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2)^{1/2} = 0,044$$

für alle Reflexe, einschliesslich der Nullreflexe. Die Atom-Formfaktoren wurden für Mo und O den *International Tables for X-ray Crystallography* (1962), für H der Arbeit von Stewart, Davidson & Simpson

Tabelle 3. Koordinaten ($\times 10^3$) der H-Atome

	x	y	z
H(1)	53 (7)	47 (6)	129 (7)
H(2)	97	82	37
H(3)	389	61	267
H(4)	476	63	369
H(5)	-20	427	384
H(6)	-110	432	279
H(7)	103	61	530
H(8)	7	67	631
H(9)	280	464	134
H(10)	339	528	197
H(11)	353	547	697
H(12)	308	449	630
H(13)	223	473	356
H(14)	126	508	450
H(15)	-138	455	52
H(16)	-185	555	122

Tabelle 2. Anisotrope Temperaturfaktoren (multipliziert mit 10^5)

Die verwendeten anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert als $\exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Mo(1)	219 (4)	153 (2)	193 (4)	-2 (2)	-2 (2)	-1 (2)
Mo(2)	201 (4)	151 (2)	204 (4)	-6 (2)	-10 (3)	5 (2)
Mo(3)	229 (4)	156 (2)	206 (4)	-2 (2)	-17 (3)	8 (2)
Mo(4)	209 (4)	160 (2)	206 (4)	-5 (2)	-15 (3)	4 (2)
O(1)	228 (28)	221 (18)	174 (27)	24 (15)	-24 (22)	-34 (15)
O(2)	175 (28)	217 (16)	184 (27)	1 (17)	-41 (22)	-18 (15)
O(3)	184 (28)	225 (17)	214 (28)	3 (17)	-68 (21)	-8 (16)
O(4)	232 (29)	291 (19)	204 (29)	4 (17)	-49 (23)	-8 (16)
O(5)	224 (30)	319 (17)	182 (30)	-48 (18)	-58 (23)	27 (17)
O(6)	195 (29)	205 (17)	214 (27)	53 (17)	-19 (21)	17 (16)
O(7)	171 (28)	237 (16)	202 (28)	18 (16)	-41 (22)	-1 (16)
O(8)	269 (31)	302 (20)	194 (29)	21 (16)	-3 (24)	3 (16)
O(9)	327 (32)	212 (18)	422 (30)	-15 (18)	-68 (24)	6 (18)
O(10)	338 (32)	209 (18)	390 (31)	-16 (18)	43 (25)	-16 (18)
O(11)	438 (32)	238 (18)	417 (31)	-10 (18)	-14 (24)	-5 (18)
O(12)	448 (32)	236 (18)	404 (31)	-48 (19)	-14 (24)	-37 (19)
O(13)	303 (30)	184 (17)	391 (29)	-55 (17)	23 (24)	-19 (17)
O(14)	365 (30)	146 (17)	486 (30)	49 (17)	6 (23)	-25 (17)
O(15)	296 (29)	175 (16)	343 (29)	-59 (16)	29 (23)	11 (16)
O(16)	299 (30)	154 (16)	369 (28)	-29 (16)	-52 (22)	-49 (16)
O(17)	429 (36)	275 (23)	539 (40)	-27 (18)	30 (30)	-47 (18)
O(18)	391 (41)	400 (23)	608 (44)	14 (21)	117 (33)	-59 (21)
O(19)	362 (35)	259 (21)	503 (38)	20 (18)	-60 (28)	-54 (17)
O(20)	320 (39)	279 (22)	599 (41)	9 (19)	-1 (31)	-21 (18)

Tabelle 4. Vergleich der beobachteten und berechneten Struktur Faktoren (x 5)

Table with multiple columns containing numerical data, likely representing structure factors. The columns are organized into groups, possibly corresponding to different crystallographic planes or indices. The data is presented in a grid-like format with varying column widths.

(1965) entnommen. Das Gewichtsschema basierte im wesentlichen auf den statistischen Fehlern der Netto-Zählraten $I:w=4F_o^2/[\sigma(F_o^2)]^2$ mit $\sigma(F_o^2)=\{[\sigma(I)]^2+(0.03 I)^2\}^{1/2}/Lp$. Alle Reflexe mit $I < 2\sigma(I)$ wurden als nicht beobachtet behandelt ($w=0$).

Die endgültigen Atomkoordinaten und Temperaturparameter sind in den Tabellen 1, 2 und 3 zusammengefasst. Tabelle 4 zeigt den Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturaktoren.

Beschreibung der Struktur und Diskussion

Die asymmetrische Einheit der Struktur mit den Bezeichnungen der Atome ist in Fig. 2 wiedergegeben. Fig. 3 und 4 zeigen Projektionen der Struktur in Rich-

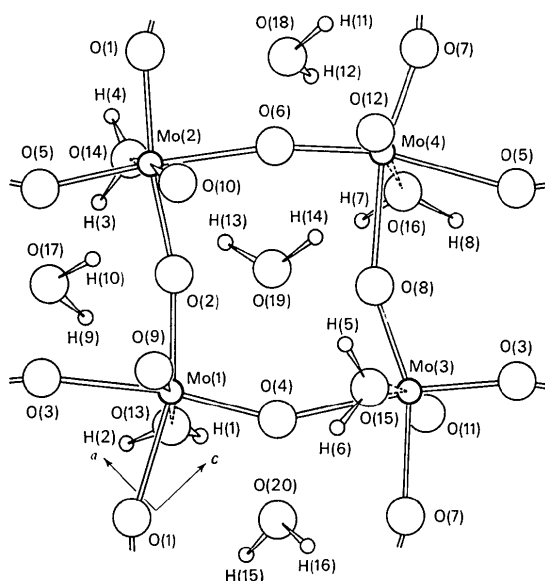


Fig. 2. Asymmetrische Einheit der Struktur.

tung der kristallographischen y - bzw. z -Achse. In den Tabellen 5 und 6 sind die Mo-O-Bindungslängen mit Standardabweichungen sowie die Bindungswinkel und nichtgebundenen O-O-Abstände in den MoO₆-Oktaedern angegeben. Fig. 5 und Tabelle 7 geben einen Überblick über das Wasserstoffbrückensystem in der Verbindung.

Die Struktur besteht aus einer Anordnung parallel zu (010) liegenden Schichten der Bruttozusammensetzung $[\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})]_n = [\text{MoO}_{4/2}\text{O}(\text{H}_2\text{O})]_n$, die aus MoO₅(H₂O)-Oktaedern zusammengesetzt sind. Jedes Oktaeder ist innerhalb der Schicht über Ecken mit 4 weiteren Oktaedern verknüpft. Daneben hat jedes Mo als Teil des Koordinationsoktaeders ein koordinativ gebundenes (terminales) H₂O-Molekül; die Verteilung der Aquoliganden über die beiden Seiten der Schicht geht aus Fig. 3 und 4 hervor. In der Elementarzelle liegen zwei derartige Schichten parallel so übereinander, dass sich in [010]-Richtung stets zwei Oktaederecken, alternierend mit Sauerstoff oder H₂O besetzt, gegenüberliegen.

Die zweite Hälfte der in der Struktur vorhandenen Wassermoleküle befindet sich ohne Kontakt zu Mo als 'echtes' Hydratwasser geordnet zwischen den Schichten und ist weitgehend verantwortlich für die relative Anordnung der Schichten zueinander. Eine wichtige Rolle spielt dabei ein ausgedehntes Wasserstoffbrückensystem, an dem alle H₂O-Gruppen der Struktur beteiligt sind (siehe unten). Das Auftreten von koordiniertem Wasser neben Hydrat-H₂O ist für Verbindungen in den Systemen Oxid-Wasser ungewöhnlich; das MoO₃·2H₂O ist das erste Beispiel für ein solches Aquoxid (vgl. Glemser, 1961). Die Verbindung sollte dementsprechend korrekt als $[\text{MoO}_{4/2}\text{O}(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{MoO}_3(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Molybdän-hydrato-trioxid-hydrat oder Molybdän-aquo-trioxid-hydrat formuliert werden. Die Struktur hat wenig Beziehungen etwa zu Strukturen des wasserfreien MoO₃ (Anderson &

Tabelle 5. Mo-O-Bindungsabstände

Mo(1)-O(9)	1,683 (3) Å	Mo(2)-O(10)	1,722 (3) Å
Mo(1)-O(4)	1,761	Mo(2)-O(5)	1,773
Mo(1)-O(2)	1,806	Mo(2)-O(1 ⁱ)	1,789
Mo(1)-O(1)	2,064	Mo(2)-O(2)	2,052
Mo(1)-O(3)	2,149	Mo(2)-O(6)	2,181
Mo(1)-O(13)	2,281	Mo(2)-O(14)	2,282
Mo(3)-O(11)	1,680 (3) Å	Mo(4)-O(12)	1,691 (3) Å
Mo(3)-O(3 ⁱⁱ)	1,762	Mo(4)-O(6)	1,766
Mo(3)-O(8)	1,781	Mo(4)-O(7 ⁱ)	1,822
Mo(3)-O(7)	2,041	Mo(4)-O(8)	2,060
Mo(3)-O(4)	2,166	Mo(4)-O(5 ⁱⁱ)	2,129
Mo(3)-O(15)	2,288	Mo(4)-O(16)	2,301
		Mittelwert	1,694 Å

Die Indizes i-x beziehen sich auf folgende Transformationen der Parameter aus Tabelle 1:

i	$x + \frac{1}{2}$	$-y + \frac{1}{2}$	$z + \frac{1}{2}$	vi	$-x + \frac{1}{2}$	$y - \frac{1}{2}$	$-z + \frac{1}{2}$
ii	$x - \frac{1}{2}$	$-y + \frac{1}{2}$	$z + \frac{1}{2}$	vii	$x + \frac{1}{2}$	$-y + \frac{1}{2}$	$z - \frac{1}{2}$
iii	$x - \frac{1}{2}$	$-y + \frac{1}{2}$	$z - \frac{1}{2}$	viii	$-x + \frac{1}{2}$	$y + \frac{1}{2}$	$-z + \frac{1}{2}$
iv	$-x + \frac{1}{2}$	$y - \frac{1}{2}$	$-z + \frac{1}{2}$	ix	$-x + \frac{1}{2}$	$y + \frac{1}{2}$	$-z + \frac{1}{2}$
v	$-x$	$-y + 1$	$-z + 1$	x	$-x - \frac{1}{2}$	$y + \frac{1}{2}$	$-z + \frac{1}{2}$

Magnéli, 1950; Kihlberg, 1963a) oder zur Struktur-systematik der überwiegend kantenverknüpften Polymolybdate. Eine grössere Ähnlichkeit besteht zu Verbindungen, die Elemente des ReO_3 -Strukturtyps enthalten wie etwa WO_3 (z.B. Loopstra & Rietveld, 1969) oder verschiedene schwach reduzierte Molybdänoxide (Magnéli, 1956; Kihlberg, 1963c). Die Schichtenstruktur des $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist in diesem Sinne eine 'partiell (eindimensional) hydrolysierte ReO_3 -Struktur'.

In den stark verzerrten $\text{MoO}_5(\text{OH}_2)$ -Oktaedern stehen drei in *cis*-Stellung zueinander stehende kurze Mo–O-Bindungen ($< 1,8 \text{ \AA}$) drei sehr viel längeren ($> 2,0 \text{ \AA}$) gegenüber. Diese Art der Verzerrung, in der das Zentralatom parallel zu einer dreizähligen Achse aus dem Zentrum des Oktaeders verschoben ist, ist in Verbindungen mit ReO_3 -Strukturfragmenten relativ selten, wurde jedoch z.B. in den Mo_4O_{11} -Modifikationen (Kihlberg, 1963b) oder im Re_2O_7 (Krebs, Müller & Beyer, 1969) und $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OH}_2)_2$ (Beyer, Glemser, Krebs & Wagner, 1970) beobachtet.

Die terminalen Mo–O-Bindungen, für die erhebliche π -Bindungsanteile und ein formaler Bindungsgrad von weit über 2 anzunehmen ist, (Cotton & Wing, 1965) sind erwartungsgemäss am kürzesten (Mittelwert $1,694 \text{ \AA}$). Auch die Bindungslängen der sehr viel schwächeren Mo–OH₂-Bindungen (Mittelwert $2,288 \text{ \AA}$, Bindungsgrad < 1) entsprechen den in anderen Aquokomplexen gefundenen Werten.

Die in der Schichtebene verlaufenden Mo–O-Bin-

dungen zeigen eine charakteristische Zickzack-Anordnung mit alternierenden kurzen und langen Bindungen (vgl. z.B. Fig. 2), wie es qualitativ auch in anderen ReO_3 -artigen Strukturen beobachtet worden ist. In $[101]$ -Richtung alternieren Bindungen mit mittleren Längen von $1,800$ und $2,054 \text{ \AA}$ [Mo–O–Mo-Bindungswinkel in dieser Richtung: O(1): $159,6$, O(2): $139,7$, O(7): $140,6$, O(8): $161,5^\circ$], in $[10\bar{1}]$ -Richtung

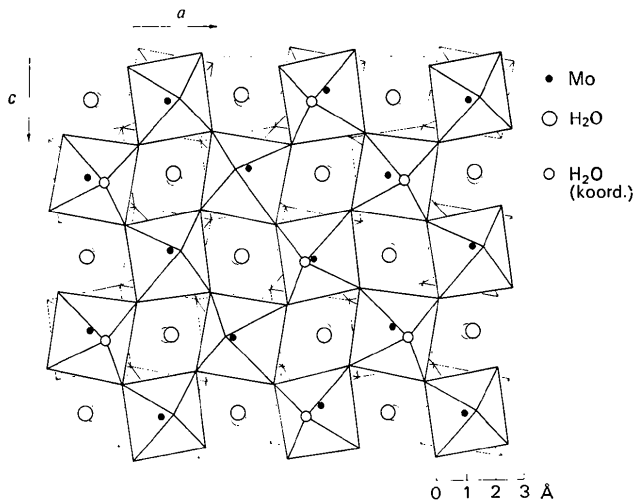


Fig. 3. $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Projektion der Struktur parallel $[010]$.

Tabelle 6. O–Mo–O-Bindungswinkel und nichtgebundene O–O-Abstände innerhalb der $\text{MoO}_5(\text{OH}_2)$ -Oktaeder

Standardabweichungen $0,3^\circ$ bzw $0,005 \text{ \AA}$.

Mo(1)	O(9)	O(4)	O(2)	O(1)	O(3)	O(13)
O(9)		104,2	100,7	92,7	94,8	168,2
O(4)	2,719		101,6	92,1	158,9	84,8
O(2)	2,688	2,764		157,8	83,6	84,6
O(1)	2,724	2,761	3,797		77,6	79,1
O(3)	2,838	3,844	2,649	2,642		75,3
O(13)	3,943	2,751	2,773	2,773	2,706	
Mo(2)	O(10)	O(5)	O(1 ⁱ)	O(2)	O(6)	O(14)
O(10)		102,1	103,2	95,2	90,2	166,4
O(5)	2,718		100,6	92,9	164,7	88,3
O(1 ⁱ)	2,752	2,740		154,3	85,4	83,2
O(2)	2,795	2,779	3,746		76,6	75,3
O(6)	2,783	3,918	2,707	2,626		78,3
O(14)	3,977	2,848	2,729	2,654	2,819	
Mo(3)	O(11)	O(3 ⁱⁱ)	O(8)	O(7)	O(4)	O(15)
O(11)		102,0	103,4	96,3	91,6	167,1
O(3 ⁱⁱ)	2,675		100,7	90,5	163,8	88,2
O(8)	2,717	2,728		154,7	84,5	82,3
O(7)	2,783	2,708	3,730		79,1	75,4
O(4)	2,778	3,889	2,669	2,682		77,3
O(15)	3,944	2,843	2,705	2,654	2,783	
Mo(4)	O(12)	O(6)	O(7 ⁱ)	O(8)	O(5 ⁱⁱ)	O(16)
O(12)		103,4	101,5	94,1	96,8	170,7
O(6)	2,714		99,4	92,7	157,9	83,1
O(7 ⁱ)	2,722	2,736		157,4	85,2	83,8
O(8)	2,757	2,775	3,807		76,8	78,8
O(5 ⁱⁱ)	2,871	3,823	2,684	2,601		75,8
O(16)	3,980	2,728	2,776	2,773	2,725	

Tabelle 7. Wasserstoffbrücken-System des $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Bindungsabstände und Bindungswinkel

		H-Brücken-Umgebung eines koordinierten H_2O [A = O(13) bis O(16)]		H-Brücken-Umgebung eines Zwischenschichten- H_2O [A = O(17) bis O(20)]								
A	B	C	D	E	F	G	H	K	$\angle \text{DAG}$	$\angle \text{EAG}$	$\angle \text{DA(Mo, K)}$	$\angle \text{EA(Mo, K)}$
O(13)	H(1)	0,70 Å	2,724 Å	2,17 Å	H(10 ^{iv})		Mo(1)		92,9°	128,0°	119,3°	
O(14)	H(2)	0,80	2,785	2,02	O(17 ^{iv})		Mo(1)		84,0	128,1	102,0	
O(14)	H(3)	1,02	2,751	1,74	H(15 ⁱ)		Mo(2)		91,3	83,3	126,5	
O(15)	H(4)	0,77	2,698	1,94	O(20 ⁱⁱ)		Mo(3)		127,7	116,9	107,4	
O(15)	H(5)	0,78	2,741	2,01	H(14 ^v)		Mo(3)		89,9	129,4	119,9	
O(16)	H(6)	0,94	2,775	1,84	O(19 ^v)		Mo(4)		87,2	129,8	99,6	
O(16)	H(7)	0,83	2,757	1,93	H(11 ^{vi})		Mo(4)		95,6	82,6	131,2	
O(17)	H(8)	0,99	2,741	1,81	O(18 ^{vi})				131,2	114,8	101,5	
O(17)	H(9)	0,98	2,849	1,89	H(7 ⁱ)		H(8 ^{vii})		109,7	126,2	97,0	
O(18)	H(10)	0,85	3,060	2,33	O(16 ^{viii})		O(16 ^{vii})		118,6	113,9	84,4	
O(18)	H(11)	0,92	3,119	2,28	H(1 ⁱ)		H(2 ^{viii})		108,1	103,5	116,8	
O(19)	H(12)	1,03	2,815	1,81	O(13 ⁱ)		O(13 ^{viii})		96,0	133,0	87,1	
O(19)	H(13)	0,97	2,765	1,88	H(3 ^{viii})		H(5)		113,9	125,5	92,8	
O(19)	H(14)	0,81	3,096	2,34	O(14 ^{viii})		O(15)		115,9	111,1	89,1	
O(20)	H(15)	0,90	3,147	2,30	H(4 ^{viii})		H(6)		109,6	104,3	115,1	
O(20)	H(16)	1,05	2,842	1,85	O(14 ^{viii})		O(15)		96,7	131,7	89,5	
Mittelwerte:		0,91 Å	2,770 Å	1,91 Å								
			[3,107	2,31								
				154]*								

* H(10), H(11), H(15) und wahrscheinlich H(14) bilden zusätzlich sehr schwache Brücken zu O(2) bzw. O(7), O(6) und O(3)

alternieren solche von 1,766 und 2,156 Å mittlerer Länge [Mo–O–Mo-Bindungswinkel: O(3): 145,5, O(4): 152,8, O(5): 152,2, O(6): 145,8°]. Gründe für derartige Verzerrungen sind z.B. von Dunitz & Orgel (1960) und Megaw (1968) diskutiert worden.

Von besonderem Interesse ist das komplizierte H-Brückensystem in der Struktur, das vollständig analysiert werden konnte (vgl. Tabelle 7 und Fig. 5). Jedes koordinierte Wassermolekül [O(13) bis O(16)] bildet als H-Donator zwei Brücken zu zwei verschiedenen Zwischenschichten-Hydratwassermolekülen mit normalen $\text{OH} \cdots \text{O}$ -Brückenabständen von 2,698 bis 2,785 Å. Daneben wirkt es als H-Acceptor in einer sehr viel schwächeren Brücke zu einem dritten Zwischenschichten- H_2O mit $\text{O} \cdots \text{HO}$ -Abständen von 3,060 bis 3,147 Å.

Dementsprechend bildet jedes Zwischenschichten- H_2O [O(17) bis O(20)] zwei 'normale' Brücken als H-Acceptor zu zwei koordinierten H_2O -Molekülen, die verschiedenen Schichten zugehören und eine schwächere Brücke als H-Donator zu einem dritten. Das noch freie H-Atom eines jeden Zwischenschichten- H_2O wirkt daneben als Brücke zu einem terminalen Sauerstoffatom [O(9) bis O(12)] einer benachbarten Schicht, wobei die $\text{OH} \cdots \text{O}$ -Brückenabstände zwischen 2,765 und 2,849 Å liegen. Jedes terminale O-Atom in der

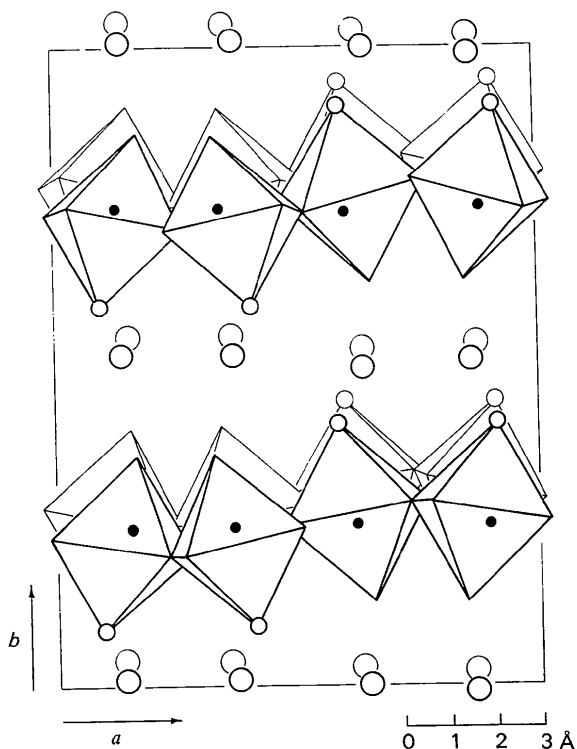


Fig. 4. $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Projektion der Struktur parallel [001]. Die zwischen $z=0$ und $z=0,5$ liegenden Polyeder und H_2O -Moleküle (hinterer Teil der Projektion) sind der Übersichtlichkeit wegen in der Zeichnung um ca. 0,5 Å in +y-Richtung verschoben.

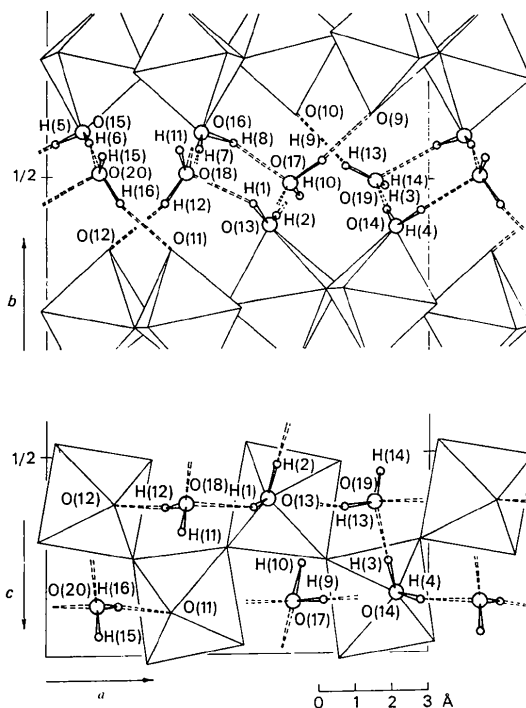


Fig. 5. Wasserstoffbrücken-System zwischen den Schichten der $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Struktur: Projektionen parallel zu c (oben; dargestellt ist nur der Bereich zwischen $z \sim 0,5$ und $\sim 1,0$) und parallel zu b (unten; Bereich zwischen $y \sim 0,10$ und $\sim 0,60$).

Schicht ist H-Acceptor in einer Brücke. Wie Tabelle 7 zeigt, entsprechen die geometrischen Verhältnisse in den Brücken sehr gut den zu erwartenden Werten, wenn die relativ grossen Fehlergrenzen in den H-Koordinaten berücksichtigt werden.

Aus der Kristallstruktur wird die relativ leichte Umwandlung von $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ schon bei Temperaturen von 50–100°C in stöchiometrisches $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ verständlich. Das nur durch H-Brücken gebundene Hydratwasser zwischen den Schichten kann leicht abgegeben werden, ohne dass dazu ein Zusammenbruch der Schichten nötig ist. Es ist denkbar, dass sich die Anordnung der intakten Schichten nach der Wasserabgabe z.B. durch eine Verschiebung jeder 2. Schicht um $a/4$ und $c/4$ stabilisiert.

Alle Rechnungen wurden mit einer IBM 7040- und einer UNIVAC 1108-Anlage ausgeführt. Neben eigenen Programmen wurden dem Brookhaven National Laboratory Programmsystem entnommene und modifizierte Versionen der Programme *ORFLS* und *ORFFE* von W. R. Busing, K. O. Martin & H. A. Levy sowie *FORDAP* von A. Zalkin verwendet.

Ich danke Herrn Professor Dr O. Glemser sehr für die Unterstützung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt mein Dank für Sachbeihilfen und finanzielle Hilfe.

Literatur

- ANDERSON, G. & MAGNÉLI, A. (1950). *Acta Chem. Scand.* **4**, 793.
- BEYER, H., GLEMSER, O., KREBS, B. & WAGNER, G. (1970). *Z. anorg. allgem. Chem.* **376**, 87.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CARPÉNI, G. (1947). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **14**, 484.
- COTTON, F. A. & WING, R. M. (1965). *Inorg. Chem.* **4**, 867.
- DE SCHULTEN, A. (1903). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **26**, 6.
- DUNITZ, J. D. & ORGEL, L. E. (1960). *Advanc. Inorg. Chem. Radiochem.* **2**, 45.
- FREEDMAN, M. (1959). *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 3834.
- GLEMSER, O. (1961). *Angew. Chem.* **73**, 785.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, Birmingham: Kynoch Press.
- KIHLBORG, L. (1963a). *Arkiv Kemi*, **21**, 357.
- KIHLBORG, L. (1963b). *Arkiv Kemi*, **21**, 365.
- KIHLBORG, L. (1963c). *Arkiv Kemi*, **21**, 471.
- KREBS, B. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, Supplement 104.
- KREBS, B. (1970). *Chem. Commun.* p. 50.
- KREBS, B. (1971). *Z. anorg. allgem. Chem.* **380**, 146.
- KREBS, B., MÜLLER, A. & BEYER, H. (1969). *Inorg. Chem.* **8**, 436.
- LINDQVIST, I. (1950). *Acta Chem. Scand.* **4**, 650.
- LINDQVIST, I. (1956). *Acta Chem. Scand.* **10**, 1362.
- LOOPSTRA, B. O. & RIETVELD, H. M. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1420.
- MAGNÉLI, A. (1956). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **2**, 330.
- MARIČIĆ, S. & SMITH, J. A. S. (1958). *J. Chem. Soc.* p. 886.
- MEGAW, H. D. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 149.
- SCHWARZMANN, E. & GLEMSER, O. (1961). *Z. anorg. allgem. Chem.* **312**, 45.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175.
- ZALKIN, A. (1962). *FORDAP*. Lawrence Radiation Laboratory, P.O. Box 808, Livermore, California.
- ÅSBRINK, S., BRANDT, B. & KIERKEGAARD, P. (1969). *Acta Chem. Scand.* **23**, 2196.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 2231

The Crystal and Molecular Structure of Tris(ethylthioxanthato)cobalt(III), $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SCS}_2)_3$

BY A. CHIESI VILLA, A. GAETANI MANFREDOTTI, C. GUASTINI AND M. NARDELLI

Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Università degli Studi, Centro di Studio per la Strutturistica Diffattometrica del C.N.R., Parma, Italy

(Received 9 February 1972)

The crystal and molecular structure of tris(ethylthioxanthato)cobalt(III), $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SCS}_2)_3$, has been determined by a three-dimensional X-ray analysis, using data collected by an 'on-line' automated diffractometer (Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$). The structure was determined by Patterson and Fourier methods and refined by means of anisotropic least-squares methods down to a conventional $R = 4.6\%$. All the hydrogen atoms have been located. Crystal data are as follows: $a = 10.23(1)$, $b = 17.56(1)$, $c = 11.71(1) \text{ \AA}$; $\alpha = 91.1(1)$, $\beta = 115.5(1)$, $\gamma = 94.6(1)^\circ$; $Z = 4$. Space group: $P\bar{1}$. There are two independent molecules in the asymmetric unit; in both of them the cobalt is surrounded by six sulphur atoms from three ligand ions, which are arranged at the corners of an octahedron distorted to D_3 symmetry. The Co-S distances (mean value: $2.398(1) \text{ \AA}$) are longer than those found in tris(diethylthiocarbamato)cobalt(III) (mean value: $2.258(1) \text{ \AA}$) and in tris(*O*-ethylxanthato)cobalt(III) (mean value $2.277(3) \text{ \AA}$). The two non-equivalent molecules are identical stereochemically, apart from a distortion of the ethyl groups. Packing is determined by van der Waals contacts.

Introduction

Recent research concerning the chemical, magnetic and spectroscopic properties of metal alkylthioxanthates has been published by Corazza & Pelizzi (1970). The crystal structure determination of the product obtained by recrystallizing (from chloroform and ethanol) bis(ethylthioxanthato)nickel(II), $\text{Ni}(\text{ETX})_2$, (ETX = ethylthioxanthato), showed that, during this operation, parts of the ligands decompose and dimers are formed

by ethylthiolato bridges (Chiesi Villa, Gaetani Manfredotti, Nardelli & Pelizzi, 1970). On the other hand, no change is observed on recrystallizing $\text{Co}(\text{ETX})_3$, as shown by the X-ray structure determination reported in the present paper. The interest in this analysis was due to the fact that there is no exhaustive information concerning the sulphur coordination sphere in Co(III) complexes, particularly from the structural point of view. Hitherto, only two structures of Co(III) compounds with ligands containing sulphur have been