

Röntgenographische Strukturuntersuchung des Tetrabutylammoniumhexawolframates $[(C_4H_9)_4N]_2W_6O_{19}$

Von G. HENNING und A. HÜLLEN

Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 2. Dezember 1968)

Abstract

Crystals of Tetrabutylammoniumhexatungstate $[(C_4H_9)_4N]_2W_6O_{19}$ have been investigated by x-ray methods to become acquainted with the structure of the isopolyanion $W_6O_{19}^{2-}$. The triclinic cell of symmetry $P\bar{1}$ with $a = 11.91 \text{ \AA}$, $b = 12.71 \text{ \AA}$, $c = 19.72 \text{ \AA}$, $\alpha = 77.6^\circ$, $\beta = 71.3^\circ$ and $\gamma = 61.8^\circ$ contains two formula units. The result of the structure investigation displays separate $W_6O_{19}^{2-}$ groups, which are octahedral with regard to tungsten and oxygen. Six WO_6 octahedra are linked together by four edges either. The centre of the $W_6O_{19}^{2-}$ group is occupied by an oxygen atom belonging to all six WO_6 octahedra.

Auszug

Kristalle des Tetrabutylammoniumhexawolframates $[(C_4H_9)_4N]_2W_6O_{19}$ wurden röntgenographisch mit dem Ziel untersucht, den Aufbau des Isopolyanions $W_6O_{19}^{2-}$ kennenzulernen. Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterkonstanten $a = 11,91 \text{ \AA}$, $b = 12,71 \text{ \AA}$, $c = 19,72 \text{ \AA}$, $\alpha = 77,6^\circ$, $\beta = 71,3^\circ$, $\gamma = 61,8^\circ$ und zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Strukturaufklärung ergab separate $W_6O_{19}^{2-}$ -Einheiten, die in bezug auf Wolfram und Sauerstoff oktaedrisch gebaut sind. Sechs WO_6 -Oktaeder sind jeweils über vier gemeinsame Kanten miteinander verbunden. Im Zentrum der Baugruppe liegt ein Sauerstoffatom, das allen sechs WO_6 -Oktaedern gemeinsam angehört.

Einleitung

Durch Verseifung von Wolfram(VI)-säure-tetramethylester in Gegenwart von Tetrabutylammoniumhydroxid ist es in letzter Zeit gelungen (JAHR, FUCHS und OBERHAUSER, 1968), ein Salz zu erhalten, das mit dem Baseoxid-Wolframoxid-Verhältnis von 1:6 ein sehr saures Kondensationsprodukt aus der Reihe der Isopolywolframate darstellt. Auf Grund analytischer Untersuchungen und des mit der Ultrazentrifuge in acetonischer Lösung bestimmten Molekulargewichtes (H. P. STOCK, private Mitteilung, 1965) ist dieser Verbindung die Formel

Es war nicht möglich, an Hand der in den Fourier-Differenzsynthesen verbleibenden Maxima die einzelnen Atome der Tetra-butylammoniumionen zu lokalisieren. Es ist jedoch anzunehmen, daß der kationische Anteil sich an den Stellen befindet, an denen eine Häufung der Differenzmaxima auftritt. Diese befinden sich dort, wo auch aus rein geometrischen Gründen unter Berücksichtigung der Größe der Kationen genügend Raum für ihre Anordnung vorhanden ist.

Herrn Professor Dr. K. F. JAHR sei an dieser Stelle für die Förderung der Arbeit, Herrn Professor Dr. K. PLIETH sowie Herrn Dr. RUBAN für die Überlassung von Rechenprogrammen gedankt. Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß einige verwendete Apparaturen aus Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft erstellt wurden.

Literatur

- J. FUCHS und K. F. JAHR (1968), Über neue Polywolframate und -molybdate. *Z. Naturforsch.* **23b**, 1380.
- E. R. HOWELLS, D. C. PHILLIPS und D. ROGERS (1950), The probability distribution of x-ray intensities. II. Experimental investigation and x-ray detection of centres of symmetry. *Acta Crystallogr.* **3**, 210–214.
- ALFRED HÜLLEN (1966), Struktur und thermischer Abbau des $7\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **70**, 598–606.
- International tables for x-ray crystallography (1959) **2**, 302. Kynoch Press, Birmingham.
- International tables for x-ray crystallography (1962) **3**, 202. Kynoch Press, Birmingham.
- K. F. JAHR und J. FUCHS (1966), Neue Wege und Ergebnisse der Polysäureforschung. *Angew. Chem.* **78**, 725–735. Dort weitere Literaturhinweise.
- KARL-FRIEDRICH JAHR, JOACHIM FUCHS und ROLF OBERHAUSER (1968), Die Verseifung des Wolfram(VI)-säure-tetramethylesters in Gegenwart von Tetraalkylammoniumbasen. *Chem. Ber.* **101**, 477–481.
- INGVAR LINDQVIST (1953), The structure of the hexamolybdate ion in $7\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$. *Arkiv Kemi* **5**, 247–250.
- INGVAR LINDQVIST und BERTIL ARONSSON (1955), The structure of the hexatantalate ion in $4\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. *Arkiv Kemi* **7**, 49–52.
- L. H. THOMAS und K. UMEDA (1957), Atomic scattering factors calculated from the TFD atomic model. *J. Chem. Physics* **26**, 293–303.

$[(C_4H_9)_4N]_2W_6O_{19}$ zuzuschreiben. Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse sollte versucht werden, den Aufbau des neuen Polyanions zu klären. Die Strukturaufklärung von zum Teil erst in neuerer Zeit entdeckten Polyanionen (JAHR und FUCHS, 1966; sowie FUCHS und JAHR, 1968) wird fortgesetzt [vgl. auch HÜLLEN (1966)].

Experimentelles

Die Bestimmung der Gittergeometrie erfolgte an Hand von Drehkristall- und Weissenberg-Goniometer-Aufnahmen mit den drei Gittertranslationen der später gewählten Elementarzelle als Drehachsen. Der Versuch, die erhaltenen Werte durch Verwendung eines Standards zu verbessern, führte nicht zum Erfolg, da die in Betracht kommenden Rückstrahlinterferenzen nach der erforderlichen Justierarbeit bereits zu unscharf geworden sind. Es tritt also offensichtlich eine sich mit der Zeit verstärkende Störung der kristallinen Phase ein.

Für Intensitätsmessungen konnten die Kristalle zu Kugeln mit einem Radius von $r \approx 0,15$ mm geschliffen und die Absorption A aus einer Kurve $A = f(\mu r, \theta)$ (International tables, 1962) bestimmt werden, wobei der lineare Absorptionskoeffizient $\mu_{CuK\alpha} = 262 \text{ cm}^{-1}$ und θ der Glanzwinkel ist. Die aus integrierenden Weissenberg-Goniometer-Aufnahmen durch visuelle Schätzung erhaltenen relativen Intensitäten wurden in üblicher Weise mit dem Absorptions- und dem Lorentz-Polarisations-Faktor korrigiert.

Die Dichte von $\rho = 2,54 \text{ g cm}^{-3}$ folgte aus der pyknometrischen Bestimmung in Alkohol und der Schwebemethode in einem Bromoform-Alkohol-Gemisch.

Elementarzelle und Raumgruppe

An Hand der Weissenberg-Goniometer-Aufnahmen wurde die kleinste Elementarzelle ausgewählt. Zusammen mit den Drehkristallaufnahmen ergab sich ein triklinen Gitter mit den Konstanten

$$a=11,91 \text{ \AA}, \quad b=12,71 \text{ \AA}, \quad c=19,72 \text{ \AA}, \quad \alpha=77,6^\circ, \quad \beta=71,3^\circ, \quad \gamma=61,8^\circ.$$

Ihre Genauigkeit ist durch das beschriebene Verfahren begrenzt, so daß jeweils die letzte Stelle unsicher ist. Auf Grund der gefundenen Dichte und mit einem Volumen der Elementarzelle von $V = 2484 \text{ \AA}^3$ enthält diese zwei Moleküle.

Die Unterscheidung zwischen den zur Diskussion stehenden Raumgruppen $P1$ und $P\bar{1}$ konnte mit Hilfe einer Intensitätsstatistik nach HOWELLS, PHILLIPS und ROGERS (1950) getroffen werden. Danach

muß $P\bar{1}$ als die wahrscheinlichste Raumgruppe angesehen werden, Abweichungen von der Zentrosymmetrie könnten lediglich bei den Lagen der Leichtatome auftreten.

Durchführung der Strukturanalyse

Es lag nahe, die Strukturanalyse nach der Schweratommethode durchzuführen. Hierzu wurden Patterson-Projektionen in Richtung $[100]$ und $[010]$ mit Hilfe der vorliegenden 361 bzw. 327 gemessenen Intensitäten berechnet. Die daraus hergeleiteten W-Lagen sind in den Figuren 1 und 2 wiedergegeben. Hinweise auf die Leichtatome konnten nicht gefunden werden. Mit Hilfe von Fourier-Synthesen und Fourier-Differenzsynthesen ($\rho_{\text{beob}} - \rho_{\text{w}}$) gelang es, den anfänglich

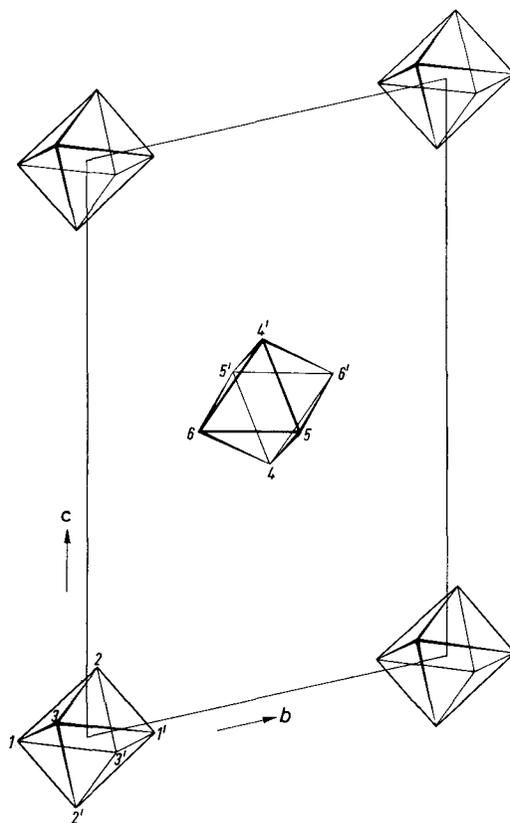


Fig.1. Die aus der Patterson-Projektion in Richtung $[100]$ hergeleiteten Lagen der Wolframatomlagen. Jeweils sechs W-Atome bilden die Ecken eines Oktaeders. Die Numerierung bezieht sich auf Tab. 1 und Tab. 5

zwischen 0,5 und 0,6 liegenden Zuverlässigkeitswert R durch Verbesserung der W-Lagen auf $R_{[100]} = 0,19$ bzw. $R_{[010]} = 0,21$ zu verringern, wobei, wie auch im folgenden, nur die $F_{\text{beob}} \neq 0$ Berücksichtigung fanden. Danach traten in den Differenz-Synthesen keine Maxima mehr auf, die durch ungenaue Koordinaten des Wolframs gedeutet werden konnten. Das Strukturmodell bezüglich der W_6 -Gruppen war somit ausreichend gesichert. Die beiden Fourier-Synthesen zeigen die Figuren 3 und 4. Die endgültigen Wolfram-Parameter sind der Tab. 1 zu entnehmen. Die Lage der Sauerstoffatome konnte durch die Fourier-Differenz-Synthesen ($\rho_{\text{beob}} - \rho_w$) (Fig. 5 und 6) ermittelt werden. Die dort auftretenden Maxima decken sich mit dem aus geometrischen Überlegungen (siehe unten) aufgestellten Strukturmodell. Die Parameter der Sauerstoffatome sind in Tab. 2

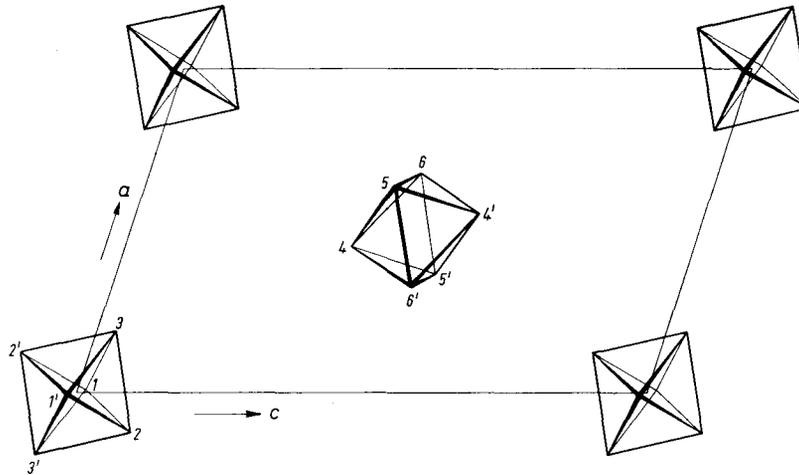


Fig.2. Die aus der Patterson-Projektion in Richtung $[010]$ hergeleiteten Lagen der Wolframatom. Jeweils sechs W-Atome bilden die Ecken eines Oktaeders. Die Numerierung bezieht sich auf Tab. 1 und Tab. 5

Tabelle 1. Koordinaten des Wolframs
 Numerierung entsprechend Fig.1 und 2

Atom	x	y	z
W(1)	0,004	0,813	0,018
W(2)	0,878	0,037	0,117
W(3)	0,195	0,918	0,036
W(4)	0,441	0,510	0,396
W(5)	0,639	0,591	0,437
W(6)	0,674	0,314	0,475

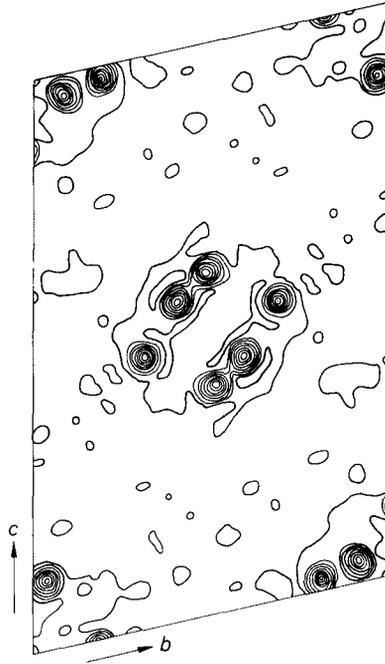


Fig.3. Elektronendichteprojektion längs [100] auf die Ebene (100)

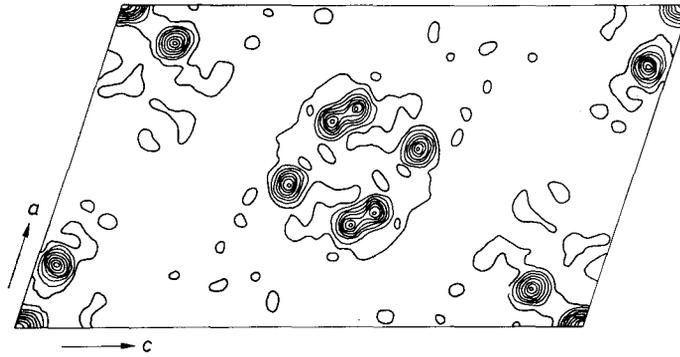


Fig.4. Elektronendichteprojektion längs [010] auf die Ebene (010)

zusammengefaßt. Der Zuverlässigkeitswert sinkt unter Berücksichtigung des Sauerstoffs für beide Projektionen auf $R_{[100]} = R_{[010]} = 0,16$ mit einem isotropen Temperaturfaktor von $B = 4,39 \text{ \AA}^2$ (die Beugungsmaxima 002, 101, $\bar{1}01$, 011 und $0\bar{1}1$ sind wegen erheblicher Extinktion nicht berücksichtigt worden). Für die Berechnung der Strukturamplituden wurden die Atomformamplituden für W^{4+} (THOMAS und

UMEDA, 1957) und O^{1-} (International tables, 1959) verwendet. Die Kohlenstoff- und Stickstoffatome konnten nicht mit einbezogen werden, da die Struktur des kationischen Bestandteiles aus den vorliegenden zweidimensionalen Daten nicht zu ermitteln war. Eine Gegenüberstellung der F_{beob} mit den F_{ber} zeigt für die Projektion

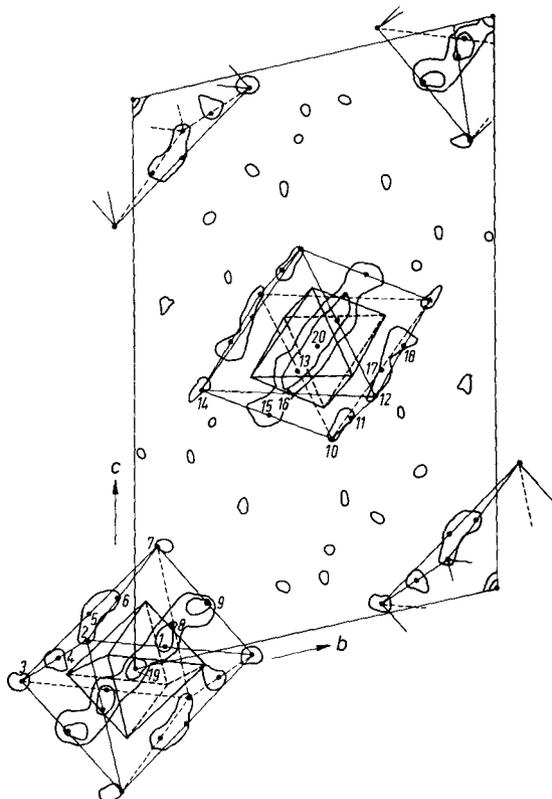


Fig.5. Differenz-Fourierprojektion ($q_{\text{beob}} - q_{\text{w}}$) längs [100]. Die Numerierung der Sauerstoffatome bezieht sich auf Tab. 2

in Richtung [100] Tab. 3, für die Projektion in Richtung [010] Tab. 4. Die Rechnungen erfolgten auf einem Siemens 2002-Elektronenrechner des Hahn-Meitner-Institutes.

Für die Fig.1–6 wurden die realen Flächen (100) und (010) als Projektionsflächen gewählt. Dies bietet den Vorteil, daß man die Maxima mit Hilfe der gemeinsamen c -Achse einander zuordnen kann. Der dabei auftretende Nachteil der Verzerrung der Maxima trat in unserem Falle nicht störend in Erscheinung, da die Abweichungen

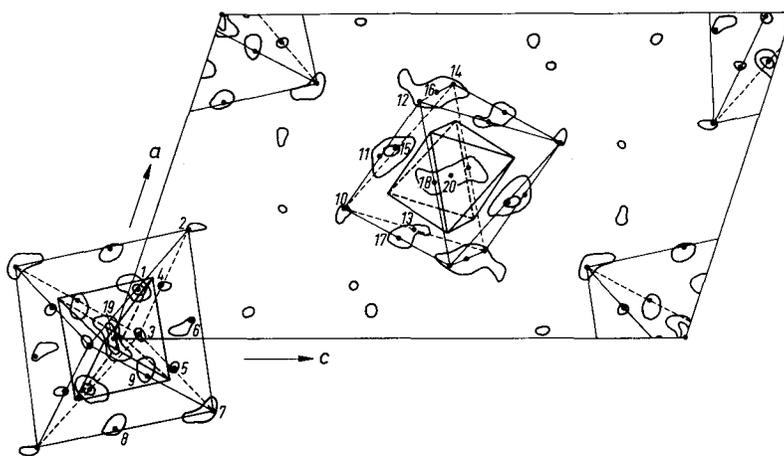


Fig.6. Differenz-Fourierprojektion ($q_{\text{beob}} - q_w$) längs [010]. Die Numerierung der Sauerstoffatome bezieht sich auf Tab. 2

Tabelle 2. *Koordinaten der Sauerstoffatome*
Numerierung entsprechend Fig.5 und 6

	x	y	z
O(1)	0,14	0,08	0,03
(2)	0,33	0,86	0,07
(3)	0,02	0,67	0,04
(4)	0,17	0,78	0,06
(5)	0,92	0,86	0,12
(6)	0,06	0,95	0,13
(7)	0,78	0,06	0,21
(8)	0,72	0,10	0,06
(9)	0,88	0,19	0,09
(10)	0,41	0,54	0,32
(11)	0,58	0,60	0,36
(12)	0,74	0,65	0,39
(13)	0,35	0,44	0,46
(14)	0,80	0,18	0,45
(15)	0,60	0,36	0,39
(16)	0,78	0,42	0,42
(17)	0,32	0,68	0,43
(18)	0,48	0,74	0,46
(19)	0,00	0,00	0,00
(20)	0,50	0,50	0,50

von der zur Projektionsachse senkrechten Fläche infolge der nicht allzuweit von 90° abweichenden Winkel der Elementarzelle nur gering sind.

Tabelle 3. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden der Okl-Interferenzen

0 k l	F _o	F _c	0 k l	F _o	F _c	0 k l	F _o	F _c	0 k l	F _o	F _c	0 k l	F _o	F _c	
0 0 3	33	48	0 4 8	224	229	0 8 14	37	54	0 -1 16	41	-58	0 -6 13	67	55	
0 0 5	165	139	9 125	-103		15 65	55		0 -2 0	159	193	14 96	-74		
6 33	-49		10 78	111		16 57	56		2 111	-168		16 40	-39		
7 107	171		11 159	-146		18 40	27		4 420	-454	0 -7 0	59	-95		
8 93	87		14 56	-55		20 31	29		6 283	-326	1 67	-54			
8 89	88		15 74	52		5 78	-79		7 85	-112	2 40	-6			
10 41	30		19 96	-92		1 55	-35		9 172	-193	3 40	-33			
11 41	-66		21 65	-71		2 106	-88		10 104	84	4 48	-57			
12 122	-144		5 0	48	-39	3 80	-81		11 219	-259	5 48	-49			
13 41	-69		1 89	71		5 81	-97		13 198	-206	6 161	-162			
14 133	-133		2 156	-168		7 76	-79		14 61	-40	7 40	36			
19 37	-29		3 32	17		8 111	-101		15 69	-87	8 156	-170			
20 37	-37		4 48	-67		9 67	-51		16 40	28	9 117	119			
22 56	-55		5 102	108		10 198	-167		17 77	-22	10 56	-52			
23 19	26		7 213	258		12 150	-110		0 -3 0	33	-10	11 67	74		
0 1 3	203	178	9 207	225		13 40	40		1 137	-127	12 40	36			
4 102	189		10 91	-101		14 37	-28		2 95	126	13 48	-28			
5 59	-56		11 52	79		15 31	20		3 363	-387	15 61	-39			
6 330	333		12 40	-16		18 19	-15		4 64	54	18 40	-24			
7 76	64		13 40	-20		0 10 0	100	96	5 324	-402	0 -8 0	141	-131		
8 313	345		14 111	119		1 83	-86		7 152	-182	1 40	-37			
9 152	108		15 52	-51		2 76	68		8 56	-50	2 45	-52			
10 178	170		16 107	102		3 40	-24		9 61	-59	3 56	46			
12 41	48		17 44	-42		4 57	24		10 74	-82	4 40	-54			
13 152	-155		19 48	-40		5 44	50		11 79	67	6 40	-40			
14 74	67		20 61	-48		8 44	-46		12 70	-84	7 65	-60			
15 41	-57		0 6 0	48	35	9 100	-88		13 50	136	10 52	50			
16 41	45		1 120	-117		11 102	91		17 70	65	11 61	64			
17 41	45		2 44	-55		13 31	-42		18 44	45	13 48	58			
19 37	27		3 48	-35		16 18	-15		19 81	76	14 31	-24			
20 37	-42		4 61	-59		18 26	-20		0 -4 1	67	91	17 37	-28		
23 19	-19		5 156	125		0 11 0	48	-54	2 85	-103	18 44	40			
0 2 0	159	193	6 100	88		1 109	100		3 109	116	0 -9 0	78	-79		
4 207	-153		7 163	142		2 40	-46		4 213	-244	1 40	20			
5 130	168		8 159	181		3 85	81		5 40	27	2 40	48			
7 246	272		10 102	119		4 40	43		6 126	-168	3 40	36			
8 104	104		13 131	124		5 40	30		8 40	47	4 94	100			
9 193	195		15 198	177		6 78	77		9 40	22	6 44	56			
10 41	16		17 89	91		9 31	-39		10 157	152	8 40	37			
12 131	-122		0 7 0	59	-95	11 31	-6		11 40	64	10 89	85			
13 41	50		1 159	-167		14 31	11		12 40	25	12 109	102			
14 61	-78		2 59	-79		0 12 0	33	43	13 56	85	14 44	41			
15 78	66		3 211	-236		1 31	-47		14 56	-99	0 -10 0	100	95		
16 56	42		4 72	89		2 44	57		15 95	102	2 107	114			
18 81	79		5 157	-161		3 31	4		17 87	95	3 96	88			
19 67	-69		6 167	166		4 31	38		18 59	38	4 98	78			
20 41	38		7 40	-6		5 87	70		19 48	65	5 78	86			
21 52	-55		8 91	64		7 67	58		0 -5 0	48	-39	7 40	39		
0 3 0	33	-10	9 40	53		8 48	-43		1 89	116	9 44	43			
2 170	-166		10 48	-39		9 26	16		2 94	113	11 81	75			
3 137	-152		11 65	60		10 26	-29		5 41	-71	13 59	52			
4 45	-65		12 44	26		11 26	17		6 85	-61	0 -11 0	48	-54		
5 40	-93		13 52	53		13 31	27		7 52	27	1 109	103			
6 67	59		14 156	129		0 13 0	26	-22	8 52	-58	3 96	93			
7 96	88		15 48	34		4 18	24		9 183	195	4 65	74			
8 48	65		16 137	118		6 40	38		11 113	130	5 52	43			
9 102	106		18 40	33		7 40	-30		12 94	104	0 -12 0	33	43		
10 61	-63		19 31	22		9 31	-29		13 40	-40	2 31	32			
11 32	-39		21 26	25		0 14 0	26	18	14 102	99	3 40	50			
12 69	-67		0 8 0	141	-131	0 -1 3	117	-29	15 89	-65	7 44	-30			
13 111	-90		1 131	-115		4 59	-35		16 74	80	9 61	-50			
17 56	47		2 226	-213		5 204	-257		18 56	56	11 18	-29			
18 69	-80		3 40	-29		6 61	-61		0 48	55	0 -13 0	26	22		
19 45	41		4 219	-228		7 157	-91		2 89	81	1 26	-26			
20 106	-103		5 45	71		8 91	-111		3 44	14	3 37	-28			
22 37	-43		6 141	-145		9 37	76		5 122	-116	4 37	44			
0 4 1	144	-143	8 44	-56		10 206	-216		7 178	-184	5 18	-30			
2 37	-42		9 115	-113		12 243	-251		8 139	143	7 18	-26			
3 135	-181		10 40	0		13 117	-106		9 94	-114	8 31	-41			
5 107	-66		11 122	-117		14 150	-144		10 161	169	0 -14 0	26	-18		
6 133	132		12 41	51		15 56	-49		11 44	20	2 37	-36			

Beschreibung der Struktur und Diskussion

Auf Grund der aus den Patterson-Synthesen gewonnenen Vorstellung über den oktaedrischen Aufbau der W₆-Gruppen (Fig. 1 und 2) und der bekannten Summenformel W₆O₁₉²⁻ des Anions ist die Lage des Sauerstoffs in bezug auf die Wolframatomte festgelegt. Sechs WO₆-Oktaeder müssen in der Weise miteinander verknüpft sein, wie es die Fig. 7 zeigt, d. h. jedes Oktaeder besitzt mit vier anderen jeweils eine gemeinsame Kante. Es ergeben sich somit zwei W₆O₁₉²⁻-Einheiten in der Elementarzelle. Sie liegen mit ihren Schwerpunkten in den Symmetriezentren und sind gegeneinander verdreht im Raum ange-

Tabelle 4. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden der h0l-Interferenzen

h	0	l	F _o	F _c	h	0	l	F _o	F _c	h	0	l	F _o	F _c	h	0	l	F _o	F _c	h	0	l	F _o	F _c			
0	0	3	34	48	4	0	3	442	455	7	0	15	152	151	12	0	14	19	21	-4	0	12	90	95			
		5	183	139			4	135	173			17	76	73	-1	0	0	27	4			14	48	36			
		6	38	-49			5	351	355			19	38	-24			3	63	29			16	48	-35			
		7	124	171			6	210	208			20	32	13			4	432	351			18	42	-15			
		8	107	87			7	55	45			21	32	-45			5	76	-53			20	37	30			
		9	95	88			8	190	126			23	19	-15			6	448	477			-5	0	105	111		
		10	48	30			11	156	135			8	0	1	78	65		7	105	126			1	244	226		
		11	51	-66			12	47	-32			4	48	39			8	343	361			3	410	419			
		12	126	-144			13	154	160			5	48	-62			9	149	132			5	261	265			
		13	74	-69			16	67	-89			6	63	76			12	53	-60			6	48	-64			
		14	137	-133			17	67	-81			7	48	61			15	48	63			8	33	-53			
		19	30	-29			18	42	-70			8	48	60			14	48	22			9	48	-14			
		20	42	-37			19	38	-37			9	141	148			15	48	-48			11	48	33			
		22	44	-55			20	38	-33			11	67	65			16	48	39			15	34	-55			
		23	27	26			23	26	-33			12	48	5			17	48	-38			16	34	-18			
1	0	4	0	27	4	5	0	105	111	4	0	105	111	4	0	105	111	4	0	105	111	4	0	105	111		
		3	299	249			1	50	6			14	57	68			19	41	-59			-6	0	162	165		
		4	112	-146			2	191	220			15	51	-59			20	38	-50			2	381	405			
		5	57	-59			3	120	73			16	97	93			21	38	-56			4	330	340			
		6	164	-174			4	288	298			17	38	-33			22	175	-156			6	61	73			
		8	74	-108			5	223	229			18	38	-44			3	158	168			7	33	67			
		9	162	158			6	200	179			19	32	-30			4	198	-145			9	135	134			
		10	48	-31			7	137	142			20	25	-18			5	381	404			11	86	94			
		13	150	-141			8	48	-48			21	25	-37			6	59	67			14	34	-29			
		15	48	-51			9	48	-42			22	19	-23			7	377	401			15	34	-27			
		17	55	73			10	48	-61			8	0	145	143			8	179	150			16	38	-46		
		19	63	71			11	118	-113			1	47	34			9	103	121			-7	0	47	34		
		23	38	-41			12	48	20			2	53	97			10	126	108			1	141	157			
2	0	2	88	98			13	48	-60			3	48	71			11	47	-47			2	48	37			
		3	126	133			16	32	-44			4	48	5			12	88	92			3	185	175			
		5	126	-140			17	48	-98			5	53	62			14	48	42			5	48	33			
		7	223	-231			18	42	-29			6	48	13			15	72	93			6	48	78			
		8	156	149			19	69	-69			7	48	30			17	48	30			7	48	-48			
		9	70	-95			20	38	33			8	141	120			18	38	-43			8	173	171			
		10	160	182			21	42	-50			10	151	141			19	38	-44			10	141	149			
		11	112	104			22	42	37			11	48	-18			20	32	-28			12	38	46			
		13	69	91			6	0	162	165			12	41	30			21	27	-39			14	57	-19		
		14	48	-46			1	47	35			14	30	-45			-3	0	99	106			-8	0	1	90	93
		16	48	48			3	48	-1			16	33	-44			1	191	-199			4	48	-53			
		17	48	-49			4	48	53			18	32	-30			3	121	-105			6	48	-50			
		18	112	115			5	48	-23			20	25	-48			4	151	142			7	57	85			
		19	38	-36			6	166	123			1	110	111			6	185	191			8	42	-16			
		20	70	75			8	48	-2			2	53	84			7	60	40			9	90	98			
3	0	0	99	106			9	48	-76			3	57	57			8	48	1			13	26	-19			
		1	181	-190			10	118	-119			4	57	79			9	48	44			14	19	30			
		2	362	373			11	48	-72			9	82	67			10	78	-119			-9	0	149	143		
		4	350	311			12	48	-51			10	42	-24			11	109	125			1	48	-40			
		5	44	59			13	48	-48			11	42	50			12	53	-46			2	53	71			
		7	129	119			14	53	27			12	38	-32			13	95	123			3	48	-60			
		8	109	-106			19	38	24			13	32	-14			14	48	69			5	42	-11			
		9	215	170			20	61	-73			14	48	-65			15	48	36			8	37	17			
		10	50	90			21	57	56			15	32	-25			16	48	67			12	24	-32			
		11	109	111			22	25	-31			16	44	-64			17	48	-20			-10	0	1	84	85	
		12	250	244			23	25	35			11	0	0	32	34		19	37	1			3	42	35		
		14	109	106			7	0	48	34			1	38	35			20	41	-28			4	38	36		
		15	48	-24			2	55	-70			2	38	37			21	32	29			6	61	74			
		16	48	-53			4	120	-128			5	38	33			-4	0	78	-102			8	33	47		
		17	48	20			5	48	49			6	38	-31			1	51	45			9	25	-22			
		18	51	-68			6	48	-48			7	38	-29			2	107	93			-11	0	0	32	34	
		19	48	46			7	100	80			8	38	-27			4	175	190			2	33	29			
		20	48	-45			8	48	39			9	38	-34			6	53	79			3	33	32			
		22	32	-47			10	48	18			15	27	-51			7	57	-90			7	10	48			
		24	19	-47			11	48	-45			17	26	-53			8	48	-22			8	48	-22			
4	0	0	78	-102			12	48	-43			12	0	10	25	18		9	166	-156			9	166	-156		
		1	236	252			13	48	65			11	25	-29			10	48	42			10	48	42			
		2	42	-65			14	48	-60			12	35	48			11	97	-102			11	97	-102			

ordnet. Jede Baugruppe ist nicht nur in bezug auf die Wolfram-, sondern auch auf die Sauerstoffatome oktaedrisch gebaut. Das kleine Wolframoktaeder mit der mittleren Kantenlänge 3,28 Å ist von einem größeren Sauerstoffoktaeder umgeben, das aus 18 Atomen gebildet wird. Sechs Sauerstoffatome besetzen seine Ecken, die restlichen sind auf den Kantenmitten angeordnet. Ein Sauerstoffatom belegt jeweils das Zentrum der ineinandergestellten Oktaeder in $[0\ 0\ 0]$ bzw. $[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]$. Die Wolfram—Wolfram-Abstände innerhalb der einzelnen Baugruppen sind der Tab. 5 zu entnehmen. Auf die Angabe von Abständen zwischen Sauerstoffatomen wurde verzichtet, da ihre Anordnung in der Elementarzelle nur generell bewiesen werden konnte, eine genügend genaue Ermittlung ihrer Parameter aber nicht möglich war. Die

zugehörigen Maxima in den Fourier- und Fourier-Differenzsynthesen sind in ihrer Ausdehnung zu groß und zeigen zum Teil starke Überlappungen. Es kann lediglich gesagt werden, daß die Kantenlängen der WO_6 -Oktaeder im Bereich von 2,7 Å bis 3,3 Å liegt. Die gleichen Einschränkungen gelten selbstverständlich auch für die Wolfram–Sauerstoff-Abstände mit einer Ausnahme: Die Sauerstoffatome in den Symmetriezentren sind kristallographisch eindeutig festgelegt. Die

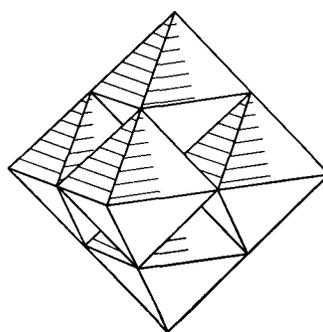


Fig.7. Das $W_6O_{19}^{2-}$ -Anion

entsprechenden W–O-Abstände ergeben sich somit aus der Halbierung der Raumdiagonalen der W_6 -Oktaeder. Daraus folgt ein mittlerer Betrag von 2,33 Å.

Die Existenz von Anionen gleichen Aufbaues wurde bereits in den Verbindungen $Na_7H(Nb_6O_{19}) \cdot 15H_2O$ (LINDQVIST, 1953) und $K_8(Ta_6O_{19}) \cdot 16H_2O$ (LINDQVIST und ARONSSON, 1955) röntgenographisch nachgewiesen.

Tabelle 5. Wolfram–Wolfram-Abstände
Numerierung entsprechend Fig.1 und 2

W(1)–W(1')	4,61 Å	W(4)–W(4')	4,73 Å
(2)–(2')	4,62	(5)–(5')	4,69
(3)–(3')	4,66	(6)–(6')	4,62
(1)–(2)	3,26	(4)–(5)	3,34
(1)–(3)	3,27	(4)–(6)	3,30
(1)–(2')	3,22	(4)–(5')	3,28
(1)–(3')	3,26	(4)–(6')	3,27
(2)–(3)	3,30	(5)–(6)	3,29
(2)–(3')	3,26	(5)–(6')	3,30

Es war nicht möglich, an Hand der in den Fourier-Differenzsynthesen verbleibenden Maxima die einzelnen Atome der Tetra-butylammoniumionen zu lokalisieren. Es ist jedoch anzunehmen, daß der kationische Anteil sich an den Stellen befindet, an denen eine Häufung der Differenzmaxima auftritt. Diese befinden sich dort, wo auch aus rein geometrischen Gründen unter Berücksichtigung der Größe der Kationen genügend Raum für ihre Anordnung vorhanden ist.

Herrn Professor Dr. K. F. JAHR sei an dieser Stelle für die Förderung der Arbeit, Herrn Professor Dr. K. PLIETH sowie Herrn Dr. RUBAN für die Überlassung von Rechenprogrammen gedankt. Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß einige verwendete Apparaturen aus Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft erstellt wurden.

Literatur

- J. FUCHS und K. F. JAHR (1968), Über neue Polywolframate und -molybdate. *Z. Naturforsch.* **23b**, 1380.
- E. R. HOWELLS, D. C. PHILLIPS und D. ROGERS (1950), The probability distribution of x-ray intensities. II. Experimental investigation and x-ray detection of centres of symmetry. *Acta Crystallogr.* **3**, 210–214.
- ALFRED HÜLLEN (1966), Struktur und thermischer Abbau des $7\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **70**, 598–606.
- International tables for x-ray crystallography (1959) **2**, 302. Kynoch Press, Birmingham.
- International tables for x-ray crystallography (1962) **3**, 202. Kynoch Press, Birmingham.
- K. F. JAHR und J. FUCHS (1966), Neue Wege und Ergebnisse der Polysäureforschung. *Angew. Chem.* **78**, 725–735. Dort weitere Literaturhinweise.
- KARL-FRIEDRICH JAHR, JOACHIM FUCHS und ROLF OBERHAUSER (1968), Die Verseifung des Wolfram(VI)-säure-tetramethylesters in Gegenwart von Tetraalkylammoniumbasen. *Chem. Ber.* **101**, 477–481.
- INGVAR LINDQVIST (1953), The structure of the hexamolybdate ion in $7\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$. *Arkiv Kemi* **5**, 247–250.
- INGVAR LINDQVIST und BERTIL ARONSSON (1955), The structure of the hexatantalate ion in $4\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. *Arkiv Kemi* **7**, 49–52.
- L. H. THOMAS und K. UMEDA (1957), Atomic scattering factors calculated from the TFD atomic model. *J. Chem. Physics* **26**, 293–303.