

$[V_{18}^{IV}O_{42}H_9(V^VO_4)]^{6\ominus}$ und $[V_{12}^{IV}V_6^VO_{42}(SO_4)]^{8\ominus}$, zwei neuartige «Heteropolyanionen» gleicher Cluster-Struktur mit stark unterschiedlicher Elektronenpopulation

Achim Müller*, Joachim Döring, Hartmut Bögge und Erich Krickemeyer

Abstract: The two compounds $Na_6[V_{18}^{IV}O_{42}H_9(V^VO_4)] \cdot 21 H_2O$ (**1**) and $(NH_4)_8[V_{12}^{IV}V_6^VO_{42}(SO_4)] \cdot 25 H_2O$ (**2**) have been prepared and characterized by X-ray structure analysis. Both anions exhibit a large difference in the electron population of their $V_{18}O_{42}$ cluster shells.

Iso- und Heteropolyanionen der Übergangselemente Mo und W enthalten die Metalle normalerweise in der höchsten Oxidationsstufe, wobei die Koordinationspolyeder in der Regel verschiedenartig verknüpfte Oktaeder sind. Beim Vanadium sind die Verhältnisse hingegen anders, und die relevante Cluster-Chemie bereitet immer wieder Überraschungen, weil die Koordinationsmöglichkeiten so vielfältig sind und V^{IV} und V^V gleichrangig nebeneinander vorliegen können^[1-3].

Wir haben jetzt die neuartigen gemischtvalenten Clusterverbindungen $Na_6[V_{18}^{IV}O_{42}H_9(V^VO_4)] \cdot 21 H_2O$ (**1**) und $(NH_4)_8[V_{12}^{IV}V_6^VO_{42}(SO_4)] \cdot 25 H_2O$ (**2**) erhalten^[4] und durch Elementaranalyse (einschliesslich manganometrischer Bestimmung der V^{IV} -Anteile^[5]), IR-Spektroskopie^[4], magnetische Messungen^[4] sowie Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[6] charakterisiert.

Das strukturelle Basis-Fragment der Anionen von **1** und **2** besteht aus zwölf verzerrten VO_6 -Oktaedern, die über Ecken und Kanten verknüpft sind und zusammen mit dem zentralen Tetraeder eine Struktur vom α -Keggin-Typ^[7] bilden. Strukturell ist neu, dass über jedem der sechs V_4O_4 -Achtlinge noch eine $V=O$ -Gruppe «steht»^[8], die zusammen mit den vier O-Atomen der Achtlinge je eine stark verzerrte tetragonale Pyramide bildet. Die T_d -Symmetrie (bei **1** angenähert) des Keggin-Anions bleibt dabei bemerkenswerterweise erhalten^[9].

Jedes Vanadiumatom der so entstandenen «V-Schale», die etwa kugelförmig ist, besitzt eine kurze Bindung zu einem terminalen Sauerstoffatom und vier längere zu den μ_3 -O-Atomen. Dabei unterscheiden

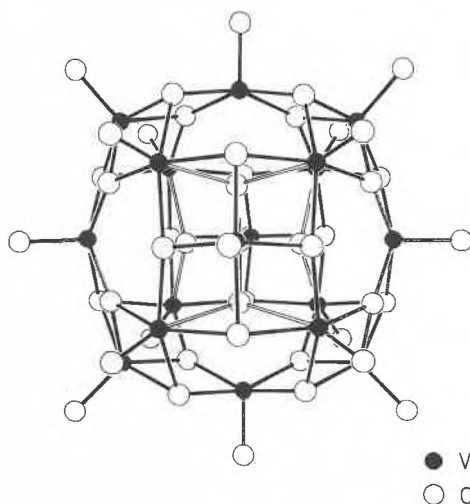


Fig. 1. Struktur des $[V_{18}^{IV}O_{42}H_9(V^VO_4)]^{6\ominus}$ -Anions (ohne H-Atome) in Kristallen von **1**. Ausgewählte interatomare Abstände; in Klammern die Werte für $[V_{12}^{IV}V_6^VO_{42}(SO_4)]^{8\ominus}$ [pm], Mittelwerte): $V \dots V$ 293 (291), $V-O_{\text{term}}$ 161 (159), $V-(\mu_3-O)$ (in fast planaren Sechsringen) 191 (191), $V-(\mu_3-O)$ (in sesselförmigen Sechsringen) 200 (198), V («Keggin-Schale»)– (μ_4-O) 239 (257), V (Zentrum)– (μ_4-O) 170 ($S-(\mu_4-O)$ 149), Zentrum– V («Keggin-Schale») 361 (364). Ausgewählte Bindungswinkel; Werte für $[V_{12}^{IV}V_6^VO_{42}(SO_4)]^{8\ominus}$ in Klammern ($^\circ$), Mittelwerte): $V-O-V$ (in fast planaren Sechsringen) 147 (145), $V-O-V$ (in sesselförmigen Sechsringen) 123 (133).

sich die μ_3 -O-Atome dadurch, dass sie entweder in sesselförmigen oder in fast planaren V_3O_3 -Sechsringen auf der Oberfläche der Anionen vorliegen. Die zwölf Vanadiumatome in den V_3O_3 -Sechsringen bilden zusätzlich sehr lange und schwache Bindungen zu den Sauerstoffatomen der zentralen Tetraeder. Diese Tetraeder haben angenähert die gleichen V–O- bzw. S–O-Abstände wie das einfache Orthovanadation $VO_4^{3\ominus}$ (172 pm)^[10] bzw. das Sulfat $SO_4^{2\ominus}$ (149 pm)^[10].

Ausserordentlich bemerkenswert ist, dass in **1** (Pseudo-Heteropolyanion) ein Vanadium(v)-Zentrum in eine «vollständig reduzierte Umgebung», bestehend aus V^{IV} -Atomen, eingeschlossen ist. Ungewöhnlich ist auch, dass die «Cluster-Schale» des Anions von **1** bei gleicher Topologie 6 Elektronen «mehr aufnimmt» als die von **2**. Dies impliziert, dass die hier diskutierten gemischtvalenten V–O-Cluster interessante Mehrelektronenprozesse bewirken sollten!

Die Beschreibung von **2** als $V_{12}^{IV}V_6^VO$ -System ist aufgrund des delokalisierten Elektronenzustands nur formal. Dies ergibt sich aus dem gemessenen magnetischen Moment^[4] und anhand von V–O-Bindungsvalenzsummen (Ergebnis für **1**: ein V^V im Zentrum; vgl.^[5]). Auch wegen der sehr schwachen Wechselwirkung mit den zentralen Tetraedern ist für die «Elektronenspeicherfunktion» lediglich die «Schale» (d. h. ohne das zentrale Tetraeder) verantwortlich.

Diese Resultate zeigen, dass es kaum ein Element mit einer so vielfältigen «gemischtvalenten Clusterchemie» gibt wie Vanadium (vgl.^[1,8]). Besonders für den Magnetochemiker ist es eine grosse Herausforderung, die $V^{IV}/V^V/O$ -Cluster zu untersuchen, da vielseitige Spin-Wechselwirkungen zwischen den d^1 -Zentren, deren Zahl ihrerseits stark variieren kann, möglich sind. Auch bei der Oxidation von H_2S in Kokereigasen im Stretford-Prozess^[11] treten gemischtvalente Polyvanadate als schwarze Niederschläge auf und verursachen die V-Verluste in den im Kreis geführten Reaktionslösungen^[12].

Eingegangen am 28. Juli 1988 [FC 148]

- [1] A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, H.-J. Walberg, H. Bögge, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1060; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1045.
- [2] A. Müller, M. Penk, E. Krickemeyer, H. Bögge, H.-J. Walberg, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [3] Vgl. auch A. Bino, S. Cohen, C. Heitner-Wirguin, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 429.
- [4] Zur Herstellung von **1** werden 2.0 g $NaVO_3$ in 100 mL heissem Wasser gelöst. Unter Rühren gibt man portionsweise 0.8 g Hydraziniumsulfat hinzu und rührt noch weitere 5 min bei ca. 85°C. Nach dem Abkühlen (im geschlossenen Gefäss) auf 20°C stellt sich langsam ein pH-Wert von etwa 8 ein. Die ausgefallenen schwarzen Kristalle von **1** werden nach 24 h abfiltriert, zweimal mit je 100 mL 50prozentigem 2-Propanol, 2-Propanol sowie Diethylether gewaschen und im Argon-Strom getrocknet (Ausbeute: 0.25 g). IR-Hauptabsorptionsbanden (Festkörper/CsI-Pressling): $\nu(H_2O)/$

* Korrespondenz: Prof. Dr. A. Müller
Anorganische Chemie I
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1
(Bundesrepublik Deutschland)

- $\nu(\text{OH}) = 3450$ (s) (br); $\delta(\text{H}_2\text{O}) = 1628$ (m); $\nu(\text{V-O}_{\text{term}}) = 967$ (s); $\nu_{\text{as}}(\text{VO}_4^{3\ominus}) = 799$ (s); $\nu_{\text{as}}(\text{V}-(\mu_3\text{-O})) = 683$ (m), 629 (m) cm^{-1} . Zur Herstellung von **2** werden 6.2 g NH_4VO_3 unter Rühren bei 75 °C in 250 mL H_2O gelöst. Nach Zugabe von 1.37 g Hydraziniumsulfat wird 5 min bei 75 °C weitergerührt. Dann wird mit 1 N H_2SO_4 ein pH-Wert von etwa 3.5 eingestellt und im geschlossenen Gefäß bei 20 °C zur Kristallisation stehengelassen. Nach 20 h wird die überstehende Lösung von den ausgefallenen schwarzen Kristallen von **2** abdekantiert. Die Kristalle werden mit kaltem Wasser, Aceton und Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet (Ausbeute: 2.8 g). IR-Hauptabsorptionsbanden (Festkörper/CsI-Pressling): $\nu(\text{H}_2\text{O}) = 3600\text{--}3200$ (s); $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_4^{\oplus}) = 3177$ (s); $\delta(\text{H}_2\text{O}) = 1625$ (m); $\delta(\text{NH}_4^{\oplus}) = 1410$ (s); $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_4^{2\ominus}) = 1159$ (m); $\nu(\text{V-O}_{\text{term}}) = 976$ (s); $\nu_{\text{as}}(\text{V}-(\mu_3\text{-O})) = 712$ (s) cm^{-1} . Die Verbindungen haben $\mu_{\text{M,eff}}$ -Werte von 4.5 (**1**) und 4.0 μ_{B} (**2**) bei 290 K (nach diamagnetischer Korrektur).
- [5] Das manganometrisch bestimmte $\text{V}^{\text{IV}}:\text{V}^{\text{V}}$ -Verhältnis beträgt bei **1** 18:1 und bei **2** 12:6. Da ausserdem die Na-Positionen in **1** kristallographisch eindeutig sind (die Sauerstoffatome der Anionen und des Kristallwassers bilden eine annähernd oktaedrische Koordinationssphäre um jedes Kation), steht damit auch die Zahl der H-Atome fest. Die H-Atome des Anions verteilen sich auf die zwölf μ_3 -Sauerstoffatome der «Schale», die in den sesselförmigen V_3O_3 -Sechsringen vorliegen. Die O-Atome der fast planaren V_3O_3 -Sechsringe sind wie erwartet nicht protoniert. Drei Protonen können aufgrund der kurzen (255(7)–276(7) pm) Abstände zwischen μ_3 -O- und unprotonierten O_{term} -Atomen benachbarter Anionen lokalisiert werden. Die übrigen sechs Protonen sind fehlgeordnet auf die restlichen neun Positionen verteilt. Diese Protonenverteilung sowie das $\text{V}^{\text{IV}}:\text{V}^{\text{V}}$ -Verhältnis in **1** und in **2** wird durch die Berechnung von Bindungswertsummen für die O- bzw. V-Atome bestätigt (Bindungswert $s = (R/R_1)^{-N}$ [G. Donnay, J. D. H. Donnay, *Acta Crystallogr. B29* (1973) 1417]; empirische Parameter nach I. D. Brown, K. K. Wu [*Acta Crystallogr. B32* (1976) 1957]).
- [6] $\text{Na}_6[\text{V}_{18}^{\text{IV}}\text{O}_{42}\text{H}_6(\text{V}^{\text{V}}\text{O}_4)] \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$: Raumgruppe Cc; $a = 2048.8(9)$, $b = 1507.3(7)$, $c = 1893.6(8)$ pm, $\beta = 97.64(3)^\circ$, $V = 5796.7 \cdot 10^6$ pm³; $Z = 4$; $\mu = 29.9$ cm⁻¹; Messtemperatur: 140 K; $R = 0.073$ für 4689 unabhängige Reflexe ($F_o > 3.92\sigma(F_o)$). $(\text{NH}_4)_8[\text{V}_{12}^{\text{IV}}\text{V}_6^{\text{V}}\text{O}_{42}(\text{SO}_4)] \cdot 25 \text{H}_2\text{O}$: Raumgruppe I43m; $a = 1560.0(4)$ pm, $V = 3797.0 \cdot 10^6$ pm³; $Z = 2$; $\mu = 22.2$ cm⁻¹; Messtemperatur: 293 K; $R = 0.046$ für 537 unabhängige Reflexe ($F_o > 3.92\sigma(F_o)$). Syntex-P2₁-Vierkreisdiffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator. Die aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramme stimmen mit den gemessenen überein. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53350, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] M. T. Pope: *Heteropoly and Isopoly Oxometalates* (Inorganic Chemistry Concepts 8) Springer-Verlag, Berlin (1983).
- [8] Anionen mit «Keggin-Struktur» haben auf ihrer Oberfläche 8 sechsgliedrige M_3O_3 - und 6 achtegliedrige M_4O_4 -Ringe, die abwechselnd aus Metall- und Sauerstoffatomen zusammengesetzt sind. «Setzt» man formal über jeden der sechs Achtringe eine V-O_{term} -Gruppe, jeweils auf eine C_2 -Achse, so erhält man die Struktur der hier beschriebenen neuartigen Anionen von **1** und **2**. Das hypothetische «Keggin-Anion» $[\text{V}_{12}\text{O}_{36}(\text{VO}_4)]^{15\ominus}$ und das Anion in **1** sind die beiden Endglieder der homologen Reihe $[\text{V}_{12+n}\text{O}_{36+n}(\text{VO}_4)]^{2\ominus}$ (hier ohne H-Atome), $n = 0, 1, \dots, 6$, aus der weitere Anionen mit verschiedenen $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{V}}$ -Anteilen und Protonierungen von uns isoliert werden konnten (dies jedoch nur in Mischkristallen, deren genaue Zusammensetzung trotz Röntgen-Strukturanalyse bisher nicht aufgeklärt werden konnte: A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, unveröffentlicht).
- [9] Das bekannte Isopolyanion $[\text{V}_{18}^{\text{IV}}\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})]^{12\ominus}$ [G. K. Johnson, E. O. Schlemper, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3645] hat eine andere Struktur (angenähert S_8 -Symmetrie) als die hier beschriebenen Anionen.
- [10] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 5th Ed., Clarendon Press, Oxford (1984).
- [11] A. J. Moyes, J. S. Wilkinson, *The Chemical Engineer* (1974) 84.
- [12] Persönliche Mitteilung von Dr. M. Ribeaud, Ciba-Geigy AG, Basel.