

Vergleich der Heteropolyanionen $[\text{PMo}_9\text{O}_{31}(\text{H}_2\text{O})_3]^{3-}$, $[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ und $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$

VON HEDWIG D'AMOUR

Fachbereich Geowissenschaften der Universität, D 355 Marburg, Lahnberge, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 11. April 1975; angenommen am 7. Juli 1975)

The crystal structure of $\text{Na}_3[\text{PMo}_9\text{O}_{31}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \sim 7$) (I), $\text{Na}_4\text{H}_2[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \sim 20$) (II) and $(\text{NH}_4)_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \sim 9$) (III) {isomorphous with $\text{K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ [Dawson, *Acta Cryst.* (1953). 6, 113–126]} have been determined from three-dimensional X-ray data (721, 5201 and 8854 independent reflexions respectively without absorption correction) and were refined to *R*-indices of 8.6% (I), 8.9% (II) and 11.4% (III), respectively, with anisotropic temperature factors for the W or Mo atoms and isotropic ones for the lighter atoms. The crystal data are, for (I): $a = b = 14.210$ (6), $c = 10.787$ (6) Å, $P6_3$, $Z = 2$, $D_x = 2.98$ g cm⁻³; for (II): $a = 23.14$ (1), $b = 13.55$ (1), $c = 23.15$ (1) Å, $\beta = 100.3$ (1)°, $C2/c$, $Z = 4$, $D_x = 2.85$ g cm⁻³; for (III): $a = 20.09$ (1), $b = 14.70$ (1), $c = 12.83$ (1) Å, $\alpha = 116.9$ (1)°, $\beta = 98.3$ (1)°, $\gamma = 71.5$ (1)°, $P1$, $Z = 2$, $D_x = 4.82$ g cm⁻³. The structure of the $[\text{PMo}_9\text{O}_{31}(\text{H}_2\text{O})_3]^{3-}$ polyanion can be deduced from that of the 'Keggin molecule' $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ from which three corner-sharing WO_6 octahedra have been removed. Each of the $[\text{P}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ polyanions consists of two $[\text{PM}_9\text{O}_{28}\text{O}_{6/2}]$ moieties, which are connected in $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ by a pseudo-mirror plane, in $[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ by a twofold axis. In the W polyanion the six 'inner' W atoms are nearly coplanar ($\Delta Z = 0.08$ Å), whereas in both Mo polyanions the corresponding six Mo atoms form a zigzag ring ($\Delta Z \sim 0.5$ Å), resulting in two sets of corner-sharing Mo–Mo distances of 3.697 and 3.906 Å in (I) and 3.677 and 3.829 Å in (II). In (III) these W–W distances vary only between 3.693 and 3.726 Å. The edge-sharing M–M distances are very similar: 3.378 in (I), 3.375 in (II) and 3.371 Å in (III). M–O distances are: 1.61–1.74 Å (terminal O atoms), 1.69–2.17 Å (O bonded to two M atoms), 2.31–2.45 Å (O bonded to two or three M atoms and one P atom). Only the Na^+ ions could be located definitely. The assignment of Fourier peaks to NH_4^+ ions or H_2O molecules may be erroneous. The water molecules seem to be bonded in a zeolite-like manner in all three compounds and the number of H_2O per formula unit could not be determined exactly by X-ray structure analysis.

Einleitung

Bei meinen Versuchen, 12-Molybdänphosphorsäure in kristalliner Form zu erhalten, kristallisierten statt der erwarteten Substanz Salze der 9-Molybdänphosphorsäure und 18-Molybdänphosphorsäure aus. Die Strukturbestimmungen zeigten, dass die Mo-Lagen z.T. beträchtlich von den Lagen der W-Atome in der 18-Wolframdiphosphorsäure abwichen, die von Dawson (1953) aus Pattersonprojektionen nur grob bestimmt worden waren. Um festzustellen, wieweit diese Abweichungen auf der Ungenauigkeit der Dawson'schen Strukturbestimmung oder auf einem unterschiedlichen Verhalten der Mo- und W-Atome beruhen, wurde die Struktur des Polyanions der 18-Wolframdiphosphorsäure überprüft. Über die Ergebnisse dieser Strukturbestimmungen am $\text{Na}_3[\text{PMo}_9\text{O}_{31}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \sim 7$), $\text{Na}_4\text{H}_2[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \sim 20$) und $(\text{NH}_4)_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \sim 9$) wird hier berichtet. Gleichzeitig wurde die Struktur des Polyanions der 9-Molybdänphosphorsäure auch von Strandberg (1974) bestimmt. Die Ergebnisse dieser beiden Strukturbestimmungen werden u.a. in dieser Arbeit miteinander verglichen. Über den Vergleich der Polyanionen $[\text{PMo}_9\text{O}_{31}(\text{H}_2\text{O})_3]^{3-}$ und $[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ mit anderen Heteropolyanionen wurde bereits kurz berichtet (Allmann & d'Amour, 1974).

Experimentelles

$\text{Na}_3[\text{PMo}_9\text{O}_{31}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_4\text{H}_2[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ wurden aus einer wässrigen Lösung (ca. 70 ml) von ca. 0,5 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und ca. 1 g Na_2MoO_4 dargestellt ($\text{pH} \sim 3\text{--}4$). Nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur schieden sich farblose Kristalle von $\text{Na}_3[\text{PMo}_9\text{O}_{31}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mit hexagonalem bipyramidalem Habitus ab. [Strandberg (1974) berichtet von gelblichen, an der Luft instabilen Kristallen.] Unter dem Mikroskop konnte man noch eine zweite, gelbe Phase erkennen, an der jedoch keine Kristallflächen zu sehen waren; wie sich später bei der Strukturbestimmung herausstellte, handelte es sich dabei um Kristalle von $\text{Na}_4\text{H}_2[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Das Verhältnis der Ausbeute an $\text{Na}_3[\text{PMo}_9\text{O}_{31}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$: $\text{Na}_4\text{H}_2[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ war > 10 :1. Die Kristalle von $(\text{NH}_4)_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ wurden von Professor Dr J. Fuchs (Berlin) nach einer Vorschrift von Wu (1920) hergestellt. Es wurden trotz mehrmaligen Umkristallisierens zwei Phasen erhalten: triklin verzerrte, durchsichtige, farblose bis leicht grünliche, plättchenförmige Kristalle (Phase I) und durchsichtige schwach hellblau gefärbte Kristalle mit rhomboedrischem Habitus (Phase II). Zur Strukturbestimmung wurde ein Kristall der Phase I benutzt, von Phase II wurden nur die Gitterkonstanten be-

stimmt: $a=b=37,65$, $c=13,13$ Å, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$.

Auf einem Philips Vierkreisdiffraktometer PW 1100 wurden mit Mo K α -Strahlung (Graphitmonochromator) die Gitterkonstanten bestimmt und die Reflexintensitäten (ω -2 θ scan) bestimmt. Es erfolgte die übliche Lorentz-Polarisations-Korrektur, aber keine Absorptionskorrektur. In Tabelle 1 sind die Kristalldaten der drei untersuchten Substanzen zusammengestellt.

Strukturbestimmung

(1) Die Struktur von Na₃[PMO₉O₃₁(H₂O)₃] \cdot n H₂O ($n \sim 7$) wurde mit Pattersonmethoden bestimmt. Dabei wurde von der Annahme, dass es sich um ein Salz der 12-Molybdänphosphorsäure ('Kegginmolekül') handelte, ausgegangen. Symmetriebetrachtungen ergaben, dass das P-Atom auf der dreizähligen Achse liegen, d.h. das Polyanion die Eigensymmetrie 3 haben musste. Die Verfeinerung der Temperaturfaktoren der Mo-Atome ergab jedoch für ein Mo-Atom in der asymmetrischen Einheit einen ungewöhnlich grossen Wert von $B > 10$ Å², während die B -Werte der übrigen Atome zwischen 1 und 2 Å² lagen. Die Lagen der O-Atome des Polyanions wurden aus einer Differenz-Fouriersynthese bestimmt und führten unter Berücksichtigung der unterschiedlichen B -Werte der Mo-Atome (d.h. nur drei Mo-Atome pro asymmetrische Einheit) zu der Formel [PMO₉O₃₄]⁹⁻ bzw. zu der protonierten Form [PMO₉O₃₄H_x]^{x-9}. Die Elektronendichtemaxima von O(4) und O(11) waren darin etwas gestreckt, die von O(1), O(8) und O(12) sogar aufgespalten (je zwei Maxima in etwa 0,4–0,8 Å Entfernung mit folgenden Koordinaten: O(1): -0,17, 0,59, -0,40 und -0,23, 0,57, -0,40; O(8): 0,06, 0,64, -0,03 und 0,05, 0,66, -0,03; O(12): -0,03, 0,54, 0,19 und -0,07, 0,54, 0,19).

Ausserdem konnte der Differenz-Fouriersynthese die Lage des Na⁺-Ions und von drei kristallographisch verschiedenen H₂O-Molekülen entnommen werden.

Mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Mo-Atome und isotropen für alle anderen Atome konnte die Struktur bis zu einem R -Wert von 8,6% verfeinert werden. Die Atomparameter wurden bereits veröffentlicht (d'Amour & Allmann, 1974). Gleichzeitig wurde von Strandberg (1974) mit 1930 Reflexen eine genauere Strukturbestimmung durchgeführt ($R=3,7\%$). Bis auf die Lage der H₂O-Moleküle stimmen die Ergebnisse der beiden Strukturbestimmungen miteinander überein. Wegen der etwas grösseren Zelle bei Strandberg (siehe Tabelle 2) scheint es sich dort um wasserreichere Kristalle zu handeln. Nach Strandberg (1974) unterscheiden sich jedoch fast alle Kristalle etwas in ihrer Zellgrösse. Hier sollen nur die Koordinaten der Mo-Atome und des P-Atoms der beiden Strukturbestimmungen miteinander verglichen werden.

Tabelle 2. Vergleich der absoluten Mo-Koordinaten in Å der beiden Strukturbestimmungen des [PMO₉O₃₁(H₂O)₃]³⁻-Polyanions

$\bar{\sigma}(x, y, z)$ ist die über alle drei Richtungen gemittelte Standardabweichung in Å. Fixpunkt ist Z[Mo(3)]. Erster Wert: (d'Amour & Allmann, 1974); * $a=14,21$, $c=10,787$ Å; zweiter Wert: (Strandberg, 1974); $a=14,248$, $c=10,83$ Å.

	X	Y	Z	$\bar{\sigma}(x, y, z)$
Mo(1)	3,035	-0,767	-0,289	0,005
	3,042	-0,754	-0,325	0,001
Mo(2)	3,874	2,878	0,274	0,005
	3,870	2,892	0,280	0,001
Mo(3)	1,310	2,257	3,141	0,005
	1,292	2,268	3,141	0,001
P	$\frac{2}{3}a$	$\frac{1}{3}a$	0,24	
	$\frac{2}{3}a$	$\frac{1}{3}a$	0,169	

* In der Koordinatenliste von d'Amour & Allmann (1974) fehlt das Vorzeichen (-) der Z-Koordinate des P-Atoms.

(2) Die Struktur des [P₂MO₁₈O₆₂]⁶⁻-Polyanions wurde mit direkten Methoden (Programm: MULTAN, Germain, Main & Woolfson, 1971) bestimmt, wobei 499 Reflexe mit den grössten E -Werten benutzt wurden.

Tabelle 1. Kristalldaten

	Na ₃ [PMO ₉ O ₃₁ (H ₂ O) ₃] \cdot n H ₂ O	Na ₄ H ₂ [P ₂ MO ₁₈ O ₆₂] \cdot n H ₂ O	(NH ₄) ₆ [P ₂ W ₁₈ O ₆₂] \cdot n H ₂ O
Anzahl gemessener Reflexe	4315	10447	10025
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	721	5201	8854
davon unbeobachtet $F_o < F_{min}$	80	1252	972
davon $F_c > F_{min}$	47	198	460
θ_{max} (°)	21	23	23
a (Å)	14,210 (6)	23,14 (1)	20,09 (1)
b (Å)	14,210 (6)	13,55 (1)	14,70 (1)
c (Å)	10,787 (6)	23,15 (1)	12,83 (1)
α (°)	90	90	116,9 (1)
β (°)	90	100,28 (8)	98,3 (1)
γ (°)	120	90	71,5 (1)
Zellvolumen (Å ³)	1886	7135	3189
Z	2	4	2
Raumgruppe	$P6_3$	$C2/c$	$P\bar{1}$
D_x (g cm ⁻³)	2,98	2,85	4,82
R -Wert (%)	8,6	8,9	11,4
Eigensymmetrie des Polyanions	3	2	1
Kristallgrösse (mm)	0,08 × 0,05 × 0,05	0,08 × 0,07 × 0,07	0,5 × 0,08 × 0,2

Tabelle 3. Atomparameter von $\text{Na}_4\text{H}_2[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

$\bar{\sigma}(x, y, z)$ ist der über x, y, z gemittelte Absolutwert der Standardabweichung. $B(\text{Mo}) = \frac{1}{3}(B_{11} + B_{22} + B_{33})$. Z ist der Abstand von der besten Ebene durch $\text{Mo}(7)$ – $\text{Mo}(8)$ – $\text{Mo}(9)$.

	$10^4 \cdot x$	$10^4 \cdot y$	$10^4 \cdot z$	$10^3 \bar{\sigma}(x, y, z)$	$B(\text{Å}^2)$	$Z(\text{Å})$
P(1)	789	6091	2188	5 Å	–0,18 (8)	2,94
Mo(1)	1194,4	3853,5	2865,5	2	0,73	2,87
Mo(2)	273,9	3818,3	1567,1	2	0,72	3,32
Mo(3)	1419,3	6172,7	3686,8	2	0,72	3,36
Mo(4)	43,6	6149,5	749,3	2	0,73	2,85
Mo(5)	1216,0	8286,4	2917,7	2	0,76	2,89
Mo(6)	233,0	8290,9	1484,0	2	0,80	3,32
Mo(7)	1557,4	5216,6	1109,6	2	0,99	0,0
Mo(8)	1848,0	7535,8	1637,6	2	0,90	0,0
Mo(9)	2314,3	5554,2	2492,3	2	0,91	0,0
O(1)	–347	3653	1889	15	0,6 (2)	5,05
O(2)	–787	6368	1007	15	1,1 (3)	4,96
O(3)	–493	273	1630	15	0,9 (3)	5,06
O(4)	217	2875	1080	16	1,3 (3)	2,87
O(5)	830	3172	2180	15	0,9 (3)	2,84
O(6)	1480	2871	3282	15	1,1 (3)	2,74
O(7)	1945	5979	4289	15	0,9 (3)	2,93
O(8)	1580	7558	3587	14	0,6 (2)	2,89
O(9)	1409	9412	3150	16	1,3 (3)	2,75
O(10)	272	9408	1180	16	1,5 (3)	2,87
O(11)	62	7542	763	14	0,7 (3)	2,83
O(12)	–279	5974	42	16	1,4 (3)	2,71
O(13)	–27	4894	1093	15	1,1 (3)	3,41
O(14)	622	5012	2265	14	0,5 (2)	3,39
O(15)	1225	4882	2425	15	0,8 (3)	3,46
O(16)	899	6656	1773	14	0,6 (2)	3,40
O(17)	601	8531	2272	14	0,5 (2)	3,45
O(18)	324	6639	1733	14	0,5 (2)	3,41
O(19)	1079	4306	1304	15	1,0 (3)	1,26
O(20)	1814	4337	2597	14	0,5 (2)	1,21
O(21)	2045	5988	3125	15	0,8 (3)	1,33
O(22)	1735	7997	2447	15	1,1 (3)	1,21
O(23)	1120	7984	1400	15	1,1 (3)	1,30
O(24)	805	5929	736	15	0,6 (3)	1,19
O(25)	1390	6095	1941	13	0,2 (2)	1,35
O(26)	1768	4761	496	16	1,4 (3)	–1,19
O(27)	2207	4949	1680	15	0,6 (3)	–0,73
O(28)	2996	5131	2777	16	1,1 (3)	–1,14
O(29)	2476	6725	2169	15	0,9 (3)	–0,73
O(30)	2280	8449	1441	17	1,8 (3)	–1,17
O(31)	1887	6636	1064	15	1,1 (3)	–0,77
Na(1)	2283	86	–21	30	10,7 (7)	
Na(2)	4017	6934	922	40	14,9 (11)	
H ₂ O(1)	1274	2575	314	40	7,7 (8)	
H ₂ O(2)	2821	3411	381	40	9,2 (1)	
H ₂ O(3)	2671	8569	325	40	8,4 (9)	
H ₂ O(4)	3900	8640	461	30	5,9 (6)	
H ₂ O(5)	1738	307	837	40	8,0 (9)	
H ₂ O(6)	3105	5922	940	30	5,1 (6)	
H ₂ O(7)	4499	6095	1597	50	11,1 (1,3)	
H ₂ O(8)	858	1146	2039	50	11,1 (1,3)	
H ₂ O(9)	2008	2637	1550	30	5,4 (6)	
H ₂ O(10)	4017	6570	–29	50	12,8 (1,2)	

Anisotrope Temperaturfaktoren der Mo-Atome in Å^2 . Die Werte beziehen sich auf den Ausdruck

$$\exp \left[-\frac{1}{3}(h^2 a^{*2} B_{11} + \dots + 2hka^* b^* B_{12} + \dots) \right].$$

	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}	$\bar{\sigma}$
Mo(1)	0,70	0,50	0,99	0,06	–0,01	0,14	0,07
Mo(2)	0,85	0,43	0,87	0,03	0,04	–0,23	0,07
Mo(3)	0,81	0,90	0,44	–0,14	–0,08	–0,2	0,06
Mo(4)	0,99	0,80	0,41	0,10	–0,08	–0,06	0,07
Mo(5)	1,04	0,51	0,73	–0,34	0,12	–0,16	0,07
Mo(6)	1,08	0,54	0,79	0,19	0,18	0,17	0,07
Mo(7)	1,02	1,10	0,85	–0,04	0,37	0,27	0,07
Mo(8)	0,75	0,94	1,02	–0,15	0,37	0,11	0,07
Mo(9)	0,60	1,17	0,97	0,01	0,12	0,03	0,07

Tabelle 4. *Atomparameter von (NH₄)₆[P₂W₁₈O₆₂].nH₂O*

$\bar{\sigma}(x, y, z)$ ist der über x, y, z gemittelte Absolutwert der Standardabweichungen in 10^{-2} Å. $B(W) = \frac{1}{3}(B_{11} + B_{22} + B_{33})$. Z ist der Abstand von der Ebene durch W(13)–W(14)–W(15). Die Atomnumerierung wurde von Dawson (1953) übernommen.

	$10^3 \cdot x$	$10^3 \cdot y$	$10^3 \cdot z$	$\bar{\sigma}(x, y, z)$	$B(\text{Å}^2)$	$Z(\text{Å})$
W(1)	199,7	-70,4	-59,0	0,3	1,36	-6,83
W(2)	211,1	192,8	-23,1	0,3	1,52	-3,07
W(3)	322,3	46,4	514,7	0,3	1,68	-6,76
W(4)	338,0	305,5	545,7	0,3	1,47	-3,01
W(5)	73,5	77,4	184,7	0,3	1,28	-6,75
W(6)	87,7	339,4	223,9	0,3	1,54	-3,01
W(7)	436,6	-87,2	292,7	0,3	1,57	-6,82
W(8)	452,1	170,7	321,3	0,3	1,34	-3,07
W(9)	373,5	-139,6	-7,5	0,3	1,37	-6,72
W(10)	385,7	120,5	24,9	0,3	1,57	-2,99
W(11)	132,7	124,9	457,5	0,3	1,70	-6,83
W(12)	148,1	386,0	495,9	0,3	1,45	-3,09
W(13)	260,8	527,4	460,6	0,3	1,67	0
W(14)	205,5	470,9	182,9	0,3	1,79	0
W(15)	378,7	396,1	239,1	0,3	1,87	0
W(16)	227,1	-159,9	367,2	0,3	2,06	-9,83
W(17)	163,1	-210,1	95,1	0,3	1,77	-9,83
W(18)	338,6	-288,8	137,2	0,3	1,69	-9,81
P(1)	255	-16	230	2	1,35	-6,91
P(2)	270	261	266	2	0,85	-2,92
O(1)	182	70	276	4	1,8 (7)	-6,44
O(2)	313	13	321	4	1,3 (7)	-6,45
O(3)	272	-29	107	4	1,0 (6)	-6,41
O(4)	249	-120	215	4	0,7 (6)	-8,42
O(5)	448	49	328	5	2,3 (8)	-4,91
O(6)	344	172	535	5	2,3 (8)	-4,86
O(7)	126	260	467	5	2,4 (8)	-4,94
O(8)	71	217	227	5	2,8 (9)	-4,91
O(9)	217	52	-65	5	2,3 (8)	-4,91
O(10)	372	-17	-16	5	1,8 (7)	-4,91
O(11)	125	30	47	4	1,3 (6)	-6,40
O(12)	222	129	515	5	2,4 (8)	-6,38
O(13)	418	-103	133	6	3,7 (9)	-6,47
O(14)	191	-178	-17	5	2,1 (8)	-8,63
O(15)	107	-66	157	4	1,1 (6)	-8,46
O(16)	163	-15	415	6	2,7 (9)	-8,47
O(17)	291	-88	451	5	1,6 (7)	-8,66
O(18)	352	-251	25	5	1,8 (7)	-8,63
O(19)	399	-210	232	5	2,1 (8)	-8,60
O(20)	292	-149	-115	5	1,6 (7)	-7,02
O(21)	413	-40	446	5	1,7 (7)	-7,02
O(22)	59	113	355	6	3,9 (10)	-7,13
O(23)	168	-214	257	5	2,5 (8)	-0,38
O(24)	259	-316	66	4	1,5 (7)	-0,38
O(25)	298	-280	272	4	1,6 (7)	-0,39
O(26)	441	-229	-108	5	2,0 (8)	-7,07
O(27)	160	-109	-194	5	1,8 (7)	-7,08
O(28)	-10	75	129	5	2,0 (8)	-7,15
O(29)	84	167	581	5	1,9 (8)	-7,15
O(30)	339	56	649	5	2,1 (7)	-7,09
O(31)	524	-160	312	6	4,8 (11)	-7,24
O(32)	390	-425	79	6	3,7 (11)	-0,46
O(33)	111	-277	18	5	2,0 (8)	-0,43
O(34)	208	-201	468	5	3,3 (9)	-0,44
O(-1)	195	280	303	4	0,9 (6)	-3,36
O(-2)	325	220	347	4	1,0 (6)	-3,44
O(-3)	280	182	138	3	0,5 (5)	-3,42
O(-4)	275	372	280	4	0,8 (6)	-1,32
O(-11)	135	239	79	4	1,3 (7)	-3,45
O(-12)	237	327	552	4	1,5 (7)	-3,47
O(-13)	433	115	163	5	1,9 (8)	-3,33
O(-14)	217	340	54	5	3,2 (9)	-1,24
O(-15)	130	442	226	4	1,9 (7)	-1,21
O(-16)	185	490	487	5	2,1 (7)	-1,27
O(-17)	318	431	523	4	1,6 (7)	-1,23
O(-18)	381	269	100	5	2,2 (8)	-1,19
O(-19)	427	307	311	4	1,4 (6)	-1,25
O(-20)	306	149	-72	4	0,9 (6)	-2,76

Tabelle 4 (Fort.)

O(-21)	430	254	484	4	1,3 (6)	-2,77
O(-22)	75	415	391	5	1,6 (7)	-2,78
O(-23)	205	567	343	4	1,8 (7)	-0,69
O(-24)	298	466	171	4	0,9 (6)	-0,69
O(-25)	345	507	387	4	1,5 (7)	0,71
O(-26)	452	84	-69	5	2,5 (8)	-2,59
O(-27)	172	202	-141	5	2,6 (9)	-2,71
O(-28)	6	386	169	5	2,8 (8)	-2,74
O(-29)	104	472	627	5	1,8 (7)	-2,76
O(-30)	354	361	693	5	1,9 (8)	-2,75
O(-31)	542	162	334	5	2,8 (9)	-2,60
O(-32)	444	434	219	5	3,2 (9)	1,16
O(-33)	160	556	123	5	2,6 (9)	1,18
O(-34)	255	642	568	6	4,5 (11)	1,12
N(1)	847	5	325	10	5,1 (18)	
N(2)	231	466	890	10	5,8 (18)	
N(3)	540	646	48	7	3,4 (12)	
N(4)	888	311	254	7	3,7 (12)	
N(5)	407	692	439	10	6,2 (20)	
N(6)	65	724	359	13	9,9 (25)	
H ₂ O(1)	345	278	848	7	6 (1)	
H ₂ O(2)	607	427	267	12	13 (3)	
H ₂ O(3)	309	878	685	12	12 (3)	
H ₂ O(4)	738	391	199	11	10 (2)	
H ₂ O(5)	491	400	750	12	12 (3)	
H ₂ O(6)	35	649	535	9	7 (2)	
H ₂ O(7)	42	117	872	7	5 (1)	
H ₂ O(8)	92	409	811	12	14 (3)	
H ₂ O(9)	2	657	109	12	13 (3)	

Anisotrope Temperaturfaktoren der W-Atome in Å². Die Werte beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-\frac{1}{4}(h^2a^2B_{11} + \dots + 2hka^*b^*B_{12} + \dots)]$.

	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}	$\bar{\sigma}$
W(1)	1,17	1,22	1,70	-0,40	0,91	0,55	0,09
W(2)	1,17	1,45	1,93	-0,36	0,77	0,90	0,09
W(3)	1,89	1,34	1,83	-0,15	0,89	0,83	0,09
W(4)	1,37	1,29	1,75	-0,35	0,72	0,61	0,09
W(5)	0,84	1,25	2,51	-0,21	1,25	0,62	0,09
W(6)	0,81	1,30	2,50	0,01	0,95	0,91	0,09
W(7)	1,11	1,35	2,25	0,12	0,78	0,79	0,10
W(8)	0,77	1,62	2,32	-0,27	0,78	0,87	0,09
W(9)	1,10	1,21	1,80	0,01	1,26	0,56	0,09
W(10)	0,98	1,65	2,06	-0,32	1,19	0,82	0,09
W(11)	1,69	1,30	2,11	-0,12	1,65	0,62	0,10
W(12)	1,20	1,02	2,13	-0,05	1,34	0,37	0,09
W(13)	1,82	0,88	2,32	-0,44	0,86	0,61	0,09
W(14)	1,59	1,15	2,62	-0,44	0,52	1,12	0,09
W(15)	1,43	1,45	2,72	-0,70	0,97	0,93	0,10
W(16)	2,73	1,20	2,27	-0,49	1,33	0,90	0,10
W(17)	1,75	1,10	2,46	-0,57	1,08	0,71	0,10
W(18)	1,79	0,98	2,29	0,06	1,14	0,79	0,10

Für vier von 32 Vorzeichensets mit dem höchsten Wert für 'the combined figure of merit' wurde eine *E*-Fouriersynthese gerechnet. Die *E*-Fouriersynthese mit dem zweitbesten 'combined figure of merit' ergab eindeutig die Lagen der neun symmetrieunabhängigen Mo-Atome in der Zelle. Dabei stellte sich heraus, dass zwei $[\text{PMo}_9\text{O}_{28}\text{O}_{6/2}]^{3-}$ -Hälften über eine zweizählige Achse zu dem Dimeren $[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ verknüpft waren. Die Lagen aller restlichen Atome wurden aus Differenz-Fouriersynthesen bestimmt. Von 12 Elektronendichtemaxima, die nicht O-Atomen des Polyanions entsprachen, wurden zwei auf Grund kurzer Abstände zu O-Atomen des Polyanions als Na⁺-Ionen gedeutet. Die Struktur konnte mit anisotropen

Temperaturfaktoren für die Mo-Atome und isotropen für alle anderen bis zu einem *R*-Wert von 8,9% verfeinert werden. Wegen der fehlenden Absorptionskorrektur wurden in den abschliessenden Rechnungen alle F_o -Werte mit $\exp[10^{-4}(-3,28h^2 + 36,16k^2 + 4,76l^2 - 0,57kl + 8,16hl - 0,40hk)]$ multipliziert. Die verwendeten Konstanten entsprechen den Abweichungen der gemittelten β_{ik} -Werte der Mo-Atome von der Kugelsymmetrie von Anwendung dieser Korrektur. Die Atomparameter sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

(3) Der Vergleich der Zelldimension von $\text{K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (Dawson, 1953) mit $(\text{NH}_4)_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ zeigt, dass beide Strukturen

die gleiche Zelle haben. Da Dawson (1953) jedoch keine reduzierte Zelle verwendet hatte, wurde hier folgenden Achsentransformation

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_N = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_K$$

bzw. Koordinatentransformation

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_N = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & \bar{1} \\ 1 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_K.$$

N: (NH₄)₆[P₂W₁₈O₆₂].nH₂O;

K: K₆[P₂W₁₈O₆₂].14H₂O (Dawson, 1953) vorgenommen.

Die auf diese Weise transformierten Koordinaten der Atome des Polyanions wurden als Startparameter benutzt. Mit anisotropen Temperaturfaktoren für die W-Atome und isotropen für die O-Atome konnte die Struktur des Polyanions bis zu einem R-Wert von 12,8% verfeinert werden. Aus einer anschließenden Differenz-Fouriersynthese wurden die Lagen der sechs NH₄-Ionen und von neun möglichen Kristallwassermolekülen entnommen. Die Berücksichtigung dieser Kationen- und Kristallwasserlagen ergab in den abschliessenden Verfeinerungsrechnungen einen R-Wert von 11,4%. Die Atomparameter sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Bei den Verfeinerungsrechnungen aller drei Strukturen hatten die beobachteten Reflexe das Gewicht $w=1$, von den unbeobachteten wurden nur die mit $F_c > F_{\min}$ berücksichtigt. Ausser den Lagen der Poly-

Tabelle 5(a). Vergleich der (gemittelten) Z-Parameter (Å) der Polyanionen [PMO₉O₃₁(H₂O)₃]³⁻, [P₂Mo₁₈O₆₂]⁶⁻, [PMO₁₂O₄₀]³⁻, [PW₁₂O₄₀]³⁻ und [P₂W₁₈O₆₂]⁶⁻ bezogen auf die (bzw. eine) (pseudo-) dreizählige Achse

Fixpunkt ist Z[M(3)] = 5,02 Å. Mit diesem Fixpunkt liegt im [P₂W₁₈O₆₂]⁶⁻-Polyanion die Pseudo-Spiegelebene in Z = +0,11 Å. Atombezeichnung wie im [PMO₉O₃₁(H₂O)₃]³⁻-Polyanion. {[PMO₁₂O₄₀]³⁻: unveröffentlichte Werte d'Amour & Allmann (1975).}

	[PMO ₉ O ₃₁ (H ₂ O) ₃] ³⁻		[P ₂ Mo ₁₈ O ₆₂] ⁶⁻		[PMO ₁₂ O ₄₀] ³⁻		[PW ₁₂ O ₄₀] ³⁻		[P ₂ W ₁₈ O ₆₂] ⁶⁻		
	d'Amour & Allmann (1974)	Strandberg (1974)	Z	ΔZ	Z	ΔZ	Z	ΔZ	Allmann & d'Amour (1975)	Z	ΔZ
M(3)	5,02	5,02	5,02		5,02		5,02		5,02	5,02	
M(2)	2,15	2,17	2,15		2,09		2,00		2,00	2,02	
M(1)	1,62 > 0,53	1,56 > 0,61	1,69	> 0,46	1,92	> 0,17			1,94	> 0,08	
P	2,12	2,05	2,08		2,06		2,06		2,06	2,11	
O(1)	6,28	6,20	6,19		6,18		6,20		6,20	6,18	
O(2)	5,78	5,78	5,76		5,72		5,69		5,69	5,73	
O(3)	3,70	3,71	3,69		3,76		3,77		3,77	3,77	
O(4)	3,87 > 0,17	3,86 > 0,15	3,82	> 0,13	3,79	> 0,03			3,80	> 0,03	
O(5)	3,61	3,61	3,67		3,60		3,59		3,66	3,66	
O(6)	1,94 > 0,41	2,00 > 0,37	2,13	> 0,16	2,11		2,18		2,32	> 0,02	
O(8)	2,35	2,37	2,29		2,25	> 0,14			2,34	> 0,02	
O(7)	1,92	2,08	2,17		2,27		2,29		2,25	2,25	
O(9)	1,65	1,56	1,58		1,66		1,66		1,61	1,61	
O(10)	1,63	1,57	1,62		1,55		1,55		1,62	1,62	
O(11)	0,00	-0,14	-0,05	> 0,09	0,11	> 0,04			0,12	> 0,02	
O(12)	-0,01 > 0,01	-0,03 > 0,11	0,04		0,15		0,13		0,10	> 0,02	

Tabelle 5(b). Vergleich der gemittelten M-M-Abstände (in Å) < 4,0 Å in den Polyanionen

A ₁	[PMO ₉ O ₃₁ (H ₂ O) ₃] ³⁻	(d'Amour & Allmann, 1974)	σ(Mo-Mo) = 0,007 Å
A ₂		(Strandberg, 1974)	σ(Mo-Mo) = 0,002
B	[P ₂ Mo ₁₈ O ₆₂] ⁶⁻		σ(Mo-Mo) = 0,003
C	[P ₂ W ₁₈ O ₆₂] ⁶⁻		σ(W-W) = 0,004
D	[PW ₁₂ O ₄₀] ³⁻	(Allmann & d'Amour, 1975)	σ(W-W) = 0,006
E	[PMO ₁₂ O ₄₀] ³⁻	(d'Amour & Allmann, unveröffentlicht, 1975)	σ(Mo-Mo) = 0,003

d₁ = über Pseudospiegelebene 3/m eckenverknüpfte MO₆-Oktaeder

d₂ = eckenverknüpfte MO₆-Oktaeder des M-Dreiecks/M-Sechsecks

d₃ = eckenverknüpfte MO₆-Oktaeder innerhalb des M-Sechsecks

d₄ = kantenverknüpfte MO₆-Oktaeder innerhalb des M-Dreiecks

d₅ = kantenverknüpfte MO₆-Oktaeder innerhalb des M-Sechsecks

	A ₁	A ₂	B	C	D	E
d ₁	—	—	3,848	3,751	—	—
d ₂	3,695	3,690	3,677 (3 ×)	3,711 (6 ×)		
	3,906	3,933	3,829 (3 ×)			
d ₃	3,700	3,703	3,668	3,676	} 3,681	} 3,699
d ₄	3,402	3,411	3,393	3,381		
d ₅	3,353	3,364	3,357	3,361	} 3,406	} 3,406

anionatome können nur noch die Lagen der Na^+ -Ionen als gesichert angesehen werden, da die Zuordnung der Elektronendichtemaxima in der Differenz-

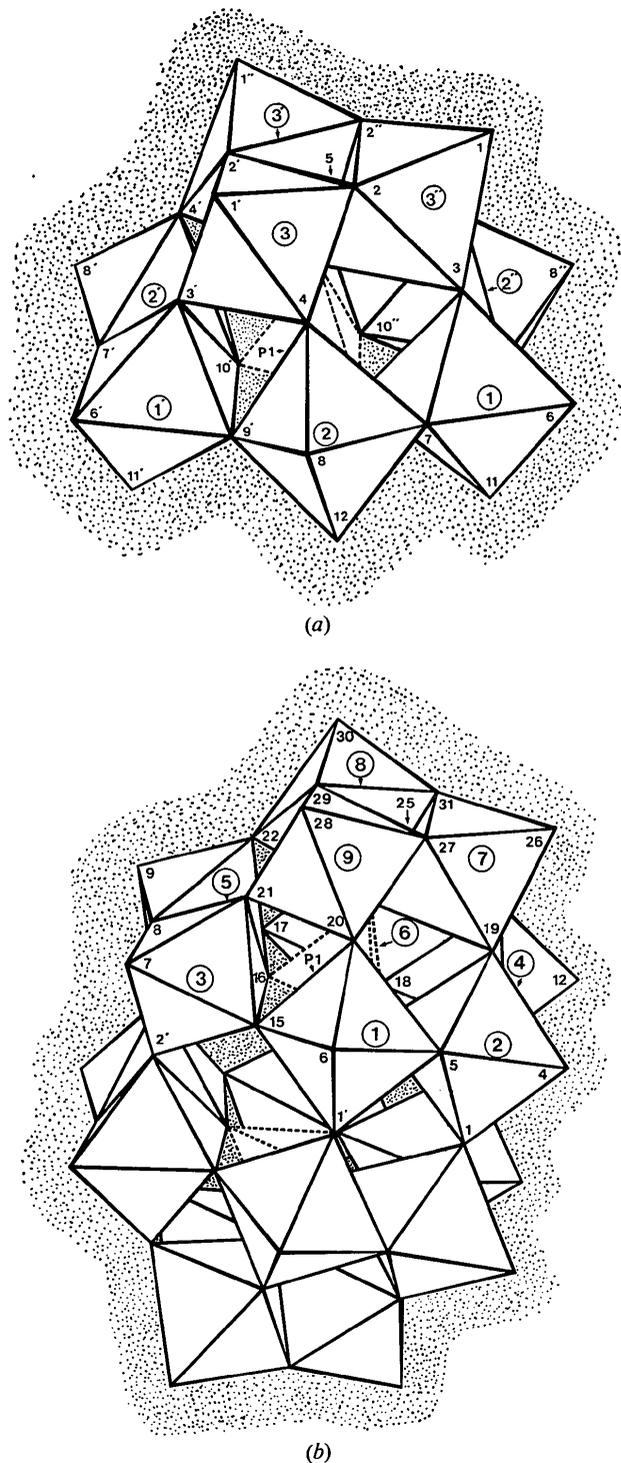


Fig. 1. (a) $[\text{PMo}_9\text{O}_{31}(\text{H}_2\text{O})_3]^{3-}$. (b) $[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$. Die Zahlen in den Kreisen sind die Nummern der M-Atome (M = Mo, W), die anderen Zahlen sind die Nummern der O-Atome.

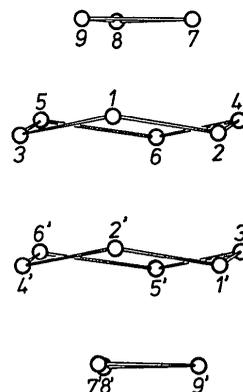


Fig. 2. Lage der Mo-Dreiecke und gewellten Mo-Sechsecke im $[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ -Polyanion. Die Lagen der Mo-Atome, besonders die Wellung des Mo-Sechsecks ist im $[\text{PMo}_9\text{O}_{31}(\text{H}_2\text{O})_3]^{3-}$ -Polyanion analog. Die Zahlen an den Kreisen sind die Nummern der Mo-Atome des $[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ -Polyanions.

Fouriersynthese von $(\text{NH}_4)_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ zu den NH_4^+ -Ionen nicht eindeutig ist, d.h. dass die Lagen einiger NH_4^+ -Ionen mit denen von Kristallwassermolekülen vertauscht werden können. Die Strukturbestimmung von $\text{Na}_3[\text{PMo}_9\text{O}_{31}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ wurde mit den Programmen des X-RAY-systems 70 (full-matrix L.Q.), die von $\text{Na}_4\text{H}_2[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ wurden soweit nicht anders angegeben mit den Programmen des 'NRC Crystallographic Programms for the IBM/360 System' (block-diagonal L.Q.) durchgeführt. Die Atomfaktoren sind von Hanson, Herman, Lea & Skillmann (1964). Die anomale Dispersion der Mo- bzw. der W-Formfaktoren wurde nicht berücksichtigt.*

Diskussion

Die Struktur der Polyanionen $[\text{PMo}_9\text{O}_{31}(\text{H}_2\text{O})_3]^{3-}$ und $[\text{P}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ kann man von der des Kegginmoleküls $[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ (Eigensymmetrie $43m$, M = W bzw. 23, M = Mo; unveröffentlichte Ergebnisse von d'Amour & Allmann, siehe Tabelle 5) ableiten. Entfernt man vom 'Kegginmolekül' drei über eine dreizählige Achse eckenverknüpfte Oktaeder, so erhält man ein $[\text{PMo}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ -Polyanion (von der maximal möglichen Eigensymmetrie $3m$ wird aber nur 3 verwirklicht). Dieses kann man über eine Pseudospiegelebene wie im $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ -Polyanion (Pseudosymmetrie $\bar{6}m2$), oder über eine zweizählige Achse wie im $[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ -Polyanion (Pseudosymmetrie 32) zu einem Doppelkomplex verknüpfen. Der Aufbau dieser Polyanionen ist in Fig. 1(a), (b) dargestellt.

* Die Listen der Strukturformfaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31262: 21 pp., 1 microfiche) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Tabelle 6. M–O- und W–O-Abstände (Å)

(a) Na₃[PMo₉O₃₁(H₂O)₃].nH₂O, Mo–O-Abstände in Å. Erster Wert: d'Amour & Allmann (1974): $\sigma=0,04$ Å. Zweiter Wert: Strandberg (1974): $\sigma=0,009$ Å.

Mo(1)–O(11)*	1,63	1,70	Mo(2)–O(8)*	1,62	1,70	Mo(3)–O(1')	1,74	1,71
–O(6)*	1,69	1,71	–O(9')	1,79	1,83	–O(3')	1,81	1,78
–O(7)	1,89	1,94	–O(4)	1,84	1,81	–O(2')	1,82	1,83
–O(9)	1,99	1,97	–O(7)	1,85	1,89	–O(4)	2,06	2,08
–O(3)	2,20	2,26	–O(12)H ₂ *	2,17	2,21	–O(2)	2,07	2,08
–O(10)†	2,34	2,31	–O(10)†	2,38	2,38	–O(5)†	2,42	2,42

* O-Atom nur an ein Mo-Atom gebunden (terminales O-Atom).

† O-Atom an zwei bzw. drei Mo- und ein P-Atom gebunden. Alle übrigen O-Atome sind an zwei Mo-Atome gebunden.

(b) Na₄H₂[P₂Mo₁₈O₆₂].nH₂O, Mo–O-Abstände in Å; durch die pseudodreizählige Achse gleichwertige Abstände stehen nebeneinander. Das erste O-Atom (terminal) ist nur an ein Mo-Atom, das letzte an drei bzw. zwei Mo-Atome und ein P-Atom gebunden. Die O-Atome, die die beiden PMo₉O₂₈-Hälften miteinander verbinden, sind mit einem * gekennzeichnet.

Mo(1)–O(6)	1,71	Mo(5)–O(9)	1,65	Mo(4)–O(12)	1,69
–O(20)	1,79	–O(22)	1,80	–O(24)	1,79
–O(15)	1,89	–O(17)	1,90	–O(13)	1,90
–O(5)	1,90	–O(8)	1,90	–O(11)	1,90
–O(1')*	2,15	–O(3')*	2,13	–O(2)*	2,13
–O(14)	2,35	–O(16)	2,33	–O(18)	2,35
Mo(2)–O(4)	1,69	Mo(3)–O(7)	1,70	Mo(6)–O(10)	1,68
–O(1)*	1,75	–O(2)*	1,76	–O(3)*	1,77
–O(13)	1,88	–O(15)	1,88	–O(17)	1,90
–O(5)	1,95	–O(8)	1,94	–O(11)	1,93
–O(19)	2,16	–O(21)	2,13	–O(23)	2,14
–O(14)	2,33	–O(16)	2,33	–O(18)	2,31
Mo(7)–O(26)	1,70	Mo(8)–O(30)	1,70	Mo(9)–O(28)	1,70
–O(19)	1,77	–O(23)	1,78	–O(21)	1,79
–O(27)	1,85	–O(31)	1,82	–O(29)	1,82
–O(24)	2,04	–O(22)	2,04	–O(20)	2,05
–O(31)	2,08	–O(29)	2,05	–O(27)	2,02
–O(25)	2,35	–O(25)	2,39	–O(25)	2,40

(c) (NH₄)₆[P₂W₁₈O₆₂].nH₂O, W–O-Abstände in Å. Die ersten 12 bzw. die letzten sechs WO₆-Oktaeder sind auf Grund der Pseudosymmetrie 6m2 gleichwertig. Entsprechende Abstände stehen nebeneinander. $\sigma(W-O)=0,04$ Å. Das jeweils erste O-Atom ist endständig, das letzte ist gleichzeitig an P und zwei oder drei W gebunden. Die O-Atome, die die beiden PW₉O₂₈O_{6/2}-Hälften miteinander verbinden, sind mit * gekennzeichnet.

W(1)–O(27)	1,73	W(2)–O(–27)	1,64	W(3)–O(30)	1,65	W(4)–O(–30)	1,71
–O(20)	1,89	–O(–20)	1,91	–O(21)	1,91	–O(–21)	1,89
–O(11)	1,91	–O(–11)	1,90	–O(6)*	1,93	–O(6)*	1,87
–O(14)	1,94	–O(–14)	1,96	–O(12)	1,99	–O(–12)	1,97
–O(9)*	1,97	–O(9)*	1,86	–O(17)	2,04	–O(–17)	1,91
–O(3)	2,34	–O(–3)	2,35	–O(2)	2,30	–O(–2)	2,30
W(5)–O(28)	1,74	W(6)–O(–28)	1,75	W(7)–O(31)	1,79	W(8)–O(–31)	1,75
–O(22)	2,05	–O(–22)	1,93	–O(21)	1,84	–O(–21)	1,91
–O(8)*	1,86	–O(8)*	1,95	–O(13)	1,95	–O(–13)	1,84
–O(11)	1,91	–O(–11)	1,92	–O(19)	1,97	–O(–19)	1,97
–O(15)	1,87	–O(–15)	1,93	–O(5)*	1,92	–O(5)*	1,86
–O(1)	2,32	–O(–1)	2,33	–O(2)	2,43	–O(–2)	1,45
W(9)–O(26)	1,74	W(10)–O(–26)	1,71	W(11)–O(29)	1,74	W(12)–O(–29)	1,73
–O(20)	1,98	–O(–20)	1,94	–O(22)	1,83	–O(–22)	1,93
–O(10)*	1,84	–O(10)*	1,95	–O(12)	1,85	–O(–12)	1,92
–O(13)	1,82	–O(–13)	1,91	–O(16)	1,79	–O(–16)	1,95
–O(18)	2,04	–O(–18)	1,92	–O(7)*	1,90	–O(7)*	1,90
–O(3)	2,36	–O(–3)	2,42	–O(1)	2,35	–O(–1)	2,38
W(13)–O(–34)	1,60	W(14)–O(–33)	1,72	W(15)–O(–32)	1,67	W(16)–O(34)	1,79
–O(–16)	1,90	–O(–14)	1,86	–O(–19)	1,88	–O(16)	1,97
–O(–17)	1,92	–O(–15)	1,92	–O(–18)	1,90	–O(17)	1,83
–O(–25)	1,92	–O(–23)	1,89	–O(–24)	1,95	–O(25)	1,90
–O(–23)	1,94	–O(–24)	1,86	–O(–25)	1,90	–O(23)	1,80
–O(–4)	2,37	–O(–4)	2,34	–O(–4)	2,39	–O(4)	2,41
		W(17)–O(33)	1,59	W(18)–O(32)	1,78		
		–O(14)	1,91	–O(19)	1,86		
		–O(15)	1,92	–O(18)	1,84		
		–O(23)	2,04	–O(24)	1,78		
		–O(24)	2,02	–O(25)	1,95		
		–O(4)	2,44	–O(4)	2,41		

Tabelle 6 (Fort.)

(d) O-M-O-Bindungswinkel ($^{\circ}$) und O-O-Abstände (Å) innerhalb der MO_6 -Oktaeder. Gemeinsame Oktaederkanten sind mit *, 'Oktaederdurchmesser' sind mit † gekennzeichnet. Für die $[P_2M_{18}O_{62}]^{6-}$ -Polyanion wurden die auf Grund der Pseudosymmetrie 32 gleichwertigen Abstände bzw. Winkel gemittelt und die Bezeichnung vom $[PMO_9O_{31}(H_2O)_3]^{3-}$ -Polyanion übernommen. Im $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ -Polyanion sind auch noch die Oktaeder um W(1) und W(2) pseudosymmetriergleich und in dieser Tabelle entsprechend gegenübergestellt.

$[PMO_9O_{31}(H_2O)_3]^{3-}$; $\sigma(O-O) = 0,06 \text{ \AA}$; $\sigma(O-Mo-O) = 1,2^{\circ}$

Mo(1)	O(11)	O(6)	O(7)	O(9)	O(3)	O(10)	Mo(2)	O(12)	O(8)	O(7)	O(9')	O(4)	O(10)	Mo(3)	O(1')	O(3')	O(2')	O(4)	O(2)	O(5)
O(11)	O(11)	O(6)	O(7)	O(9)	O(3)	O(10)	Mo(2)	O(12)	O(8)	O(7)	O(9')	O(4)	O(10)	Mo(3)	O(1')	O(3')	O(2')	O(4)	O(2)	O(5)
O(6)	2,50	2,66	2,79	2,81	3,52†	2,83	3,82†	2,96	4,01†	2,49*	2,77	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79
O(9)	2,79	2,81	3,52†	2,61	2,77	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79
O(3)	3,82†	2,83	2,68	2,61	2,77	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79
O(10)	2,96	4,01†	2,49*	2,77	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79

$[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$; $\sigma(O-O) = 0,02 \text{ \AA}$; $\sigma(O-Mo-O) = 0,4^{\circ}$

Mo(1)	O(11)	O(6)	O(7)	O(9)	O(3)	O(10)	Mo(2)	O(12)	O(8)	O(7)	O(9')	O(4)	O(10)	Mo(3)	O(1')	O(3')	O(2')	O(4)	O(2)	O(5)
O(11)	O(11)	O(6)	O(7)	O(9)	O(3)	O(10)	Mo(2)	O(12)	O(8)	O(7)	O(9')	O(4)	O(10)	Mo(3)	O(1')	O(3')	O(2')	O(4)	O(2)	O(5)
O(6)	2,69	2,72	2,72	2,72	2,72	2,72	2,72	2,72	2,72	2,72	2,72	2,72	2,72	2,72	2,72	2,72	2,72	2,72	2,72	2,72
O(9)	2,71	2,79	3,73†	2,63	2,87	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79
O(3)	3,87†	2,75	2,69	2,63	2,87	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79
O(10)	2,91	3,98†	2,55*	2,87	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79

$[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$; $\sigma(O-O) = 0,07 \text{ \AA}$; $\sigma(O-W-O) = 1,5^{\circ}$

W(1)	O(11)	O(6)	O(7)	O(9)	O(3)	O(10)	W(2)	O(12)	O(8)	O(7)	O(9')	O(4)	O(10)	W(3)	O(1')	O(3')	O(2')	O(4)	O(2)	O(5)
O(11)	O(11)	O(6)	O(7)	O(9)	O(3)	O(10)	W(2)	O(12)	O(8)	O(7)	O(9')	O(4)	O(10)	W(3)	O(1')	O(3')	O(2')	O(4)	O(2)	O(5)
O(6)	2,76	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79
O(9)	2,68	2,89	3,77†	2,66	2,87	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79
O(3)	3,76†	2,72	2,72	2,66	2,87	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79
O(10)	2,83	4,06†	2,58*	2,88	2,85	2,85	2,85	2,85	2,85	2,85	2,85	2,85	2,85	2,85	2,85	2,85	2,85	2,85	2,85	2,85

Bei einer Mittelwertbildung entsprechend der Pseudosymmetrie 32 wurde in den $[P_2M_{18}O_{62}]^{6-}$ -Polyanion zwischen folgenden M-Atomen gemittelt. Die Nummern der pseudosymmetriergleichen O-Atome in den verschiedenen Polyanion ist Fig. 3 zu entnehmen.

$[PMO_9O_{31}(H_2O)_3]^{3-}$	$[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$	$[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$
1	2, 3, 6	2, 3, 5, 8, 9, 12
2	1, 4, 5	1, 4, 6, 7, 10, 11
3	7, 8, 9	13, 14, 15, 16, 17, 18

Das Merkwürdige bei dem Vergleich der Polyanionstrukturen von [PMo₉O₃₁(H₂O)₃]³⁻ und [P₂M₁₈O₆₂]⁶⁻ (M=W, Mo) ist der grosse Unterschied in der Wellung der M₆-Sechsecke (siehe Fig. 2 und Tabelle 5). Für M=Mo beträgt ΔZ [Z=absolute Koordinate in Richtung der (pseudo)-dreizähligen Achse] ungefähr 0,5 Å, während für M=W die Wellung auf ΔZ=0,08 Å reduziert ist. Bei der Bildung des [P₂Mo₁₈O₆₂]⁶⁻-Polyanions, die wahrscheinlich durch Zusammenlagerung zweier [PMo₉O₃₁(H₂O)₃]³⁻-Polyanionen unter Austritt

von sechs H₂O-Molekülen erfolgt, bleibt die Wellung der Mo-Sechsecke erhalten. Ähnliche Verhältnisse liegen auch im 'Kegginmolekül' [PM₁₂O₄₀]³⁻ vor. Während im kubischen (H₅O₂)₃[PW₁₂O₄₀] (Noe-Spirlet, Busing, Brown & Levy, 1974) die Eigensymmetrie auch im triklinen NaH₂[PW₁₂O₄₀].nH₂O (n~12-14) (Allmann & d'Amour, 1975) noch gut erfüllt ist, erniedrigt sich diese im isomeren H₃[PMo₁₂O₄₀].nH₂O (n~12-14) (d'Amour & Allmann, noch unveröffentlicht) auf 23

Tabelle 7. M-O-M-Winkel (°) für Brücken-O-Atome

* O an zwei Mo gebunden (kantenverknüpfte Oktaeder); † O an 2(3) Mo und ein P gebunden; ohne Bezeichnung: eckenverknüpfende O-Atome. Für die beiden [P₂Mo₁₈O₆₂]⁶⁻-Polyanionen wurde entsprechend der Pseudosymmetrie 32 gemittelt. In den [P₂W₁₈O₆₂]⁶⁻-Polyanionen verknüpfen die O_B-Atome die beiden [PMo₉O₂₈O_{6/2}]-Hälften miteinander. Die Bezeichnung der Atome ist wie in Fig. 3.

	[PMo ₉ O ₃₁ (H ₂ O) ₃] ³⁻	[P ₂ Mo ₁₈ O ₆₂] ⁶⁻	[P ₂ W ₁₈ O ₆₂] ⁶⁻
Mo(3)-O(2)-Mo(3')*	122	122	124
Mo(1)-O(7)-Mo(2)*	127	122	123
Mo(3)-O(5)-Mo(3')†	89	91	90
Mo(1)-O(10)-Mo(2)†	90	92	91
Mo(3)-O(3)-Mo(1)	154	155	151
Mo(3)-O(4)-Mo(2)	143	147	152
Mo(1)-O(9)-Mo(2)	156	152	150
Mo(1)-O _B -Mo(2')	—	162	162
Mo(3)-O(5)-P	126	125	125
Mo(1)-O(10)-P	132	130	127
Mo(2)-O(10)-P	126	127	126

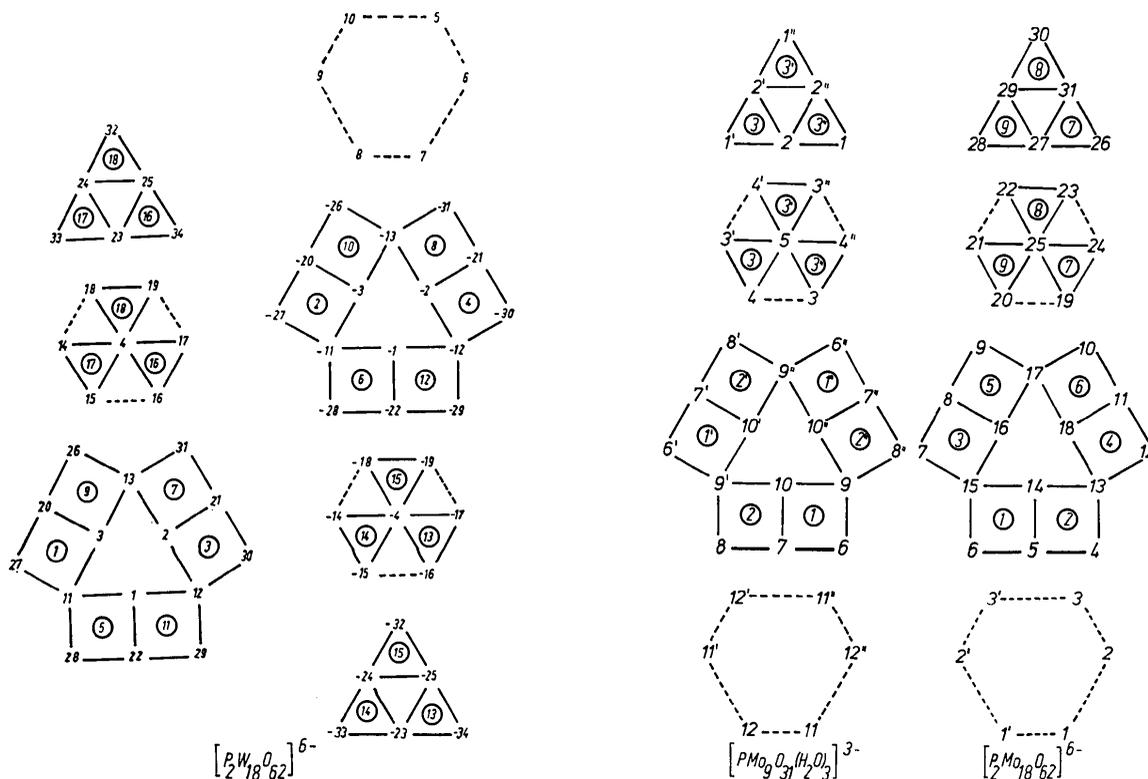


Fig. 3. Numerierung der Atome in den drei Polyanionen [P₂W₁₈O₆₂]⁶⁻, [P₂Mo₁₈O₆₂]⁶⁻ und [PMo₉O₃₁(H₂O)₃]³⁻. Die W- bzw. Mo-Atome sind durch Kreise gekennzeichnet. Es sind fortlaufend von oben nach unten die Schichten der O-Atome, die etwa senkrecht zur (pseudo)-dreizähligen Achse liegen, gezeichnet. Ausgezogene Linien sind Oktaederkanten, andere O-O-Kontakte sind gestrichelt gezeichnet.

(vgl. Tabelle 5). Der Grund für das im $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ -Polyanion kaum gewellte W-Sechseck kann nicht durch den Unterschied der Ionenradien (Mo^{6+} : 0,60 Å, W^{6+} : 0,60 Å; Shannon & Prewitt, 1969, 1970) erklärt werden. Vielmehr wird wohl die grössere Ausdehnung der 5*d*-Orbitale bei W^{6+} zu einer stärkeren Harmonisierung der W-O-Einfachbindungen (~1,92 Å) führen und die schwächere Kompressibilität der inneren Elektronen bei W^{6+} eine ausgeprägte Asymmetrie dieser Bindungen verhindern. In den schwächeren Bindungen (O an drei und mehr Atome, gebunden $d \sim 2,3-2,4$ Å) zeigen W^{6+} und Mo^{6+} kaum Unterschiede, ebenso wie in den Bindungen von ~1,70 Å Länge, die einen erheblichen Doppelbindungsanteil haben.

Vermutlich existiert aus diesen Gründen auch ein $[PW_9O_{31}(H_2O)_3]^{3-}$ -Polyanion nicht. Die Wellung des Mo-Sechsecks in den Polyanionen $[PMo_9O_{31}(H_2O)_3]^{3-}$ und $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$ vollziehen jedoch nur die Mo-Atome (siehe Fig. 2) und etwas die daran gebundenen terminalen O-Atome und nicht die übrigen O-Atome, so dass diese Wellung in Fig. 1(a), (b) nicht sichtbar wird (siehe auch Tabelle 5). Durch die verschiedenen Z-Werte der Mo-Atome in den Mo-Sechsecken gibt es sowohl unterschiedliche Mo-Mo-Abstände zwischen den über gemeinsame Oktaederecken verknüpften Mo-Atomen des Sechsecks und des Dreiecks [3,68 und 3,83 Å, siehe Tabelle 5(b)] als auch unterschiedliche Mo- $O_{\text{Brücke}}$ -Abstände (1,79 und 2,14 Å). So haben auch die im $[PMo_9O_{31}(H_2O)_3]^{3-}$ Polyanion endständigen O-Atome [O(11) und O(12)], die im $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$ -Polyanion die beiden Hälften miteinander verknüpfen [O(1)-O(3)], sehr unterschiedliche Abstände zu den entsprechenden Mo-Atomen (1,63 und 2,17 Å); Strandberg (1974) gibt sogar einen etwas längeren Abstand Mo(2)-O(12) von 2,21 Å an. Aus diesem langen Abstand wurde geschlossen, dass O(12) zweifach protoniert sein muss (H_2O -Molekül). Die M-M-Abstände < 4,0 Å in den Polyanionen $[PMo_9O_{31}(H_2O)_3]^{3-}$, $[P_2M_{18}O_{62}]^{6-}$ und dem 'Kegginmolekül' $[PM_{12}O_{40}]^{3-}$ (Allmann & d'Amour, 1975, bzw. d'Amour & Allmann, noch unveröffentlicht) lassen sich in verschiedene Typen einteilen [siehe Tabelle 5(b)]. Im $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ -Polyanion treten auf Grund der Eigen- bzw. Pseudosymmetrie $\bar{4}3m$ nur zwischen kanten- und eckenverknüpften WO_6 -Oktaedern unterschiedliche W-W-Abstände < 4,0 Å auf, wegen der Wellung der Mo-Sechsecke bzw. der anderen Pseudosymmetrie $\bar{6}m2$ im $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ -Polyanion spalten diese M-M-Abstände in den anderen Polyanionen auf.

Die M-O-Abstände der drei Polyanionstrukturen sind in Tabelle 6(a)-(c) zusammengestellt, die Numerierung der Atome ist in Fig. 3 angegeben. In Tabelle 6(d) sind die O-O-Abstände innerhalb der MO_6 -Oktaeder, sowie die O-M-O-Bindungswinkel angegeben. Für die beiden $[P_2M_{18}O_{62}]^{6-}$ -Polyanionen wurden einzelne Werte entsprechend der Pseudosymmetrie 32 gemittelt.

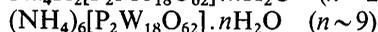
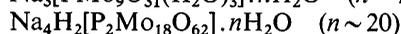
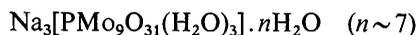
Die Mittelwerte der P-O-Abstände in den $[P_2M_{18}O_{62}]^{6-}$ -Polyanionen stimmen sehr gut überein, $M=W$: 1,56 (4) Å, $M=Mo$: 1,55 (2) Å (einzelne Werte siehe Tabelle 8), nur im $[PMo_9O_{31}(H_2O)_3]^{3-}$ -Polyanion ist der P-O-Abstand recht kurz 1,50 (4) Å (Strandberg: 1,54 (1) Å).

Tabelle 8. P-O-Abstände

$Na_3[PMo_9O_{31}(H_2O)_3] \cdot nH_2O$				
$\sigma(P-O)$:	[erster Wert: d'Amour & Allmann (1974)]		= 0,04 Å	
	[zweiter Wert: Strandberg (1974)]		= 0,02	
	$Na_4H_2[P_2Mo_{18}O_{62}] \cdot nH_2O$		= 0,02	
	$(NH_4)_6[P_2W_{18}O_{62}] \cdot nH_2O$		= 0,04	
$P[Mo_9O_{31}(H_2O)_3]^{3-}$		$[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$		
P-O(5)	1,49 Å	1,53 Å	P-O(25)	1,59 Å
P-O(10)			P-O(14)	1,52
P-O(10')	1,50	1,57	P-O(16)	1,54
P-O(10'')			P-O(18)	1,55
Mittel:	1,50	1,56	Mittel:	1,55
$[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$				
P(1)-O(4)	1,50 Å	P(2)-O(-4)	1,59 Å	
P(1)-O(2)	1,54	P(2)-O(-2)	1,57	
P(1)-O(1)	1,58	P(2)-O(-1)	1,55	
P(1)-O(3)	1,58	P(2)-O(-3)	1,52	
	Mittel: 1,55 Å			

Wie schon oben angedeutet, treten zwischen den beiden Strukturbestimmungen des $[PMo_9O_{31}(H_2O)_3]^{3-}$ -Polyanions geringfügige Unterschiede auf. Die Lagen der Mo-Atome (entsprechend transformiert) beider Strukturbestimmungen sind in Tabelle 2 gegenübergestellt. In der Differenz-Fouriersynthese waren, wie schon erwähnt, die Elektronendichtemaxima einiger O-Atome aufgespalten bzw. gestreckt, Strandberg (1974) berichtet jedoch nichts dergleichen. Abgesehen von Mo-O-Abständen zu 'aufgespaltenen' O-Atomen, stimmen die Mo-O-Abstände beider Strukturbestimmungen innerhalb der Fehlergrenze überein.

Die Art der Kationen und die Anzahl der Kristallwassermoleküle sind nicht immer eindeutig. Für das $[PMo_9O_{31}(H_2O)_3]^{3-}$ -Polyanion erfolgt der Ladungsausgleich durch Na^+ -Ionen (eine Mikrosondenbestimmung ergab einen Wert von 4 ± 2 Gew.% Na, theor: 4,2%), für das $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$ nur zu $\frac{2}{3}$ durch Na^+ -Ionen, die restliche Ladung kompensieren wahrscheinlich $(H_3O)^+$ oder $(H_5O_2)^+$ -Komplexe. Die Ladung des $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ -Polyanions wird durch NH_4^+ -Ionen ausgeglichen. Die Lagen der Na^+ -Ionen konnten, auch wenn für $Na_4H_2[P_2Mo_{18}O_{62}] \cdot nH_2O$ keine Analysenwerte für den Na-Gehalt vorlagen, eindeutig auf Grund der kurzen Na-O- bzw. Na- H_2O -Abstände bestimmt werden (mittlerer Na-O-Abstand: 2,44 (4) Å). Bei den NH_4^+ -Lagen in der Struktur von $(NH_4)_6[P_2W_{18}O_{62}] \cdot nH_2O$ ist jedoch eine Vertauschung von NH_4^+ - und H_2O -Lagen möglich. Da das Kristallwasser in allen drei Strukturen vermutlich zeolithischen Charakter hat [siehe auch Evans (1971), Weakley (1974)], war es nicht möglich, Anzahl und Lagen der H_2O -Moleküle genau festzulegen, deshalb kann das n in den Formeln nur näherungsweise angegeben werden.



Professor Dr J. Fuchs danke ich für die Überlassung der Kristalle von (NH₄)₆[P₂W₁₈O₆₂].nH₂O, Dr Christenhuss für die Mikrosondenuntersuchung des Na₃[PMO₉O₃₁(H₂O)₃].nH₂O und Professor R. Allmann für viele Diskussionen bei der Anfertigung dieser Arbeit. Mein Dank gilt auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

ALLMANN, R. & D'AMOUR, H. (1974). Coll. Abs. Suppl. S. 19, 2nd Eur. Cryst. Meeting, Keszthely.
ALLMANN, R. & D'AMOUR, H. (1975). *Z. Kristallogr.* Im Druck.

D'AMOUR, H. & ALLMANN, R. (1974). *Naturwissenschaften*, **61**, 31.

DAWSON, B. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 113–126.

EVANS, H. T. (1971). *Perspect. Struct. Chem.* **4**, 1–59.

GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.

HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040–1044.

NOE-SPIRLET, M.-R., BUSING, W. R., BROWN, G. M. & LEVY, H. A. (1974). Abs. S. 267, Amer. Cryst. Assoc. Summer Meeting, Univ. Park, Pennsylvania.

SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925–946.

SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1046–1048.

STRANDBERG, R. (1974). *Acta Chem. Scand.* **A28**, 217–225.

WEAKLEY, T. J. R. (1974). *Struct. Bond.* **18**, 131–176.

WU, H. (1920). *J. Biol. Chem.* **43**, 189.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 740

Die Kristallstruktur des Tributylammoniumdekawolframats [(C₄H₉)₃NH]₄W₁₀O₃₂*

VON JOACHIM FUCHS, HANS HARTL, WOLFGANG SCHILLER UND UWE GERLACH

Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin, 1 Berlin 33, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 27. Mai 1975; angenommen am 16. Juli 1975)

Tributylammonium decatungstate, [(C₄H₉)₃NH]₄W₁₀O₃₂, crystallizes in space group *P2₁/c* with *a* = 12·149 (6), *b* = 13·185 (6), *c* = 24·849 (6) Å, β = 95·36 (10)°, *V* = 3963 Å³ and *Z* = 2. The crystal structure was determined by the heavy-atom method and refined by the least-squares method to *R* = 7·5 % for 4881 reflexions including 1587 unobserved ones. In the decatungstate anion two W₅O₁₈ units are bonded mirror-symmetrically through four corner-sharing O atoms with formation of an empty octahedral space. In the W₅O₁₈ unit five distorted WO₆ octahedra are bonded *via* common edges with one O atom common to each of them. The symmetry of the anion W₁₀O₃₂⁴⁻ is nearly *4/mmm*. The decatungstate ions are connected to four tributylammonium cations *via* hydrogen bonds. The infrared and Raman spectra are discussed. Diffuse scattering was observed on films taken with long exposures. It could be shown that the form and intensity of the diffuse scattering are related to the structure by the difference Fourier transform of the W₁₀O₃₂⁴⁻ anions. There exists intermolecular coupling in one direction.

Einleitung

Beim Ansäuern einer Alkaliwolframatlösung entsteht das Oxidhydrat WO₃·2H₂O. Der Übergang vom monomeren WO₄²⁻ zum hochmolekularen Endprodukt verläuft über niedermolekulare Zwischenstufen, über Polyanionen. Zwei von ihnen sind verhältnismässig stabil und seit längerem bekannt. Jander & Krüerke (1951) berichten über das Parawolframat *A*, das momentan beim Ansäuern einer Wolframatlösung (in optimaler Ausbeute bei Zugabe von 7H⁺/WO₄²⁻) entsteht und über ein Metawolframat *A*, das sich bei einem höheren Ansäuerungsgrad (>9H⁺/WO₄²⁻) bildet. Während weitgehende Einmütigkeit darüber be-

steht, dass es sich beim Parawolframat *A* um ein Hexawolframat, [HW₆O₂₁·aq]³⁻ handelt (Souhay, 1943; Sasaki, 1961; Glemser & Höltje, 1965), war der Aggregationsgrad des bei höheren Säuregraden auftretenden Polyanions lange umstritten. Von Jander & Krüerke wurde es als Hexamer, [H₃W₆O₂₁·aq]³⁻ von Glemser & Höltje als Dodekawolframat, [W₁₂O_x(OH)_y]²⁻, beschrieben. Erst in den letzten Jahren wurde es als Dekawolframat, W₁₀O₃₂⁴⁻, erkannt (Birkholz, Fuchs, Schiller & Stock, 1971).

Einkristalle von Salzen dieser Polysäuren konnten aus wässriger Lösung bisher nicht erhalten werden. Lässt man angesäuerte Wolframatlösungen einige Zeit stehen, so wandeln sich die primär entstandenen Polyanionen in thermodynamisch stabilere Teilchen um. Aus dem Parawolframat *A* entsteht über mindestens ein Zwischenprodukt das Parawolframat *Z*,

* Über die Anionenstruktur wurde berichtet: Fuchs, Hartl & Schiller (1973).