

### Kristalldaten neuer Polywolframate

Crystal Data of New Polytungstates

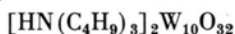
HANS HARTL, WILFRIED FREIWALD, WOLFGANG  
SCHILLER und JOACHIM FUCHS

Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität  
Berlin

(Z. Naturforsch. **26 b**, 364 [1971]; eingegangen am 6. Februar 1971)

Im Rahmen von Untersuchungen an Trialkylammoniumsalzen von Polysäuren wurden zu röntgenographischen Strukturuntersuchungen geeignete Einkristalle von zwei Tributylammoniumwolframat mit den ungewöhnlichen Base-Säure-Verhältnissen \* 1 : 5<sup>1</sup> und 5 : 24<sup>2</sup> erhalten. Durch Mol.-Gew.-Bestimmungen mit dem Dampfdruckosmometer und der Ultrazentrifuge wurden die Verbindungen als Dekawolframat,  $[\text{HN}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$  und als Dodekawolframat,  $[\text{HN}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_5\text{HW}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2$  identifiziert.

Zur Ableitung der Gitterkonstanten von



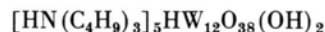
dienten mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung belichtete Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen bei Drehung um die Achsen  $[001]$  und  $[010]$ . Es ergab sich eine primitive monokline Raumgruppe, deren Gitterkonstanten unter Verwendung geeigneter Weissenberg-Interferenzen ( $h0l$ ) und ( $hk0$ ) bei hohen Beugungswinkeln einer least-squares-Verfeinerung unterworfen wurden:

$$\begin{aligned} a &= 12,149 \pm 0,006 \text{ \AA}, \\ b &= 13,185 \pm 0,006 \text{ \AA}, \quad \beta = 95,36 \pm 0,10^\circ, \\ c &= 24,849 \pm 0,013 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Unter der Annahme von 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle stimmt die nach der Schwebemethode (Bromoform/Butanol) ermittelte Dichte von  $2,59 \text{ g/cm}^3$  sehr gut mit der aus den Gitterkonstanten berechneten

Dichte von  $2,60 \text{ g/cm}^3$  überein. Die Flächenstatistik, nach der die Reflexe  $0k0$  nur mit  $k=2n$  und die Reflexe  $h0l$  nur mit  $l=2n$  vorhanden sind, führt auf die Raumgruppe  $P2_1/c$ , deren vierzählige allgemeine Punktlage einen zentrosymmetrischen Aufbau des Dekawolframat anions  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4\ominus}$  erfordert. Diese Eigensymmetrie  $\bar{1}$  ist ein Hinweis darauf, daß  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4\ominus}$  anders aufgebaut ist als  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mo}_9\text{O}_{32}^{6\ominus 3}$ , das einzige Polyanion vom Typ  $\text{M}_{10}\text{O}_{32}$ , dessen Struktur bekannt ist.

Die Gitterkonstanten von



wurden aus Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen bei Drehung um die Achse  $[100]$  und aus Präzessionsaufnahmen der Zonen  $[010]$  und  $[001]$  ermittelt und anschließend mit Hilfe hochindizierter Reflexe verfeinert.

Die primitive rhombische Elementarzelle hat folgende Abmessungen:

$$\begin{aligned} a &= 27,626 \pm 0,005, \\ b &= 25,561 \pm 0,015, \\ c &= 13,797 \pm 0,002. \end{aligned}$$

Die pyknometrisch bestimmte Dichte von  $2,47 \text{ g/cm}^3$  stimmt befriedigend mit der aus den Gitterkonstanten berechneten Dichte von  $2,58 \text{ g/cm}^3$  überein, wenn man 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle annimmt.

Nach der Flächenstatistik sind die Reflexe  $0kl$  nur mit  $k+1=2n$  und  $hk0$  nur mit  $h=2n$  vorhanden. Danach sind lediglich die Raumgruppen  $Pna2_1$  und  $Pnma$  möglich.

Die Strukturaufklärung beider Verbindungen wurde begonnen.

Die Rechnungen wurden am DRZ Darmstadt durchgeführt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir sehr herzlich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. FUCHS, Institut für Anorgan. Chemie d. F.U. Berlin, D-1000 Berlin 33, Fabekstr. 34-36.

\* Base-Säure-Verhältnis  $[\text{HN}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_2\text{O} : \text{WO}_3$ .

<sup>1</sup> J. FUCHS u. K. F. JAHR, Z. Naturforsch. **23 b**, 1380 [1968].

<sup>2</sup> E. BIRKHOFF, J. FUCHS, W. SCHILLER u. H.-P. STOCK, Z. Naturforsch. **26 b**, 365 [1971].

<sup>3</sup> J. L. T. WAUGH, D. P. SHOEMAKER u. L. PAULING, Acta crystallogr. [Copenhagen] **7**, 438 [1954].