

## *Über die Bildungsweise von Polyanionen in wässriger Lösung Der Additionsmechanismus bei der Tetrawolframatbildung*

Von K. H. TYTKO und O. GLEMSER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

*Professor Walter Feitknecht gewidmet*

### Summary

A reaction mechanism is developed for the first steps of the formation of isopolytungstates in acidified aqueous tungstate solutions. Because of the fast rate of formation for the tetra-tungstate ion an addition mechanism is assumed where a  $\text{WO}_6$  octahedron is built up by addition of a reactive  $\text{WO}_4$  tetrahedron to another tetrahedron or to an octahedron already formed.

Considering different criterions the large number of isopolytungstates which is principally possible can be restricted to just one, namely a tetra-tungstate ion constructed from 4  $\text{WO}_4^{2-}$  and 4  $\text{H}^+$  ions, which is in agreement with experiments. The discussion leads to the structural characteristics for stable polytungstates and to a model for the structure of the tetra-tungstate ion.

## Einleitung

Kürzlich haben wir berichtet, daß nach Relaxationsmessungen in Wolframatlösungen geringen Ansäuerungsgrades (Einsatzkonzentration an  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,5 \cdot 10^{-2}$  bis  $2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ , Ansäuerungsgrad  $\ast \approx 0$  bis  $0,2$ ;  $\text{pH} \approx 7$ ) als erstes nachweisbares Aggregationsprodukt ein sich sehr rasch bildendes Tetrawolframat der Formel  $[\text{W}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_4]^{4-}$  auftritt<sup>1,2</sup>. Damit haben wir ein von SCHWARZENBACH und Mitarbeitern<sup>3,4</sup> auf Grund von Raschneutrualisationen in einer Strömungsapparatur (Einsatzkonzentration an  $\text{WO}_4^{2-} \approx 10^{-3}$  bis  $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  Säuregrad  $\ast$  um  $1,25$ ;  $\text{pH} \approx 4$ ) postuliertes, als Zwischenstufe kurzlebige Tetrawolframat der Formel  $[\text{W}_4\text{O}_{16}\text{H}_5]^{3-}$  bestätigen können, denn zwischen beiden läßt sich in Übereinstimmung mit den unterschiedlichen  $\text{pH}$ -Bereichen ihrer Existenz ein einfaches Protonierungsgleichgewicht formulieren. Bemerkenswerterweise sind Tetrawolframate als mögliche primäre Aggregationsprodukte bei der Bildung der Polywolframate sonst nie diskutiert worden<sup>5</sup>. Für den Fall der Molybdate wurde die Existenz von Tetrameren von LINDQVIST<sup>6</sup> auf Grund struktureller Überlegungen sogar ausdrücklich verneint. Nach KEPERT<sup>5</sup> sollen die Messungen, aus denen SCHWARZENBACH und MEIER<sup>3</sup> das Bestehen des Tetrawolframats abgeleitet haben, im Rahmen der Meßgenauigkeit auch mit der Bildung des Parawolframat-A-Ions zu vereinbaren sein. Demgegenüber ist wiederholt über den experimentellen Nachweis von Di- und/oder Triwolframaten berichtet worden<sup>7-9</sup>. Da das Parawolframat-B ( $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ ) und das Metawolframat ( $[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$ ) im festen Zustand aus Di- und Triwolframat-Einheiten aufgebaut gedacht werden können, glaubte man, Triwolframate auch aus strukturellen Gründen fordern zu müssen<sup>9</sup>. KEPERT<sup>5</sup> hält jedoch den experimentellen Beweis für die Existenz von Triwolframaten nicht für erbracht, da bei den betreffenden Versuchen u. a. die Ionenstärke nicht konstant gehalten worden ist.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Diskussion der ersten Schritte der in wäßrigen Wolframatlösungen stattfindenden, zum Tetrawolframat führenden Isopolyanionenbildung. In weiteren Arbeiten sollen auch die Bildungsmechanismen anderer Polyanionen entwickelt werden.

## Strukturmodelle

Bei der vorliegenden Untersuchung wurden aus Oktaedern und Tetraedern sowie aus Kugeln aufgebaute Modelle benutzt.

Oktaeder-Tetraeder-Modelle veranschaulichen gut die Lagen der Wolframatome. Der aus den W-O-Abständen tetraedrisch aufgebaute kristalliner Monowolframate<sup>10</sup> sich ergebende durchschnittliche O-O-Abstand beträgt

$2,91 \pm 0,10 \text{ \AA}$ . Für das Parawolframat-B<sup>11</sup> erhält man aus den abgeschätzten W-O-Abständen einen O-O-Abstand von im Mittel  $2,99 \text{ \AA}$  ( $2,55$  bis  $3,25 \text{ \AA}$ ), aus den W-W-Abständen einen solchen von  $3,3 \text{ \AA}$ . Im mit dem Metawolframat isomorphen<sup>12</sup> 12-Wolframatophosphat beträgt der durchschnittliche O-O-Abstand  $2,79 \text{ \AA}$  ( $2,61$  bis  $3,10 \text{ \AA}$ )<sup>13</sup>. Auch beim jüngst untersuchten Hexawolframat  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{W}_6\text{O}_{19}$  wurden bei einem mittleren W-W-Abstand von  $3,28 \text{ \AA}$  die O-O-Abstände zu  $2,7$  bis  $3,3 \text{ \AA}$  abgeschätzt<sup>14</sup>. Die durchschnittlichen O-O-Abstände in den  $\text{WO}_4$ -Tetraedern der Monowolframate und den  $\text{WO}_6$ -Oktaedern der Polywolframate sind demnach praktisch gleich, so daß die Kanten der zum Modellaufbau benutzten Oktaeder und Tetraeder gleich lang zu wählen waren.  $\text{HWO}_4^-$ -Ionen sind in der für eine Addition präformierten Form Oktaederhälften, die durch einen Schnitt durch die Oktaederspitzen und die Mitten zweier gegenüberliegender Kanten erhalten werden.

Die Kugelmodelle verdeutlichen die Sauerstoff-Positionen und die Raumerfüllung. Bei Verwendung verschiedener Farben geben sie ferner besseren Aufschluß über die Herkunft der Sauerstoffatome. LINNETT<sup>13</sup> stellte fest, daß für das Modell des 12-Wolframatophosphats für das Molekülinnere die Kugelradien etwa 5% kleiner anzunehmen sind als für die äußere Sphäre. Aus den oben angegebenen O-O-Abständen ist zu ersehen, daß sie bis zu etwa 10% um den Durchschnittswert schwanken. Zum Modellaufbau wurden Kugeln einheitlicher Größe verwandt. Wir benutzten als  $\text{WO}_4^{2-}$ -Ionen eine tetraedrische Vierergruppe und als für eine Addition präformierte  $\text{HWO}_4^-$ -Ionen eine Vierergruppe, die durch Weglassen zweier benachbarter Kugeln eines aus Kugeln aufgebauten Oktaeders entsteht. In einigen Fällen, in denen ein Modellaufbau aus idealen Oktaedern und idealen Tetraedern nicht möglich war, haben wir unter Beibehaltung idealer Oktaeder die tetraedrische Vierergruppe in zwei Zweiergruppen aufgelöst, die im Modell einen Abstand von etwa 13% des O-O-Abstandes besitzen.

## Der Additionsmechanismus

Die hohe Geschwindigkeit der Bildung des Tetrawolframats<sup>1-4</sup>, auf Grund deren unter Annahme einer Folge von bimolekularen Schritten die Geschwindigkeitskonstanten in der Größenordnung von  $10^6 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  liegen<sup>3</sup>, spricht gegen eine Folge von Kondensationsreaktionen bei der Aggregation<sup>3</sup> (und damit gegen einen ausschließlich tetraedrischen Aufbau des Ions), da solche bekannterweise sehr viel langsamer ablaufen. So liegt die Geschwindigkeitskonstante der unter Austritt von Wasser erfolgenden Kondensation von  $\text{HCrO}_4^-$  zu  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  beispielsweise bei  $1 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ <sup>3,15</sup>. SCHWARZENBACH und MEIER<sup>3</sup> vermuteten daher, daß die Aggregation des Wolframats nach einem Additionsmechanismus erfolgt. KEPERT<sup>5</sup> hat zur Erklärung der Bildung des Parawolframat-A-Ions versucht, einen solchen näher zu beschreiben. Ihm gelang damit jedoch weder die Deutung irgendwel-

\* Unter dem Ansäuerungsgrad ist das Verhältnis der eingesetzten, unter dem Säuregrad das Verhältnis der umgesetzten Menge an  $\text{H}^+$  zur Einsatzmenge an  $\text{WO}_4^{2-}$  zu verstehen.

cher experimentellen Ergebnisse noch die Vorhersage von intermediären Spezies.

Die Idee eines Additionsmechanismus ist gleichwohl bestechend: die einfache Addition eines  $\text{WO}_4$ -Tetraeders an ein anderes Tetraeder oder bereits gebildetes Oktaeder unter Erhöhung der Koordinationszahl des Wolframs würde einerseits die hohe Reaktionsgeschwindigkeit erklären und andererseits der Tatsache gerecht werden, daß alle bisher bekannten, aus wäßriger Lösung erhältlichen Polywolframate und -molybdate  $\text{MO}_6$ -Oktaeder als Baueinheit enthalten. Die treibende Kraft für die Addition ist darin zu sehen, daß bei der Protonierung eines  $\text{WO}_4^{2-}$ -Ions (bzw. der  $\text{WO}_4$ -Gruppe eines bereits gebildeten Aggregates) W-O-Bindungen des  $\text{WO}_4$ -Tetraeders geschwächt und aufgeweitet werden und die oktaedrische Koordination den neuen Bindungsparametern besser entspricht als die tetraedrische. Der Aufbau eines Oktaeders aus einem reaktionsbereiten Tetraeder und einem *sich im erforderlichen Abstand* befindenden Reaktionspartner ist also mit einem Energiegewinn für das System verbunden. Dagegen bewirken die Coulombschen Kräfte, daß für die gegenseitige Annäherung der gleichsinnig geladenen Reaktionspartner auf den für die Addition erforderlichen Abstand Energie aufzuwenden ist. Das Zusammenspiel dieser beiden Kräfte und die geometrischen Möglichkeiten sollten darüber bestimmen, welches die Endprodukte einer Aggregation nach dem Additionsprinzip sind.

In Anbetracht der vielen Fehler, die bei früheren Diskussionen<sup>5, 6, 9</sup> insbesondere über die geometrischen Möglichkeiten des Auftretens von primären Aggregationsprodukten bei der Polywolframat- und -molybdatbildung gemacht worden sind und die hauptsächlich auf falschem Auszählen der O-Atome und ungenügendem Ausdiskutieren der bestehenden Reaktions- und Strukturmöglichkeiten beruhen, werden wir zunächst sämtliche nach dem Additionsprinzip möglichen Reaktionswege verfolgen und dann untersuchen, welche Kriterien zu einer Einschränkung der Vielzahl der Möglichkeiten führen.

Der erste Schritt des in Abb. 1 angegebenen Schemas veranschaulicht, wie man sich im Prinzip die Addition unter Aufweitung der W-O-Bindungen und die Ausbildung der oktaedrischen Koordination vorzustellen hat. Es addiert jeweils das aktive, d. h. eine protonierte  $\text{WO}_4$ -Gruppe besitzende Teilchen ( $\text{HWO}_4^-$ -Ion oder bereits gebildete Aggregate) unter Aufweitung der Koordinationssphäre dieser Gruppe an eine der Tetraeder- oder Oktaederkanten eines anderen Teilchens ( $\text{WO}_4^{2-}$ -,  $\text{HWO}_4^-$ -Ion oder bereits gebildete Aggregate). Man kann das W-Atom der aktiven  $\text{WO}_4$ -Gruppe – das ist wohl aus statistischen Gründen überwiegend das  $\text{HWO}_4^-$ -Ion – als Zentralatom auffassen und den Partner als zweizähligen Liganden. Die Zahl der nach diesem Aufbauprinzip möglichen Spezies steigt mit dem Aggregationsgrad rasch an, da die Addition an fast jede der Oktaeder- und Tetraederkanten erfolgen kann. Aus räumlichen Grün-

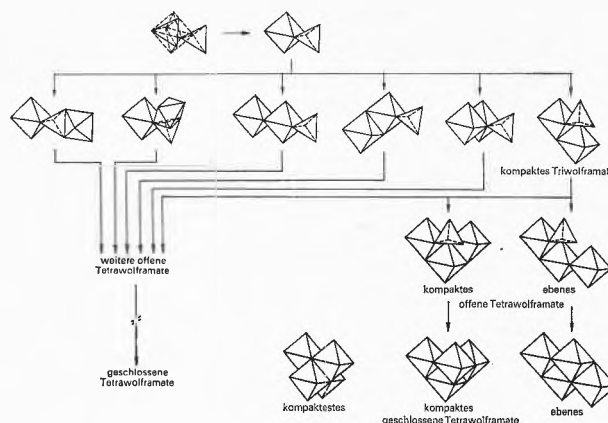


Abb. 1. Schema für die ersten Schritte der Polywolframatbildung nach dem Additionsmechanismus

den ist außer an die gemeinsame Kante zwischen Oktaeder und Tetraeder oder zweier Oktaeder lediglich an die inneren Kanten zweier benachbarter Oktaeder keine Addition möglich. An den inneren Kanten zwischen einem Oktaeder und Tetraeder kann sie dagegen sehr wohl stattfinden. Bei Addition an die inneren Oktaederkanten sind im Oktaeder-Tetraeder-Modell, wenn alle sonstigen O-O-Abstände gleich gehalten werden, die beiden Abstände zwischen den äußeren O-Atomen des Tetraeders und jeweils den benachbarten O-Atomen der Oktaeder um etwa 13% kürzer als der normale O-O-Abstand. Unter der sicher statthaften Annahme, daß sich die Verzerrungen über die ganze Dreiergruppe aus zwei Oktaedern und einem Tetraeder ausgleichen können, dürften die Abstände zwischen benachbarten O-Atomen jedoch um nicht mehr als etwa 3% von den idealen Abständen abweichen. Angesichts der Tatsache, daß im Parawolframat-B, Metawolframat und Hexawolframat  $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$  die O-O-Abstände bis zu 10% vom Durchschnitt abweichen, dürfte dies keine Behinderung der Addition an die inneren Oktaederkanten darstellen\*. Bei Addition an die inneren Tetraederkanten treten im Modell alle Abstände in der normalen Größe auf.

Als erlaubte Variation des Additionsprinzips müssen wir die Addition eines  $\text{WO}_4$ -Tetraeders an die Ecken zweier benachbarter Oktaeder ansehen (Abb. 2).

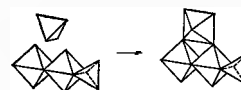


Abb. 2. Addition an die Ecken zweier Oktaeder

Nachdem wir kurz von der Seite der Reaktionspartner her die Möglichkeiten für eine Aggregation nach dem

\* Wenn der Fall leichter räumlicher Behinderung auf engem Raum mehrfach auftritt, kann sich natürlich daraus die Unmöglichkeit einer Addition ergeben.

Additionsprinzip betrachtet haben, sollen nun die Aggregationsprodukte auf ihre Strukturmerkmale hin untersucht werden. Für das aus zwei  $WO_4$ -Einheiten sich bildende, aus einem Oktaeder und einem Tetraeder aufgebaute Diwolframat bestehen sechs verschiedene Möglichkeiten zur Anlagerung einer weiteren  $WO_4$ -Gruppe (Abb. 1). Von diesen sechs, jeweils aus zwei Oktaedern und einem Tetraeder aufgebauten kettenartigen Triwolframaten führen bei aller Vielzahl der Möglichkeiten fünf bei weiterer Addition einer  $WO_4$ -Einheit nur zu Tetrawolframaten, die wiederum «offen» sind, d. h. solchen, bei denen eines der Wolframatome lediglich tetraedrische Koordination besitzt. Nur beim kompakten Triwolframat besteht neben der Bildung offener Tetrawolframate der Forderung des Additionsmechanismus entsprechend die Möglichkeit, daß «geschlossene» Tetrawolframate entstehen können (Abb. 1).

Das Schließen eines offenen Polywolframats erfordert die Addition dessen Tetraeders an ein Oktaeder. Das ist durch *intramolekulare* und *intermolekulare* Addition möglich. Erstere führt zu ringförmigen\* Gebilden (Addition an das andere Ende der Oktaederkette) oder zu solchen, bei denen der Ring noch eine Seitenkette trägt (Addition an ein Oktaeder innerhalb der Oktaederkette). Auf jeden Fall setzt Ringbildung entsprechende Konfiguration der Kette voraus\*\*. Das Schließen durch intermolekulare Addition ist nur durch Addition an bereits geschlossene Polywolframate möglich und führt zur Bildung von Seitenketten, deren Verlängerung oder Verzweigung. Grundsätzlich muß also auf jedes fertige, d. h. geschlossene Molekül einmal intramolekulare Addition stattgefunden haben. Deren Häufigkeit im Verhältnis zur intermolekularen Addition legt die durchschnittliche Größe der entstehenden Moleküle, deren jedes eine ringförmige Baueinheit besitzt, fest. Es muß erwähnt werden, daß die Addition der letzten  $WO_4$ -Einheit vor dem Ringschluß leicht sterisch behindert ist. Diese Behinderung ist bei Vorliegen idealer Oktaeder und Tetraeder bei allen Ringgrößen gleich und etwas größer als bei der Addition an die innere Oktaederkante zwischen einem Oktaeder und Tetraeder, kann sich aber auch über mehr Polyeder ausgleichen als dort. Für die beiden Vierer-«Ringe» ist die Ausgleichsmöglichkeit von der Zahl der Polyeder aus betrachtet am geringsten, doch dürften auch hier noch die Abstände zwischen benachbarten O-Atomen nach dem Ausgleich um nicht mehr als schätzungsweise 7 bis 8% von den idealen Abständen abweichen. Bemerkenswerterweise ist auf Grund einer günstigeren Ausweichsrichtung der Ausgleich über die drei Oktaeder und das Tetraeder bei dem kompakten Tetrawolframat besser möglich als bei dem ebenen. Über diesen Unterschied wird später noch ausführlicher diskutiert werden.

\* Die geschlossenen Tetrawolframate sind als Spezialfall der Ringe, nämlich der kleinstmöglichen, anzusehen.

\*\* Es ist zu bemerken, daß ab  $W_6$  alle Ringgrößen – also auch ungeradzählige – ohne Verzerrungen aufgebaut werden können.

Addition an die Ecken zweier benachbarter Oktaeder führt lediglich zur Kettenverzweigung.

Die nach dem Additionsprinzip von der Geometrie her möglichen Strukturen können wie folgt zusammengefaßt werden:

#### A. Offene (kettenartige) Polywolframate

1. Unverzweigte (gerade oder gewinkelte) Ketten
  - a) Tetraedergruppierung endständig
  - b) Tetraedergruppierung innerhalb der Kette
2. Verzweigte Ketten
  - a) Oktaeder als Verzweigungspunkt
  - b) Tetraeder als Verzweigungspunkt
  - c) Verzweigung von den Ecken zweier Oktaeder aus

#### B. Geschlossene Polywolframate

1. Reine (ebene oder gewellte) Ringe
  - a) Vierer-«Ringe»
  - b) Sechser- und höhergliedrige Ringe
2. Ringe mit (einer oder mehreren) Seitenketten
  - a) Seitenkettenverknüpfung über ein Oktaeder
  - b) Seitenkettenverknüpfung über die Ecken zweier Oktaeder
  - c) Seitenkette ohne Verzweigungen
  - d) Seitenkette mit Verzweigungen

Abb. 3 zeigt in schematischer Darstellung solche Strukturen anhand von Beispielen.

Wir wollen nun die einzelnen Additionsschritte unter dem Gesichtspunkt der gleichsinnigen Ladung der an der Aggregation beteiligten Ionen untersuchen. Dazu betrachten wir eine Lösung, die gerade angesäuert wird. In einer solchen ist die  $WO_4^{2-}$ -Konzentration groß.

Der erste Additionsschritt ist zwischen einem  $HWO_4^-$  und einem  $WO_4^{2-}$ -Ion oder zwischen zwei  $HWO_4^-$ -Ionen möglich. Von der Ladung her ist der letzte Fall viel günstiger. Das  $WO_4^{2-}$ -Ion liegt jedoch in einer außerordentlich weit höheren Konzentration vor als das  $HWO_4^-$ -Ion, so daß als Dimeres hauptsächlich das  $[W_2O_7(OH)]^{3-}$ -Ion auftreten sollte. Dies steht im Einklang mit noch nicht vollständig ausgewerteten potentiometrischen Untersuchungen an Wolframatlösungen sehr geringen Säuregrades. Von den beiden möglichen Isomeren, die sich in der Position des H-Atoms unterscheiden, sollte dasjenige sich leichter bilden und stabiler sein, bei dem sich der Wasserstoff näher an dem Tetraeder befindet, weil dann eine gewisse Abschirmung der Ladungen besteht und die Ladungsschwerpunkte der beiden Molekülhälften weiter auseinanderliegen.

Bei den weiteren Aggregationsschritten kommt eine Beteiligung des  $WO_4^{2-}$ -Ions nur noch dann in Betracht, wenn das  $WO_4$ -Tetraeder des wachsenden Ions durch Protonenaddition aktiviert wird.

Es kann wohl angenommen werden, daß das  $WO_4$ -Tetraeder eines offenen, unverzerrt aufgebauten Polywolframats eine etwa gleich große Neigung wie das  $WO_4^{2-}$ -Ion besitzt, ein Proton zu addieren, so daß aus

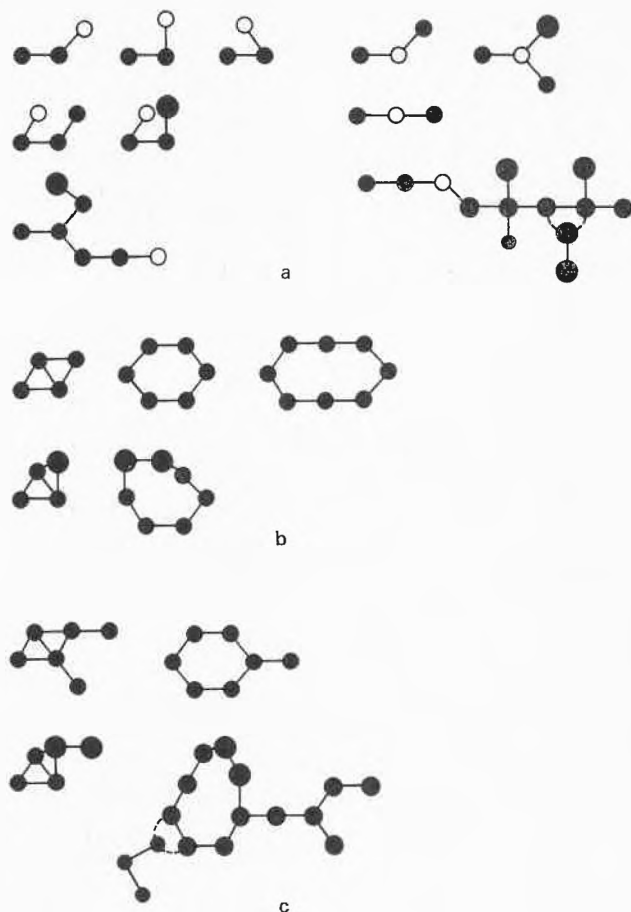


Abb. 3. Schematische Darstellung von nach dem Additionsmechanismus grundsätzlich möglichen Strukturen von Polywolframaten. — ●  $WO_6$ -Oktaeder, ○  $WO_4$ -Tetraeder, — gemeinsame Kante zwischen zwei Oktaedern oder zwischen einem Oktaeder und einem Tetraeder, (○) Eckenverknüpfung eines Oktaeders

- Kettenförmige (offene) Strukturen. Der letzte Reaktionsschritt war eine intermolekulare Addition
- Ringförmige (geschlossene) Strukturen. Der letzte Reaktionsschritt war eine intramolekulare Addition
- Ringförmige (geschlossene) Strukturen mit Seitenketten. Der letzte Reaktionsschritt kann eine intramolekulare oder eine intermolekulare Addition gewesen sein

statistischen Gründen keine weitere Protonierung des  $[W_2O_7(OH)]^{3-}$ -Ions stattfinden wird. Der zu den Triwolframaten führende Additionsschritt kann daher zwischen diesem Ion und einem  $HWO_4$ -Ion formuliert werden. Für alle sechs der strukturell verschiedenen Triwolframate  $[W_3O_{10}(OH)_2]^{4-}$  besteht die Möglichkeit verschiedener, sich in den Positionen der H-Atome unterscheidenden Isomeren. Auch hier sollten wieder diejenigen Isomeren sich leichter bilden und stabiler sein, bei denen die von den einzelnen  $WO_4$ -Gruppen stammenden Ladungen am besten abgeschirmt sind und die Ladungsschwerpunkte am weitesten auseinanderliegen. Der Vergleich der vier verschiedenen Triwolframmatstrukturen mit endständiger Tetraedergruppierung ergibt, daß mit zunehmender Kompaktheit die Abschirmung und Ladungsverteilung ein wenig ungünstiger wird. Man kann jedoch auch von dem Gesichtspunkt ausgehen, daß diejenige H-Posi-

tion bzw. Struktur am günstigsten ist, die eine Verteilung der Ladungen über möglichst viele nur einem Wolframatom angehörende O-Atome gestattet (maximaler mesomeres  $\pi$ -Bindungsausgleich). In diesem Fall sind die kompakten Strukturen günstiger.

Für die Bildung des offenen kompakten bzw. ebenen Tetrawolframats wie ganz allgemein für die Addition der letzten  $WO_4$ -Einheit vor einem intramolekularen Ringschluß gilt im wesentlichen das gleiche wie für die Bildung der Triwolframate. Wie bereits besprochen, tritt eine gewisse sterische Behinderung der Addition, am stärksten für die Tetrawolframate, auf. Wenn die Protonierung eines  $WO_4$ -Tetraeders die Schwächung und Aufweitung von W-O-Bindungen zur Folge hat und sich dies in dem Bestreben zur Aufweitung der Koordinationssphäre äußert, sollte umgekehrt eine sterische Behinderung im Bereich eines  $WO_4$ -Tetraeders dazu führen, daß die Fähigkeit, ein Proton an das Tetraeder anzulagern, stark erhöht wird. Es ist möglich, daß bereits beim kompakten Triwolframmat diese Tendenz besteht, obwohl hier die sterische Hinderung kaum Beachtung verdient. Der Effekt der sterischen Hinderung wird so gewiß weitgehend kompensiert, ohne daß es zunächst zur Aufweitung der Koordinationssphäre kommt. Der entscheidende Punkt ist nun, daß der nächste Additionsschritt, nämlich der Ringschluß durch intramolekulare Addition des protonierten  $WO_4$ -Tetraeders an das benachbarte Oktaeder, keiner gegenseitigen Annäherung zweier gleichsinniger Ladungen bedarf, sondern nur der Tetraederaufweitung zum Oktaeder. Für diesen Schritt entfällt also die zur Überwindung der Coulombschen Kräfte erforderliche Energie, und die beim Aufbau des Oktaeders freiwerdende Energie ist in vollem Umfang als Stabilisierungsenergie für das Aggregat anzusehen.

Bei allen anderen noch möglichen Reaktionsschritten treten keine weiteren neuen Gesichtspunkte vom Standpunkt der Ionenladungen auf.

Von der Geometrie und von der Seite der Ionenladungen her treten im ganzen gesehen keine sehr großen Unterschiede zwischen den verschiedenen, zu geschlossenen Aggregaten führenden intramolekularen Additionsschritten auf. Aus statistischen Gründen (vgl. Tabelle 1) sind daher nur die *Tetrawolframate* als stabile Aggregationsprodukte nach dem Additionsmechanismus zu erwarten.

Bisher haben wir den Additionsmechanismus vom Standpunkt der *Bildung* der Polywolframate untersucht. Der – sowohl von der geometrischen Seite als auch von der Seite der Ionenladungen\* – her annähernd statistische Charakter der Addition bedingt, daß nur ein Bruchteil der Additionen zur Bildung von Polywolframaten führt, die Zwischenstufen auf dem Wege zum Tetrawolframmat sind. Weil aber die Aggregation – über das Endprodukt der Aggregation nach dem Additionsmechanismus – praktisch vollständig zum Parawolframmat-A bzw. -B führt,

\* Ausnahme: intramolekularer Additionsschritt.

muß für alle Aggregationsprodukte – offene und geschlossene – außer dem Tetrawolframat selbst oder einem Molekülteil, der dem Tetrawolframat entspricht, gleichzeitig auch eine hohe Zerfallsgeschwindigkeit angenommen werden. Die Geschwindigkeitskonstante für die bimolekulare Additionsschritte ist daher noch viel höher, als sie aus der Bildungsgeschwindigkeit für das Tetrawolframat in drei oder vier Schritten<sup>3</sup> abzuleiten ist.

Den verschiedenen Bildungsmöglichkeiten für ein und dasselbe Aggregat entsprechend können diese auch auf verschiedene Weise zerfallen. Unter der Annahme, daß nur solche Zerfallsweisen möglich sind, die der Umkehrung eines prinzipiell möglichen Additionsschrittes entsprechen (so daß beim weiteren Zerfall der Bruchstücke schließlich *in sich zusammenhängende*  $WO_4$ -Einheiten vorliegen), und mit der weiteren Annahme, daß bei jedem Zerfallsschritt aus energetischen Gründen nur *ein* Oktaeder zerstört werden darf, kann man die Zahl der Zerfallsmöglichkeiten für die verschiedenen offenen und geschlossenen Strukturen ermitteln. Dabei findet man, daß für die ringförmigen Strukturen überhaupt keine Zerfallsmöglichkeit besteht. Der erste Abbauschritt würde immer gleich (mindestens) zwei Oktaeder zerstören. Die kettenartigen Strukturen mit  $180^\circ$ - bzw.  $120^\circ$ -Winkeln dagegen besitzen die meisten Zerfallsmöglichkeiten. Kettenstrukturen mit  $90^\circ$ - und  $60^\circ$ -Winkel\* sind wieder stabiler. Sie können nur in der umgekehrten Reihenfolge ihres Aufbaues wieder zerfallen. Eine Verzweigungsstelle, gleich welcher Art, bewirkt als solche weder eine Erhöhung noch Erniedrigung der Zerfallsmöglichkeiten. Zu beachten ist, daß die Tatsache des Geschlossenseins eines Polywolframats nicht das gesamte Molekül vor dem Zerfall schützt. Nur der ringförmige Teil der Polywolframate ist stabil. Seitenketten werden abgebaut.

In Tabelle 1 sind die Zerfallsmöglichkeiten für einige Aggregationsprodukte angegeben. Es ist ferner die relative Wahrscheinlichkeit für die Bildung der Aggregate aus den im Aggregationsgrad um 1 niedrigeren Vorstufen angeführt. Daraus ist zu berechnen, daß die Wahrscheinlichkeit für die Bildung der Tetrawolframate als Endprodukte der Aggregation etwa  $10^4$  mal größer ist als für einen Hexawolframatring.

Es soll nun noch kurz über die unterschiedliche Bildungswahrscheinlichkeit der beiden Tetrawolframate diskutiert werden. Die Zahl der Zerfallsmöglichkeiten für das noch offene ebene Tetrawolframat ist doppelt so groß wie die für das noch offene kompakte Tetramere. Von der Seite der Geometrie ist das kompakte Wolframat ebenfalls bevorzugt, worauf schon kurz hingewiesen wurde. Abb. 4 zeigt das kompakte Triwolframat im Kugelmodell. Das äußere Sauerstoffatom  $A_1$  des  $WO_4$ -Tetraeders behindert die neu hinzu kommende  $WO_4$ -Gruppe, von der ein Sauerstoffatom die Position C ein-

Tabelle 1. Bildungswahrscheinlichkeiten und Zerfallsmöglichkeiten für Polywolframate

Poly-wolframat $W_n$	Relative Bildungswahrscheinlichkeit aus der Vorstufe $W_{n-1}$ *	Möglichkeiten für einen Zerfall in zwei Teile
	1/1	1
	1/16	2
	4/16	2
	2/16	1
	4/16	1
	1/16	2
	4/16	2
	< 1/16	2
	$\approx 1/16$	1
	1/18	3
	1/21	4
	1/24	5
	-	2

\* Die Additionsmöglichkeiten an die Ecken zweier benachbarter Oktaeder sind nicht berücksichtigt.

nehmen möchte. Die Behinderung ist für die beiden Additionsmöglichkeiten verschieden stark. Auf dem Wege zum kompakten Tetrawolframat ( $K$ ) kann sich das  $HWO_4^-$ -Ion dem Triwolframat stärker nähern, ohne daß das die Addition behindernde Sauerstoffatom seine Lage ändern muß. Dem entspricht ein weniger verzerrtes neu aufgebautes Oktaeder, wenn wir zunächst für den schon vorher vorhandenen Molekülteil ideale Oktaeder-Tetraeder-Struktur annehmen, und folglich sind auch die über das ganze Molekül auszugleichenden Verzerrungen geringer. Ferner stimmen in diesem Fall die Rich-

\* Der  $60^\circ$ -Winkel ist bei einer Kettenstruktur aber nur in Kombination mit einem Tetraeder möglich.

tung des ankommenden  $\text{HWO}_4^-$ -Ions und die Ausweichrichtung des die Addition behindernden Sauerstoffatoms fast überein, während sie auf dem Wege zum ebenen Tetrawolfram (E) etwa senkrecht zueinander stehen.  $A_2$  und  $B_2$  sind die Positionen der äußeren Tetraederatome, wenn die Aufweitung zum Oktaeder erfolgt ist. Als Endprodukt einer Aggregation nach dem Additionsmechanismus ist demnach stark bevorzugt das kompakte Tetrawolfram zu erwarten.

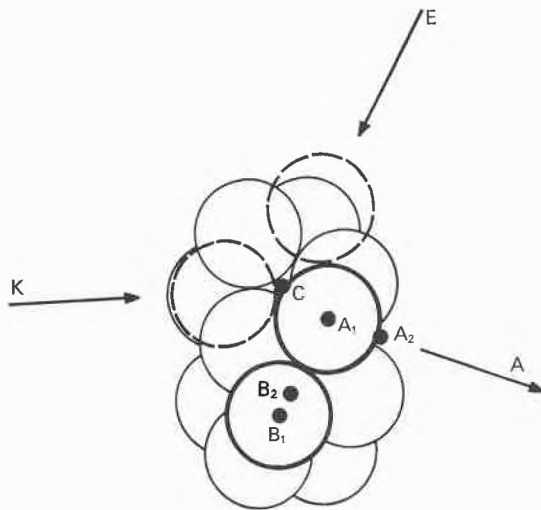


Abb. 4. Demonstration der unterschiedlichen Wahrscheinlichkeit für die Bildung des ebenen und des kompakten Tetrawolframs im Kugelmodell. – Das Kugelmodell stellt das kompakte Triwolfram dar. Die beiden äußeren O-Atome des Tetraeders sind dick gezeichnet.  $A_1-B_1$  ist die normale Lage,  $A_2-B_2$  die nach der Tetraederaufweitung neue Lage der äußeren O-Atome des Tetraeders. Mit K und E sind die Richtungen des ankommenden  $\text{HWO}_4^-$ -Ions für den Fall der Bildung des kompakten und des ebenen Tetrawolframs bezeichnet. A ist die Ausweichrichtung des die Addition behindernden O-Atoms. Die gestrichelten Kreise verdeutlichen die ohne Änderung der Lage dieses O-Atoms unterschiedliche Annäherungsmöglichkeiten des  $\text{HWO}_4^-$ -Ions an das Triwolfram-Ion

### Diskussion

Für die beim Ansäuern einer wässrigen Wolframatlösung aus den tetraedrischen  $\text{WO}_4^{2-}$ -Ionen sich bildenden  $\text{HWO}_4^-$ -Ionen ist wegen der Änderung der Bindungsparameter das Oktaeder das energetisch günstigere Koordinationspolyeder. Die Aufweitung der Koordinationssphäre kann in geometrisch ganz einfacher Weise und daher sehr schnell durch Addition an ein anderes Tetraeder oder bereits gebildetes Oktaeder erfolgen. Für die gegenseitige Näherung der gleichsinnig geladenen Teilchen auf den für die Addition erforderlichen Abstand ist aber ein Energiebetrag von ähnlicher Größe aufzuwenden, wie er beim Aufbau eines Oktaeders frei wird. Von dieser Vorstellung ausgehend führen die Energiebilanzen und die Beachtung der relativen Wahrscheinlichkeiten der verschiedenen geometrischen Möglichkeiten ganz eindeutig und in Übereinstimmung mit dem Experiment zu einem aus 4  $\text{WO}_4^{2-}$ - und 4  $\text{H}^+$ -Ionen

aufgebauten Tetrawolfram als Endprodukt der Addition. Im Hinblick auf die definierten Folgeprodukte bei der weiteren Aggregation (Parawolfram-A, Parawolfram-B) war ein definiertes Polywolfram als Endprodukt nach dem Additionsmechanismus auch zu fordern. Mit dem Aggregationsgrad  $\leq 6$  erfüllt das Tetrawolfram ferner die Bedingung, daß es als direkte Vorstufe bei der Bildung des Hexawolframs Para-A angesehen werden kann. Für den direkten, d.h. ohne Irrläufer zum Tetrawolfram führenden Weg kann folgendes Reaktionsschema aufgestellt werden (\* = von den bestehenden Möglichkeiten die kompaktesten Formen):



Da die Bildung größerer Polywolframate wegen der im Verhältnis zu den Aufbaureaktionen ebenfalls sehr rasch ablaufenden Zerfallsreaktionen weniger wahrscheinlich ist, gibt dieses Reaktionsschema gleichzeitig die Zwischenstufen an, die in der Lösung in den höchsten Konzentrationen auftreten, wenn man von den nicht nach dem Additionsmechanismus aufgebauten Folgeprodukten absieht. Auf Grund einer Analyse der Lösung würde man daher auf eine überwiegend gerichtet stattfindende Addition schließen, obwohl diese in Wirklichkeit statistisch erfolgt.

Bei den geschlossenen Tetrawolframaten liegt eine Verknüpfungsart der  $\text{WO}_6$ -Baueinheiten vor, die in den anderen der nach dem Additionsprinzip von der Geometrie her möglichen Polywolframate nicht wieder vorkommt. Genau die gleiche Verknüpfungsart liegt aber auch bei den kompakten Isopolymolybdaten  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-16-19}$  und  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-20}$ , dem  $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ -Ion<sup>14</sup> sowie, wie wir in einer weiteren Arbeit noch ableiten werden, beim  $[\text{W}_6\text{O}_{19}(\text{OH})_3]^{5-}$ -Ion (Parawolfram-A) vor. Sie ist dadurch gekennzeichnet, daß jedes Oktaeder mit (mindestens) zwei anderen über zwei aneinandergrenzende Oktaederkanten verbunden ist, die einen Winkel von  $60^\circ$  bilden. Jedes Oktaeder ist damit mit mindestens einem Sauerstoffatom koordiniert, das (mindestens) drei Oktaedern gemeinsam angehört. Bei dem weniger kompakten \* Polywolfram  $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-11}$  (Parawolfram-B) ist obige Verknüpfungsart bei einigen der  $\text{WO}_6$ -Oktaeder nicht erfüllt. Bei diesem und dem ebenfalls

\* Der Begriff der Kompaktheit bezieht sich in unserer Diskussion auf die W- bzw. Mo-Atome. Die O-Atome bilden immer dichteste Kugelpackungen. Als Maß für Kompaktheit einer Oktaederanordnung erweist sich die durchschnittlich auf ein M-Atom entfallende Anzahl von M-O-M-Bindungen als zweckmäßig.

weniger kompakten Polywolframat [ $W_{12}O_{38}(OH)_2$ ]<sup>6-12,21</sup> (Metawolframat) kommen zusätzlich auch Verknüpfungen über Ecken vor. Eckenverknüpfungen haben wir in der Diskussion des Additionsmechanismus als grundsätzlich erlaubt angesehen. Als Ursache für die besondere Stabilität der geschlossenen Tetrwolframate (und der anderen ringförmigen, aber aus statistischen Gründen sehr viel weniger wahrscheinlichen Polywolframate) wurde abgeleitet, daß bei diesen bei der Entfernung einer  $WO_4$ -Gruppe im ersten Abbauschritt immer gleich (mindestens) zwei Oktaeder zerstört würden. Wendet man dieses Kriterium auch auf das Parawolframat-B an, ist damit auch dessen Stabilität erklärt. Bei allen anderen oben angeführten Ionen ist dieses Kriterium selbstverständlich auch erfüllt.

In jüngster Zeit hat KEPERT<sup>22</sup> zur Erklärung der Bildung von Spezies definierter Aggregationsgrade, des unterschiedlichen Ausmaßes der Aggregation bei den verschiedenen Metallen und der besonderen Strukturen eine Hypothese veröffentlicht, die nur auf der Größe und Ladung der Metallatome beruht. Die Metallatome in den über Kanten verknüpften  $MO_6$ -Oktaedern sollen gegenseitigen Coulombschen Abstoßungskräften unterliegen. Diesem Zwang paßt sich das System durch Entfernung der Metallatome aus den Oktaederzentren an, was um so leichter möglich ist, je kleiner das Metallatom ist. Der Aggregation wird dadurch eine Grenze gesetzt, daß es bei zunehmender Molekülgröße immer schwieriger wird, den elektrostatischen Abstoßungskräften durch Oktaederverzerrungen auszuweichen. Diese Coulombsche Barriere wird bei den Polymetallaten, die nur über Kanten verknüpfte Oktaeder besitzen, bei kleinen  $M^{n+}$ -Ionen später erreicht als bei den großen: das  $V^{5+}$ -Ion bildet noch Dekavanadate, das  $Mo^{6+}$  Okta- und Heptamolybdate und das  $W^{6+}$ ,  $Nb^{5+}$  und  $Ta^{5+}$  nur noch Hexametallate. Auch die Verknüpfungsart der Oktaeder wird daraus abgeleitet. Bei den vier Verknüpfungsmöglichkeiten für drei Oktaeder kann das Metallatom bei der  $60^\circ$ -Verknüpfung am besten und bei zunehmendem M-M-Winkel ( $90^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $180^\circ$ ) immer schlechter aus dem Oktaederzentrum ausweichen. Für ein Tetrametallat leitet KEPERT aus dieser Hypothese die in Abb. 1 dargestellte Struktur des kompaktesten Tetrwolframats ab. Die Elementarzelle des Lithiumwolframats  $7Li_2WO_4 \cdot 4H_2O$ <sup>23</sup> ist mit diesem Tetrwolframat in der Zellenmitte und  $WO_4^{2-}$ -Gruppen auf den Kantenmitten aufgebaut. Dieser experimentelle Nachweis für die Existenz der Struktur wird als weitere Stütze für die Hypothese betrachtet. Die Strukturen der von uns vorgeschlagenen geschlossenen ebenen und kompakten Tetrwolframate werden ausdrücklich ausgeschlossen. Auch die von uns angenommene Struktur für das Parawolframat-A<sup>24</sup> entspricht nicht den Vorschlägen KEPERTS für ein Hexametallat. Ohne daß hier die Grundlage der Hypothese in Frage gestellt werden soll, versucht sie die Probleme der Polymetallatchemie nur von der Seite der fertigen Aggregate aus zu erklären. Diese Aggregate müssen

sich aber auch auf irgendeine Weise gebildet haben. Die hohe Bildungsgeschwindigkeit für das Tetramolybdat<sup>25</sup> und Tetrwolframat<sup>1-4</sup>, die nur ganz einfache Bildungsweisen aus den Monomeren zuläßt, wird von KEPERT nicht beachtet. Auch für das Hexawolframat Para-A und das Heptamolybdat ist sie noch so groß, daß auch hier ein einfacher Bildungsmechanismus angenommen werden muß. Eine nur aus den Strukturen ohne Beachtung der Bildungsmöglichkeit abgeleitete Hypothese wäre nur für Aggregate zulässig, deren Bildung extreme Bedingungen (lange Zeit, hohe Temperaturen u. a.) erfordert. So ist beispielsweise auch die Verbindung  $7Li_2WO_4 \cdot 4H_2O$  mit der kompaktesten  $W_4O_{16}$ -Gruppe in der Zellenmitte durch Erhitzen von festem Lithiumwolframat dargestellt worden. In einem Additionsmechanismus kann sich dieses Tetramere nur bilden, wenn gleichzeitig alle vier  $WO_4$ -Tetraeder in der richtigen räumlichen Anordnung zusammenkommen.

In der Literatur<sup>9,5,26</sup> wird als der Protonierung des  $MO_4^{2-}$ -Ions ( $M = Mo, W$ ) folgender Schritt die Aufweitung der Koordinationssphäre des  $HMO_4^-$ -Ions durch Anlagerung von Wasser als wesentlich angesehen. Dabei wird teils einfache Koordination des Wassers<sup>5,9</sup>, teils aber auch die Bildung von zwei OH-Gruppen aus einem eingebauten  $H_2O$ -Molekül angenommen<sup>9,26</sup>. Auf Grund der hohen Bildungsgeschwindigkeit des Tetrwolframat- und -molybdations kann die letzte Annahme jedoch von vornherein ausgeschlossen werden, denn dies würde eine Kondensationsreaktion bei der anschließenden Aggregation erfordern.

Mono- und Dimetallate müssen, wenn sie nur aus Oktaedern aufgebaut sein sollen, zwei  $H_2O$ -Moleküle anlagern. Gleichzeitig ist aber auch für die Bildung des Dimetallats eine Reaktion zwischen zwei  $HMO_4^-$ -Ionen erforderlich, was im Widerspruch zu den potentiometrischen Messungen an Wolframatlösungen geringen Säuregrades steht. Von den Trimetallaten ab ist der Einbau eines oder zweier  $H_2O$ -Moleküle möglich. Auch hier lautet die allgemeine Formel der Aggregate  $(HMO_4^-)_n$  mit der entsprechenden Zahl an  $H_2O$ -Molekülen. Die unter Anlagerung von  $2H_2O$  aufbaubaren Aggregate sind sämtlich kettenartig\* ( $M-M-M$ -Winkel  $180^\circ$ ,  $120^\circ$  und  $90^\circ$ ), diejenigen unter Einbau von  $1H_2O$  enthalten die «ring»-förmige  $M_3O_{13}$ -Gruppierung (alle  $M-M-M$ -Winkel  $60^\circ$ ), von der (ab  $M_4$ ) Ketten abzweigen. Die Reihe mit  $2H_2O$  ist direkt aus den Komponenten aufbaubar. Für die Reihe mit  $1H_2O$  dagegen können zwei Bildungsmöglichkeiten diskutiert werden. Einmal kann aus einem Aggregat mit zwei  $H_2O$ -Molekülen eines gegen ein  $HMO_4^-$ -Ion ausgetauscht werden; zum andern kann ein  $H_2O$ -Molekül an das offene kompakte Triwolframat (oder ein höheres Aggregat, das die Gruppierung besitzt) angelagert werden. Die beiden Möglichkeiten unterscheiden sich wesentlich darin, daß die Vorstufen bei der letzteren im Fall der Wolframate in Übereinstimmung

\* Verzweigungen sind möglich.

mit dem Experiment auch unter Beteiligung eines  $\text{MO}_4^{2-}$ -Ions, damit nicht ausschließlich aus Oktaedern aufgebaut und mit den Vorstufen des von uns vorgeschlagenen Additionsmechanismus identisch sind.

Wenn wir die Verhältnisse bei dem Trimetallat mit einem eingebauten  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül zunächst unter der Annahme betrachten, dies sei nach der erstgenannten Möglichkeit aufgebaut worden (was für das Wolframat nicht zutreffen kann), dann sollte das Wassermolekül der  $\text{M}_3\text{O}_{13}$ -Gruppierung mit annähernd gleicher Leichtigkeit unter Aufbau einer  $\text{M}_4\text{O}_{16}$ -Gruppe gegen ein weiteres  $\text{HMO}_4^-$ -Ion ausgetauscht werden können wie das erste Wassermolekül der kettenartigen Aggregate. Wir hätten also wiederum ein *Tetrameres als Endprodukt* zu erwarten. Als Struktur für die  $\text{M}_4\text{O}_{16}$ -Gruppe käme aber außer derjenigen des ebenen und des kompakten auch die des kompaktesten Tetrawolframats in Betracht, je nachdem, wo sich bei dem Dimetallat die beiden  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle befunden haben.

Untersuchen wir die Verhältnisse nun unter der Annahme der Anlagerung eines  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls an das kompakte Trimere. Bei der Bildung des geschlossenen kompakten bzw. ebenen Tetrawolframats aus dem kompakten Triwolframat nach dem vorn vorgeschlagenen Mechanismus nimmt ein O-Atom des neu hinzukommenden  $\text{HWO}_4^-$ -Ions die Position C (Abb. 4) ein. Diese müßte auch von dem O-Atom des Wassermoleküls eingenommen werden.

Wir denken uns nun das Tetraeder des Trimeren schon protoniert und aufgeweitet, so daß die äußeren Tetraederatome die Positionen  $A_2$  und  $B_2$  besetzen. Dann ergibt sich bei der Addition des  $\text{HWO}_4^-$ -Ions ein Energiegewinn aus dem Aufbau zweier Oktaeder; aufgewandt werden muß hingegen die Energie für die Annäherung des negativ geladenen  $\text{HWO}_4^-$ -Ions an das Primäre. Bei der Anlagerung des  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls dagegen ergibt sich ein Energiegewinn aus dem Aufbau eines Oktaeders, und aufgewandt werden muß ebenfalls ein wenn auch geringerer Energiebetrag für die Annäherung des  $\text{H}_2\text{O}$ -Dipols an das Primäre. Da der Energiegewinn aus dem Aufbau eines Oktaeders in jedem der beiden Fälle sich aufhebt, haben wir den Energiegewinn bzw. -aufwand eines «normalen» Additionsschrittes (Energiegewinn aus dem Aufbau eines Oktaeders minus Energieaufwand für die gegenseitige Näherung der gleichsinnig

geladenen Ionen) mit dem Energieaufwand für die Annäherung des  $\text{H}_2\text{O}$ -Dipols an das Primäre zu vergleichen. Aus unseren noch nicht vollständig ausgewerteten potentiometrischen Untersuchungen an Wolframatlösungen sehr geringen Säuregrades ist nun abzuleiten, daß schon ein «normaler» Additionsschritt einen Energiegewinn für das System bringt. Daraus folgt, daß die Bildung des Tetrawolframats günstiger ist als die eines Triwolframats  $[\text{W}_3\text{O}_{13}\text{H}_5]^{3-}$ .

Die Tetraederaufweitung des  $\text{HWO}_4^-$ -Ions unter Anlagerung von zwei Wassermolekülen ist wahrscheinlich deshalb ungünstiger als die unter Anlagerung eines  $\text{WO}_4^-$ -Tetraeders bzw.  $\text{WO}_6$ -Oktaeders, weil letztere als zwei-zählige Liganden fungieren.

#### Literaturverzeichnis

1. O. GLEMSEK und K. H. TYTKO, *Z. Naturforsch.* 24b (1969) 648.
2. O. GLEMSEK, K. H. TYTKO und H. DIEBLER, demnächst.
3. G. SCHWARZENBACH und J. MEIER, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 8 (1958) 302.
4. G. SCHWARZENBACH, G. GEIER und J. LITTLER, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 2601.
5. D. L. KEPERT, *Progr. Inorg. Chem.* 4 (1962) 199.
6. I. LINDQVIST, *Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis* 15 (1950) No. 1.
7. D. J. BETTINGER und S. Y. TYREE, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 3355.
8. K. PAN und T. M. HSEU, *Bull. Chem. Soc. Japan* 26 (1953) 126; K. PAN, S. F. LIN und S. T. SHENG, *Bull. Chem. Soc. Japan* 26 (1953) 131.
9. M. L. FREEDMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2072.
10. *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, Ed. L. E. SUTTON, The Chemical Society, London 1958.
11. I. LINDQVIST, *Acta Crystallogr. (Copenhagen)* 5 (1952) 667; W. N. LIPSCOMB, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 132.
12. R. SIGNER und H. GROSS, *Helv. Chim. Acta* 17 (1934) 1076.
13. J. W. LINNETT, *J. Chem. Soc. (London)* 1691, 3796.
14. G. HENNING, Dissertation, Freie Universität, Berlin 1968.
15. J. H. SWINEHART und G. W. CASTELLAN, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 278.
16. I. LINDQVIST, *Ark. Kemi* 2 (1950) 325.
17. E. SHIMAO, *Nature* 214 (1967) 170.
18. H. T. EVANS, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 3275.
19. B. M. GATEHOUSE und P. LEVERETT, *Chem. Comm.* 1968, 901.
20. I. LINDQVIST, *Ark. Kemi* 2 (1950) 349.
21. J. F. KEGGIN, *Proc. Roy. Soc. (London)* A144 (1934) 75.
22. D. L. KEPERT, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 1556.
23. A. HÜLLEN, *Naturwiss.* 51 (1964) 508.
24. O. GLEMSEK und K. H. TYTKO, noch unveröffentlicht.
25. O. GLEMSEK und W. HÖLTJE, *Angew. Chem.* 78 (1966) 756.
26. F. A. COTTON und G. WILKINSON, *Anorganische Chemie*, Weinheim 1967.