Lanthanoidhaltige Komplexe monovakanter Keggin- und Dawson-Polyoxoanionen

Novel Lanthanide Complexes of Monovacant Keggin- and Dawson-Type Polyoxoanions

Daniel Drewes und Bernt Krebs

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Corrensstraße 36, D-48149 Münster Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. B. Krebs. Fax: +49-251-8338366. E-mail: krebs@uni-muenster.de

Z. Naturforsch. 61b, 637-643 (2006); eingegangen am 5. Juli 2005

Professor Wolfgang Jeitschko zum 70. Geburtstag gewidmet

The new polyoxotungstates $Cs_{6n}K_{2n}[\{(Pr(H_2O)_7)(Pr(H_2O)_2)(\alpha-SiW_{11}O_{39})\}_4]_n \cdot 33nH_2O$ (1), $(NH_4)_{14}[\{Tb(H_2O)_3(\alpha_2-P_2W_{17}O_{61})\}_2] \cdot 39H_2O$ (2) and $(NH_4)_{7.33}K_{2.67}Ho_{1.33}[\{Ho(H_2O)_3(\alpha_2-P_2W_{17}O_{61})\}_2] \cdot 45H_2O$ (3) were synthesized in aqueous solution and characterized by IR and Raman spectroscopy, ³¹P NMR spectroscopy (for 2 and 3), energy dispersive X-ray fluorescence analysis and single-crystal X-ray analysis. 1 exhibits a novel one-dimensional chain-like structure which is built up from of monovacant (α -SiW_{11}O_{39})^{8-} Keggin-type anions linked by Pr(III) atoms. Half of the Pr(III) atoms are eight-coordinate (square antiprism), with four sites occupied by one anion, three by water molecules, and the eighth site by a terminal oxygen atom of a second anion. The other Pr(III) atoms are coordinated by seven water molecules and two terminal oxygen atoms of two Keggin moieties. The dimeric $[\{Ln(H_2O)_3(\alpha_2-P_2W_{17}O_{61})\}_2]^{14-}$ anions in 2 (Ln = Tb) and 3 (Ln = Ho) consist of two (α_2 -P_2W_{17}O_{61})^{10-} Dawson-type anions linked by two trivalent lanthanides. The lanthanides exhibit a square-antiprismatic coordination sphere which is built up by three water molecules, four terminal oxygen atoms of one Dawson-anion and one oxygen atom of the second Dawson-anion. The crystal structures of the new compounds are compared with known species and the influence of the Ln(III) ionic radii is discussed.

Key words: Lanthanides, Polyoxometalates, Self-Assembly, Tungsten

Einleitung

Polyoxometallate bestehen aus hochsymmetrischen Anordnungen von Metall-Sauerstoff-Einheiten mit den Strukturelementen archimedischer und platonischer Körper. Sie weisen eine enorme strukturelle Vielfalt und eine Fülle von bemerkenswerten Eigenschaften auf. Ihre einzigartigen topologischen und elektronischen Strukturen ermöglichen zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten, die von der Analytik bis hin zum Einsatz als Katalysatoren in Industrieprozessen reichen [1,2]. Durch Verknüpfung von kleineren Untereinheiten entstehen in komplizierten Selbstorganisationsprozessen höhermolekulare anorganische Verbindungen. In diesen Kondensationsreaktionen fungieren die Polyoxoanionen als Liganden, die Übergangsmetallatome oder Lanthanoide koordinieren und so größere Heteropolyanionen aufbauen.

Durch die Darstellung und Charakterisierung neuer Verbindungen können neue Synthesestrategien entwickelt und verifiziert werden, so dass sich eine Vielzahl von Verbindungen erschließt. Die gezielte Synthese der Polyoxoanionen stellt eine besondere Herausforderung dar, da weitgehend ungeklärte Bildungsmechanismen sowie äußerst komplizierte Gleichgewichtsverhältnisse eine zielgerichtete Synthese neuer Verbindungen erschweren.

Die Strukturchemie lanthanoidhaltiger Polyoxometallate stellt sich als besonders interessant dar, da durch die bevorzugten Koordinationzahlen acht und neun der dreiwertigen Lanthanoide die Verknüpfung mehrerer anionischer Polyoxometallatbausteine ermöglicht wird, so dass große und komplexe Strukturen aufgebaut werden können [3]. Die Schwierigkeiten bei der Darstellung von Einkristallen großer Polyoxometallatstrukturen sind ein Grund dafür, dass es bis-

0932-0776 / 06 / 0600-0637 \$ 06.00 © 2006 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

her nur sehr wenige systematische Arbeiten gibt, die sich mit der Abhängigkeit der Ausbildung bestimmter Strukturtypen von der Ionengröße der Lanthanoide beschäftigen. Wir konnten kürzlich am Beispiel des Systems Ln(III) / $(\text{TeMo}_6\text{O}_{24})^{6-}$ beispielhaft zeigen, dass in Abhängigkeit der eingesetzten Lanthanoide und der Stöchiometrie eine Vielzahl unterschiedlicher Strukturen entstehen [4].

Die monovakanten Fragmente des Keggin-, Dawson- und Lindqvist-Anions, $(SiW_{11}O_{39})^{8-}$, $(P_2W_{17}O_{61})^{10-}$ und $(W_5O_{18})^{6-}$, stellen für die Koordination dreiwertiger Lanthanoide gute anorganische Liganden dar. Durch das Entfernen eines WO₆-Oktaeders aus den vollständigen Anionen entstehen in diesen Lakunarfragmenten vier terminale Sauerstoffatome, die eine nahezu quadratische Grundfläche bilden und so an Lanthanoide koordinieren können. In den Anionen, die ein Verhältnis der Lanthanoide und der Lakunarfragmente von 1:2 aufweisen, findet sich in der Regel eine quadratisch-antiprismatische Koordination der Lanthanoide durch jeweils vier Sauerstoffatome zweier Defektfragmente [5]. Dabei kann diese Koordination wie im $[Ln(BW_{11}O_{39})(W_5O_{18})]^{12-}$ -Anion (Ln = Ce^{III}, Eu^{III}) auch durch zwei verschiedene Lakunarfragmente ausgebildet werden [6]. Bei anderer Zusammensetzung sind dagegen zahlreiche verschiedene Koordinationsmöglichkeiten beobachtet worden.

Bereits 1971 berichteten Peacock und Weakley über lanthanoidsubstituierte Komplexe mit den Lakunarfragmenten (α -SiW₁₁O₃₉)^{8–} und (α_2 -P₂W₁₇O₆₁)^{10–}, deren Eigenschaften in der Folgezeit intensiv untersucht wurden [7]. Allerdings gelang es erst ab dem Jahr 2000, die Strukturen einiger 1:1- und 2:1-Verbindungen dieser Anionen im Festkörper anhand von Röntgenstrukturanalysen aufzuklären [8–14]. In den charakterisierten Verbindungen zeigen sich jeweils Unterschiede in der Koordination der Lanthanoide, aus der verschiedene Anordnungen der *Building Blocks* resultieren. Wir stellen hier drei neue Verbindungen vor, die die bisher gewonnenen Erkenntnisse ergänzen.

Ergebnisse und Diskussion

 $Cs_{6n}K_{2n}[\{(Pr(H_2O)_7)(Pr(H_2O)_2)(\alpha-SiW_{11}O_{39})\}_4]_n$ ·33nH₂O (1) wird durch Reaktion von $K_8(\alpha-SiW_{11}-O_{39})\cdot 13H_2O$ und Praseodym(III)-nitrat-Hexahydrat im Verhältnis von 1:2,5 dargestellt. Zur Kristallisation werden einige Tropfen einer Caesiumchloridlösung sowie etwas Ethanol zugegeben. Nach einigen Tagen



Abb. 1. Ausschnitt der [{($Pr(H_2O)_2$)($Pr(H_2O)_7$)(α -SiW₁₁-O₃₉)}₄]⁸ⁿ⁻_n-Kette in **1**. W hellgraue Oktaeder, Si schwarz, Pr grau, O weiß.

können so für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete hellgrüne Kristalle erhalten werden. 1 kristallisiert im triklinen Kristallsystem, Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit enthält eine halbe Formeleinheit von 1, die Elementarzelle enthält eine Formeleinheit. Alle Atome besetzen allgemeine Lagen.

Das monovakante $(\alpha$ -SiW₁₁O₃₉)⁸⁻-Keggin-Lakunarfragment leitet sich aus dem vollständigen (α-SiW₁₂O₄₀)⁴⁻-Keggin-Anion durch das formale Entfernen eines WO₆-Oktaeders ab. Im Zentrum des (α -SiW₁₁O₃₉)⁸⁻-Anions befindet sich ein Silicium(IV)-Atom, das tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben ist. Die vier durch das Entfernen eines WO₆-Oktaeders entstandenen terminalen Sauerstoffatome koordinieren jeweils ein Praseodym(III)-atom (Pr(1) und Pr(2)). Vervollständigt wird deren Koordinationssphäre jeweils durch zwei Kristallwassermoleküle (OW) sowie zwei terminale Sauerstoffatome zweier weiterer $(\alpha$ -SiW₁₁O₃₉)⁸⁻-Keggin-Anionen, so dass jedes dieser Lanthanoide drei Keggin-Fragmente miteinander verbrückt. Das Koordinationspolyeder kann jeweils als quadratisches Antiprisma beschrieben werden. Dabei ist die quadratische Fläche, die durch die vier Sauerstoffatome eines $(\alpha - SiW_{11}O_{39})^{8-}$ -Anions gebildet wird, weniger verzerrt als die gegenüberliegende Fläche (Abb. 2). Dies ist mit der starren Struktur des Lakunarfragmentes zu erklären. Die in 1 vorliegende $[{(Pr(H_2O)_2)(Pr(H_2O)_7)(\alpha - 1)}]$ $SiW_{11}O_{39}$]₄]_n⁸ⁿ⁻-Kette (Abb. 1) zeigt strukturelle Ahnlichkeit zu der Kette, die in der 1:1-Verbindung $Cs_{4,5}Na_{0,5}[Eu(H_2O)_2(\alpha-SiW_{11}O_{39})] \cdot 23H_2O$ gefunden wurde [9]. Die $[{(Pr(H_2O)_2)(Pr(H_2O)_7)(\alpha - 1)^2}]$ $SiW_{11}O_{39}$]₄]_n⁸ⁿ⁻-Kette in **1** entsteht, indem formal jedes $(\alpha - \text{SiW}_{11}\text{O}_{39})^{8-}$ -Anion durch zwei weitere Lanthanoide ((Pr(3) und Pr(4)) koordiniert wird. Diese Praseodymatome liegen jeweils in der Koordinationszahl neun vor. Zwei terminale Sauerstoffatome zweier Keggin-Fragmente und sieben Kristallwassermoleküle bilden jeweils ein stark verzerrtes dreifach-



Abb. 2. Koordination der Praseodym-Atome in 1.

überkapptes trigonales Prisma aus (Abb. 2). Die durchschnittliche Pr-O-Bindungslänge der neunfach koordinierten Praseodymatome ist mit 2,47 Å gegenüber den achtfach koordinierten Atomen Pr(1) und Pr(2) um 0,04 Å erwartungsgemäß erhöht.

Bisher sind drei Verbindungen mit eindimensionalen Ketten bekannt, die Lanthanoide und (a-Si-W₁₁O₃₉)⁸⁻-Fragmente im Verhältnis 2:1 aufweisen [9-11]. In der Verbindung K₃[(Na(Pr(H₂O)₆)₂)- $(Pr(H_2O)_4)_2(\alpha-SiW_{11}O_{39})_2] \cdot 13,5 H_2O$ [10] werden zwei $(\alpha$ -SiW₁₁O₃₉)⁵⁻-Untereinheiten einerseits über eine $(Na(Pr(H_2O)_6)_2)^{7+}$ -Einheit verbrückt, in der die Praseodymionen zweifach-überkappt trigonal-prismatisch vorliegen. Weiterhin werden zwei Lakunarfragmente jeweils über ein in der Koordinationszahl neun vorliegendes Pr(III)-Atom miteinander verbunden, das von vier terminalen Sauerstoffatomen eines Fragmentes, einem terminalen Sauerstoffatom eines zweiten Fragmentes und vier Kristallwassermolekülen einfach-überkappt quadratisch-antiprismatisch umgeben ist. Entscheidend für den Aufbau dieser Struktur ist das Vorliegen von Natriumionen, die als Zentrum der $(Na(Pr(H_2O)_6)_2)^{7+}$ -Einheit die Verknüpfung der (α - $SiW_{11}O_{39}$)⁸⁻-Fragmente organisieren; das Fehlen von Natriumionen bei der Synthese von 1 bedingt die Ausbildung einer neuartigen und bisher nicht beschriebenen Struktur. Aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien der Lanthanoide finden sich auch in der neodymund erbiumhaltigen Verbindung [9, 11] neuartige Kettenmotive, die durch die Formeln [(Nd(H₂O)₄)₂- $(Nd(H_2O)_7)_2(\alpha-SiW_{11}O_{39})_2]_n^{4n-}$ und $[(Er(H_2O)_3)_2-(Er(H_2O)_6)_2(\alpha-SiW_{11}O_{39})_2]_n^{4n-}$ beschrieben werden können. Die Neodymionen liegen in der Koordinationszahl neun vor, während die Erbiumionen be-



Abb. 3. Ausschnitt aus der $[(Na(Pr(H_2O)_6)_2)(Pr(H_2O)_4)_2(\alpha-SiW_{11}O_{39})_2]_n^{3n-}$ -Kette [10] (oben) und der $[(Nd(H_2O)_4)_2-(Nd(H_2O)_7)_2(\alpha-SiW_{11}O_{39})]_n^{4n-}$ -Kette [9] (unten). W hellgraue Oktaeder, Si schwarze Tetraeder, Pr grau, O weiß, Na schwarz.

dingt durch ihren geringeren Ionenradius nur achtfach koordiniert sind. Die Hälfte der Nd(III)-Ionen wird durch vier terminale Sauerstoffatome eines (α -SiW₁₁O₃₉)^{8–}-Fragments, ein terminales Sauerstoffatom eines weiteren (α -SiW₁₁O₃₉)^{8–}-Fragments und vier Wassermoleküle koordiniert, während die restlichen Neodymionen von zwei Sauerstoffatomen zweier Keggin-Anionen und sieben Wassermolekülen umgeben sind. Die Er(III)-Ionen sind ähnlich koordiniert, jedoch ist an jedes Erbiumatom jeweils ein Wassermolekül weniger gebunden als in der neodymhaltigen Verbindung. Abb. 3 zeigt die strukturelle Verwandtschaft der [(Na(Pr(H₂O)₆)₂)(Pr(H₂O)₄)₂(α -SiW₁₁O₃₉)₂]_n^{3n–} und der [(Nd(H₂O)₄)₂(Nd(H₂O)₇)₂-(α -SiW₁₁O₃₉)₂]_n^{4n–}-Kette und verdeutlicht den Unterschied zur Struktur von **1**.

Die Darstellung von $(NH_4)_{14}[\{Tb(H_2O)_3(\alpha_2-P_2W_{17}O_{61})\}_2] \cdot 39H_2O$ (2) und $(NH_4)_{7,33}K_{2,67}Ho_{1,33}$ $[\{Ho(H_2O)_3(\alpha_2-P_2W_{17}O_{61})\}_2] \cdot 45H_2O$ (3) gelingt durch Reaktion von $(NH_4)_{10}(\alpha_2-P_2W_{17}O_{61}) \cdot 8H_2O$ und Terbium(III)- bzw. Holmium(III)-chlorid-Hexahydrat. Zur Kristallisation von 3 wurde eine Kaliumchloridlösung zugegeben. Durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels können für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose bzw. hellrosa Einkristalle erhalten werden. 2 und 3 kristallisieren im triklinen Kristallsystem, Raumgruppe



Abb. 4. Polyederdarstellung der [{ $Ln(H_2O)_3(\alpha_2-P_2W_{17}-O_{61})_2$]^{14–}-Anionen (Ln = Tb, Ho) in **2** und **3**. W hellgraue Oktaeder, P schwarze Tetraeder, Ln grau, O weiß.

 $P\overline{1}$. Die asymmetrischen Einheiten enthalten jeweils eine halbe Formeleinheit der beiden Verbindungen, in den Elementarzellen befindet sich demnach jeweils eine Formeleinheit. Alle Atome besetzen allgemeine Lagen.

Die Polyoxowolframate 2 und 3 enthalten als gemeinsames Strukturmerkmal das monovakante (α_2 - $P_2W_{17}O_{61})^{10-}$ -Dawson-Defektfragment, das jeweils als anorganischer Ligand für die dreiwertigen Lanthanoide fungiert. In der Festkörperstruktur bilden sich jeweils dimere Anionen aus. Das (α_2 -P₂W₁₇O₆₁)¹⁰⁻-Lakunarfragment leitet sich aus dem $(\alpha - P_2 W_{18} O_{62})^{6-}$ -Anion durch das formale Entfernen eines WO₆-Oktaeders aus einer der beiden W₃-Kappen des Anions ab. Die vier durch das Entfernen eines WO₆-Oktaeders entstandenen terminalen Sauerstoffatome des $(\alpha_2 - P_2 W_{17} O_{61})^{10}$ -Anions koordinieren jeweils ein Lanthanoidatom und weisen W-O-Bindungslängen zwischen 1,73(1) und 1,77(1) Å auf. Die vier durch das Entfernen eines WO₆-Oktaeders entstandenen terminalen Sauerstoffatome koordinieren jeweils ein Lanthanoid(III)-atom (Tb(1) in 2, Ho(1) in 3). Vervollständigt wird die Koordinationssphäre jeweils durch drei Kristallwassermoleküle sowie ein terminales Sauerstoffatom eines weiteren $(\alpha_2 - P_2 W_{17} O_{61})^{10-}$ -Fragmentes. So entstehen jeweils dimere $[\{Ln(H_2O)_3(\alpha_2 - P_2W_{17}O_{61})\}_2]^{14}$ Anionen (Abb. 4). Abb. 5 zeigt, dass das Koordinationspolyeder der Lanthanoide jeweils als quadratisches Antiprisma beschrieben werden kann. Die quadratischen Flächen sind dabei im Vergleich zur Verbindung 1 sehr regelmäßig.



Abb. 5. Koordination der Lanthanoide in 2 und 3.

Bisher sind drei Verbindungen dieser 1:1-Serie röntgenographisch charakterisiert worden. Im $[{Ce(H_2O)_4(\alpha_2-P_2W_{17}O_{61})}_2]^{14-}$ -Anion liegt Cer(III) in der Koordinationszahl neun vor [12]. Vier terminale Sauerstoffatome eines $(\alpha_2 - P_2 W_{17} O_{61})^{10-}$ -Anions, vier Wassermoleküle und ein terminales Sauerstoffatom eines zweiten $(\alpha_2 - P_2 W_{17} O_{61})^{10-}$ Anions bilden ein dreifach überkapptes trigonales Prisma aus. Die Anordnung der beiden Dawson-Fragmente kann als head-on beschrieben werden, während in den Anionen $[\{Ln(H_2O)_3(\alpha_2 - P_2W_{17}O_{61})\}_2]^{14-1}$ (Ln = Nd, Eu, Tb, Ho) die Fragmente side-on angeordnet sind [13, 14]. Diese Koordination ist weiterhin auch für Pm(III), Sm(III), Gd(III) und Dy(III) anzunehmen, da jeweils die Nachbarn im Periodensystem eine identische Koordination aufweisen. Es ist allerdings noch nicht bekannt, bei welchem Lanthanoid der Wechsel der Koordinationszahl von neun auf acht stattfindet. Als Ausgangspunkt für die Synthese der Anionen dieser Serie können nicht nur die monovakanten Lakunarfragmente, sondern auch trivakante $[\alpha - P_2 W_{15} O_{56}]^{12}$ -Fragmente eingesetzt werden [14].

Die im IR-Spektrum von 1-3 zwischen 951 und 943 cm⁻¹ beobachteten Banden werden W-O-Valenzschwingungen terminaler Sauerstoffatome zugeordnet. Die W-O-Schwingungen der verbrückenden Sauerstoffatome, die Oktaederkanten ausbilden, entsprechen den Absorptionsmaxima im Bereich von 923 bis 894 cm⁻¹. Den W-O-Bindungen eckenverknüpfender Sauerstoffatome werden die Absorptionen zwischen 826 und 783 cm⁻¹ zugeordnet. Die IR-Spektren zeigen weiterhin die Schwingungsbanden der Kristallwassermoleküle. Die breite, intensive Bande bei etwa 3500 cm⁻¹ ist der O-H-Valenzschwingung, die Bande bei 1620 cm⁻¹ der O-H-Deformationsschwingungen des Kristallwassers zuzuordnen. In 1 wird bei 1002 cm⁻¹ die Si-O-Valenzschwingung angeregt. Die Spektren von 2 und 3 zeigen charakteristische Banden im Bereich von etwa 1090-1010 cm⁻¹, die den P-O-Valenzschwingungen zuzuordnen sind.

Die Deformationsschwingungen der Ammoniumionen können in 2 und 3 bei etwa 1400 cm⁻¹ beobachtet werden. Die Raman-Spektren werden jeweils von den extrem starken Valenzschwingungensbanden terminaler Sauerstoffatome in den Wolfram-Sauerstoff-Oktaedern bei etwa 975 cm⁻¹ dominiert. Die ³¹P NMR-Spektren zeigen entsprechend den zwei Phosphoratomen jedes $(\alpha_2 - P_2 W_{17} O_{61})^{10-}$ -Anions zwei Signale bei -24,5 und -101,8 ppm (für 2) bzw. -34,6 und -196,0 ppm (für 3), wobei die stärkere Verschiebung dem sich näher an den Lanthanoiden befindenden Phosphoratomen zuzuordnen ist. Ähnliche Werte finden sich etwa in den Anionen $[Ln(PMo_{11}O_{39})_2]^{11-}$ [5a]. Die EDX-Untersuchungen an den für die Röntgenstrukturanalyse verwendeten Einkristallen bestätigen das Verhältnis der Schweratome. Als Standard wurden die Trifluoride der Lanthanoide bzw. Wolframmetall verwendet.

Experimenteller Teil

Synthese von $Cs_{6n}K_{2n}[\{(Pr(H_2O)_7)(Pr(H_2O)_2)(\alpha-Si W_{11}O_{39}$]₄]_n · 33nH₂O (1): 1,0 g (0,31 mmol) K₈(α -SiW₁₁O₃₉)·13H₂O [15] wird in 20 ml Wasser gelöst und langsam mit 338 mg (0,775 mmol) Pr(NO₃)₃ · 6H₂O, gelöst in 7 ml Wasser, versetzt. Bei einer Temperatur von 70 °C wird die Lösung 45 Minuten lang gerührt und anschließend heiß filtriert. Zur Kristallisation werden einige Tropfen einer CsCl-Lösung (0,25 M) sowie 1 ml Ethanol zugegeben. Hellgrüne rautenförmige Einkristalle von 1 erhält man durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels. - Ausbeute: 634 mg (0,045 mmol: 59 % d. Th.). EDX: Schweratomverhältnis berechnet: W 11: Pr 2, gefunden: W 11,0: Pr 1,8. *IR-Spektrum* (KBr, $4000-400 \text{ cm}^{-1}$): $\tilde{v} = 3421$ vs. br. 1621 m. 1002 m. 951 s. 894 s. 826 s. 691 m. 539 m cm⁻¹. Raman-Spektrum (KBr, 1200–80 cm⁻¹): \tilde{v} [cm⁻¹] = 974 vs, 862 s, 669 w, 520 w, 396 w, 363 w, 222 m, 157 m, 101 m cm⁻¹.

Synthese von $(NH_4)_{14}[\{Tb(H_2O)_3(\alpha_2-P_2W_{17}O_{61})\}_2]$ ·39H₂O (**2**): 1,98 g (0,44 mmol) $(NH_4)_{10}(\alpha_2-P_2W_{17}O_{61})\cdot 8H_2O$ [16] werden in 40 ml Wasser gelöst und auf 70 °C erhitzt. Eine Lösung von 189 mg (0,506 mmol) TbCl₃ · 6H₂O in 4 ml Wasser wird langsam hinzugetropft. Die Lösung wird eine halbe Stunde bei 70 °C gerührt und anschließend heiß filtriert. Zur Kristallisation werden einige Tropfen einer (NH₄)Cl-Lösung (1M) zugegeben. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels erhält man farblose Einkristalle. – *Ausbeute:* 1,25 g (0,14 mmol: 63 % d. Th.). *EDX:* Schweratomverhältnis berechnet: W 34: Tb 2, gefunden: W 34,0: Tb 2,4. *IR-Spektrum* (KBr, 4000 – 400 cm⁻¹): $\tilde{v} = 3551$ vs, br, 1612 m, 1402 m, 1085 s, 1055 m, 1027 m, 1015 m, 943 s, 922 m, 783 s, 710 s,

Tab. 1. Pr-O-Bindungslängen (Å) in **1** (Standardabweichungen in Klammern).

2,42(2)	Pr(2)-O(34)	2,48(2)
2,52(2)	Pr(2)-O(65)	2,42(2)
2,42(2)	Pr(2)-O(66)	2,42(2)
2,38(2)	Pr(2)-O(68)	2,41(2)
2,41(2)	Pr(2)-O(73)	2,39(2)
2,49(2)	Pr(2)-O(77)	2,38(2)
2,45(3)	Pr(2)-OW(3)	2,46(2)
2,45(2)	Pr(2)-OW(4)	2,49(2)
2,53(2)	Pr(4)-O(17)	2,48(2)
2,41(2)	Pr(4)-O(78)	2,52(2)
2,40(2)	Pr(4)-OW(12)	2,41(3)
2,47(2)	Pr(4)-OW(13)	2,42(3)
2,48(3)	Pr(4)-OW(14)	2,42(2)
2,48(3)	Pr(4)-OW(15)	2,43(3)
2,50(3)	Pr(4)-OW(16)	2,46(3)
2,51(2)	Pr(4)-OW(17)	2,49(2)
2,57(3)	Pr(4)-OW(18)	2,57(3)
	$\begin{array}{c} 2,42(2)\\ 2,52(2)\\ 2,42(2)\\ 2,38(2)\\ 2,41(2)\\ 2,49(2)\\ 2,45(3)\\ 2,45(3)\\ 2,45(2)\\ 2,53(2)\\ 2,41(2)\\ 2,40(2)\\ 2,47(2)\\ 2,48(3)\\ 2,48(3)\\ 2,50(3)\\ 2,51(2)\\ 2,57(3) \end{array}$	$\begin{array}{c cccc} 2,42(2) & Pr(2)-O(34) \\ 2,52(2) & Pr(2)-O(65) \\ 2,42(2) & Pr(2)-O(66) \\ 2,38(2) & Pr(2)-O(68) \\ 2,41(2) & Pr(2)-O(73) \\ 2,49(2) & Pr(2)-O(77) \\ 2,45(3) & Pr(2)-OW(3) \\ 2,45(2) & Pr(2)-OW(4) \\ 2,53(2) & Pr(4)-O(17) \\ 2,41(2) & Pr(4)-O(17) \\ 2,41(2) & Pr(4)-O(78) \\ 2,40(2) & Pr(4)-O(78) \\ 2,40(2) & Pr(4)-OW(12) \\ 2,47(2) & Pr(4)-OW(13) \\ 2,48(3) & Pr(4)-OW(14) \\ 2,48(3) & Pr(4)-OW(15) \\ 2,50(3) & Pr(4)-OW(16) \\ 2,51(2) & Pr(4)-OW(17) \\ 2,57(3) & Pr(4)-OW(18) \\ \end{array}$

Tab. 2. Bindungslängen (Å) und -winkel (°) der Anionen in 1-3 (Standardabweichungen in Klammern)

	1	2	3	
X-O ^a	1,60(2)-1,65(2)	1,507(11) - 1,556(11)	1,524(9)-1,562(9)	
W-Ot ^b	1,68(2) - 1,76(2)	1,705(12) - 1,754(10)	1,697(10)-1,751(9)	
W-OLn ^c	1,69(2) - 1,76(2)	1,733(12)-1,755(11)	1,747(8)-1,770(9)	
W-Ow ^c	1,80(2) - 2,12(2)	1,800(11) - 2,092(11)	1,801(9)-2,113(9)	
W-O _{XW} ^c	2,19(2)-2,26(2)	2,277(10) - 2,371(10)	2,269(8) - 2,376(8)	
W-O _{XW2} ^c	2,28(1) - 2,46(2)	2,357(11) - 2,404(11)	2,362(8) - 2,392(8)	
O-X-O ^a	106,0(9)-112,5(10)	105,7(6)-112,7(6)	106,8(4)-112,1(5)	
O-W-O _{cis}	71,2(6)-105,7(9)	71,6(4)-103,8(5)	72,0(3)-104,0(4)	
O-W-O _{trans}	155,2(8)-173,1(8)	153,1(5)-173,4(5)	153,7(3)-174,2(4)	
^a X = Si, P; ^b terminal; ^c die Indizes bezeichen die weiteren an die Sauer-				

 $a^{a} X = Si, P;$ b terminal; c die Indizes bezeichen die weiteren an die Saue stoffatome gebundenen Atome.

Tab. 3. Ln-O-Bindungslängen (Å) in 2 und 3 (Standardab-weichungen in Klammern).

2		3	
Tb(1)-O(51a)	2,377(10)	Ho(1)-O(51a)	2,387(9)
Tb(1)-O(52)	2,351(11)	Ho(1)-O(52)	2,341(8)
Tb(1)-O(55)	2,325(12)	Ho(1)-O(55)	2,297(9)
Tb(1)-O(57)	2,358(11)	Ho(1)-O(57)	2,323(9)
Tb(1)-O(61)	2,340(11)	Ho(1)-O(61)	2,336(9)
Tb(1)-OW(2)	2,382(13)	Ho(1)-OW(1)	2,337(11)
Tb(1)-OW(1)	2,408(12)	Ho(1)-OW(2)	2,379(11)
Tb(1)-OW(3)	2,460(18)	Ho(1)-OW(3)	2,403(11)
a - r - v + 1 - v	-7 ± 1		

x: -x, -y+1, -z+1.

526 m cm⁻¹. *Raman-Spektrum* (KBr, 1200–80 cm⁻¹): $\tilde{v} = 978$ s, 894 w, 859 w, 794 w, 627 w, 530 w, 380 w, 237 m, 164 m, 124 m cm⁻¹. ³¹*P-NMR-Spektrum* (200 MHz, D₂O): $\delta = -34,6, -196,0$ ppm.

Synthese von $(NH_4)_{7,33}K_{2,67}Ho_{1,33}[\{Ho(H_2O)_3(\alpha_2-P_2-W_{17}O_{61})\}_2] \cdot 45H_2O$ (3): Die Synthese von 3 verläuft analog zu der von 2 unter Verwendung von HoCl₃ · 6H₂O statt TbCl₃ · 6H₂O. Zur Kristallisation werden einige Tropfen einer KCl-Lösung (1M) zugegeben. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels erhält man hellrosa Einkristalle. – Ausbeute: 985 mg (0,10 mmol: 45 % d. Th.). EDX:

	1	2	3
Summenformel	H138O225Cs6K2Si4Pr8W44	$H_{146}N_{14}O_{167}P_4Tb_2W_{34}$	H _{131,33} Ho _{3,33} K _{2,67} N _{7,33}
			$O_{173}P_4W_{34}$
Molmasse [g mol ⁻¹]	13943,8	9707,8	10031,8
Kristallfarbe	hellgrün	farblos	hellrosa
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	ΡĪ	$P\bar{1}$
a [Å]	16,625(3)	12,733(2)	12,760(1)
<i>b</i> [Å]	17,469(3)	17,455(3)	17,561(2)
<i>c</i> [Å]	17,886(4)	19,151(4)	19,133(2)
α [°]	75,80(3)	77,85(3)	77,542(2)
β[°]	85,97(3)	77,47(3)	77,342(2)
γ[°]	85,53(3)	71,47(3)	69,516(2)
V [Å ³]	5013,4(17)	3893,3(14)	3883,5(7)
Ζ	1	1	1
Indices	$-19 \le h \le 20$	-17 < h < 17	-16 < h < 16
	$-21 \le k \le 21$	$-23 \le k \le 24$	$-23 \le k \le 23$
	$-22 \leq l \leq 22$	$-26 \le l \le 26$	$-25 \leq l \leq 25$
Dichte _{ber} [g cm ⁻³]	4,618	4,141	4,289
$\mu [\mathrm{mm}^{-1}]$	28,3	26,1	27,0
<i>T</i> [K]	213(2)	153(2)	173(2)
2θ -Bereich [°]	$8.42 < 2\theta < 52.14$	$2.48 < 2\theta < 60.10$	$3,10 < 2\theta < 56,14$
Gesammelte Reflexe	36447	45512	39608
Unabhängige Reflexe	18243 [R(int) = 0.1625]	22419 [$R(int) = 0.0803$]	18766 [$R(int) = 0.0521$]
Parameter	748	561	586
$R(I > 2\sigma(I))$	$R_1 = 0.0691$	$R_1 = 0.0606$	$R_1 = 0.0472$
	$wR_2 = 0,1845$	$wR_2 = 0,1272$	$wR_2 = 0,1092$
R (alle Daten)	$R_1 = 0.0979$	$R_1 = 0,1052$	$R_1 = 0.0610$
	$wR_2 = 0.2082$	$wR_2 = 0.1430$	$wR_2 = 0.1151$
Goodness-of-fit gegen F^2	1.020	0.974	1.005
Variablen des Wichtungsfaktors	x = 0,100, y = 45,36	x = 0.031, y = 0.0	x = 0.032, y = 74.22
Max./min. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	4,990; -5,623	3,586; -4,263	4,603; -3,694

Tab. 4. Kristalldaten, Details der Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von 1-3.

 $R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|. \ w R_2 = \{ \Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}. \ w = 1 / [\sigma^2 (F_o^2) + (xP)^2 + yP]. \ P = (Max(F_o^2, 0) + 2F_c^2) / 3.$

Schweratomverhältnis berechnet: W 34 : Ho 3,3, gefunden: W 34,0 : Ho 3,0. *IR-Spektrum:* (KBr, 4000–400 cm⁻¹): $\tilde{\nu} =$ 3547 vs, br, 3250 sh, 2361 w, 1616 m, 1401 m, 1086 s, 1056 m, 1026 m, 944 s, 923 s, 786 s, 527 m cm⁻¹. *Raman-Spektrum* (KBr, 1200–80 cm⁻¹): $\tilde{\nu} = 977$ vs, 899 m, 833 m, 805 m, 626 w, 532 w, 379 m, 229 s, 169 s, 122 s cm⁻¹. ³¹*P*-*NMR-Spektrum* (200 MHz, D₂O): $\delta = -24,5, -101,8$ ppm.

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Die Sammlung der Röntgenbeugungsdaten erfolgte für 1 bei 213(2) K auf einem Flächenzähler der Firma STOE mit einem IPDS-I-Detektor (Mo-K α : 0,71073 Å). Die Intensitätsdaten der Verbindungen 2 und 3 wurden auf einem Bruker AXS Smart Apex-System mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0,71073$ Å) und Graphitmonochromator bei 153(2) bzw. 173(2) K aufgenommen. Die Lageparameter der Schweratome konnten in 1 und 3 jeweils mit direkten Methoden (SHELXS: TREF) bestimmt werden, die Positionen der Wolfram- und Terbiumatome in 2 wurden der Strukturlösung von 3 entnommen. Die Positionen der anderen Atome mit Ausnahme der Wasserstoffatome wurden nach sukzessiven Verfeinerungszyklen gegen F_o^2 den anschließenden Differenz-Fourier-Synthesen (SHELXL-97) entnommen [17].

Die Programme DECAY [18] (1) und SADABS [19] (2, 3) wurden zur Absorptionskorrektur verwendet. Die relativ hohen Restelektronendichten resultieren aus den Abbruchpeaks der Schweratome. Wie häufig in Polyoxometallaten zeigten sich Fehlordnungen bei den Kationen und Kristallwassermolekülen.

Das Strukturmodell von 1 wurde mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Metallatome verfeinert, während die Silicium- und Sauerstoffatome nur isotrop verfeinert werden konnten. Bei der Strukturlösung von 2 und 3 wurden alle Sauerstoff- und Stickstoffpositionen mit Sauerstoff-Atomformfaktoren verfeinert, da eine kristallographische Unterscheidung nicht möglich war. Diese Atome werden im Folgenden als ON bezeichnet. Die Verfeinerung der Strukturmodelle erfolgte mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Phosphor-, Wolfram- und Terbium- bzw. Holmiumatome, in 3 konnten weiterhin die Kaliumatome anisotrop verfeinert werden. Die Sauerstoff- und ON-Atome wurden jeweils isotrop verfeinert. In 3 ist das Holmiumatom Ho(2) mit dem Kaliumatom K(2) fehlgeordnet. Durch die Freigabe der Besetzungsfaktoren ergaben sich Besetzungen von 2/3 für Ho(2) und 1/3 für K(2). Das an Ho(2) gebundene Atom OW(9) wurde ebenfalls zu 2/3 besetzt verfeinert. Die relevanten Daten der vermessenen Kristalle, der Datensammlung und der Strukturlösung bzw. -verfeinerung sind in der Tabelle 4 zusammengefasst. Details zu den Röntgenstrukturanalysen können vom Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Zusammenarbeit, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax:

 a) M. T. Pope, Heteropoly and Isopoly Oxometalates, Springer, Berlin (1983); b) M. T. Pope, A. Müller (eds): Polyoxometalate Chemistry: From Topology *via* Self-Assembly to Applications, Kluwer, Dordrecht, The Netherlands (2001); c) M. T. Pope, A. Müller (eds): Polyoxometalates: from Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity, Kluwer, Dordrecht, The Netherlands (1994); d) I. V. Kozhevnikov, Catalysis by Polyoxometalates, Wiley, Chichester, (2002).

- [2] a) C. L. Hill, C. M. Prosser-McCartha, Coord. Chem. Rev. 143, 407 (1995); b) C. Hill (guest ed), Chem. Rev. 98, 1 (1998), thematische Sonderausgabe.
- [3] a) K. Fukaya, T. Yamase, Angew. Chem. 115, 678 (2003); Angew. Chem. Int. Ed. 42, 654 (2003); b) R. C. Howell, F.G. Perez, S. Jain, W.D. Horrocks, A.L. Rheingold, L. C. Francesconi, Angew. Chem. 113, 4155 (2001); Angew. Chem. Int. Ed. 40, 4031 (2001); c) K. Wassermann, M. H. Dickman, M. T. Pope, Angew. Chem. 109, 1513 (1997); Angew. Chem. Int. Ed. 36, 1445 (1997); d) K. Wassermann, M. T. Pope, Inorg. Chem. 40, 2763 (2001); e) H. Naruke, T. Ozeki, T. Yamase, Acta Crystallogr. C47, 489 (1991); f) K. Burgemeister, D. Drewes, E. M. Limanski, I. Küper, B. Krebs, Eur. J. Inorg. Chem., 2690 (2004); g) G. Xue, J. Vaissermann, P. Gouzerh, J. Clust. Sci. 13, 409 (2002).
- [4] a) D. Drewes, E. M. Limanski, B. Krebs, Dalton Trans. 2087 (2004); b) D. Drewes, E. M. Limanski, B. Krebs, Eur. J. Inorg. Chem. 4849 (2004); c) D. Drewes, B. Krebs, Z. Anorg. Allg. Chem. 631, 2591 (2006).
- [5] a) R. Copping, A.J. Gaunt, I. May, M.J. Sarsfield, D. Collison, M. Helliwell, I.S. Denniss, D.C. Apperley, Dalton Trans. 1256 (2005); b) T. Ozeki, T. Yamase, Acta Crystallogr. B50, 128 (1994) und darin zitierte Literatur; c) F.A.A. Paz, M.S.S. Balula, A.M.V. Cavaleiro, J. Klinowski, H.I.S. Nogueira, Acta Crystallogr. E61, i28-i31 (2005); d) C. Zhang, R.C. Howell, K.B. Scotland, F.G. Perez, L. Todaro, L. C. Fran-

(+49)7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-415514 (1), CSD-415515 (2) und CSD-415516 (3) erhalten werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten sowie Herrn H.-J. Göcke für die Durchführung der EDX-Untersuchungen.

cesconi, Inorg. Chem. **43**, 7691 (2004); e) Q.-H. Luo, R. C. Howell, M. Dankova, J. Bartis, C. W. Williams, W. D. Horrocks, V. G. Young (Jr.), A. L. Rheingold, L. C. Francesconi, M. R. Antonio, Inorg. Chem. **40**, 1894 (2001); f) C. M. Tourné, G. F. Tourné, Acta Crystallogr. **B36**, 2012 (1980); g) A. Ostuni, R. E. Bachman, M. T. Pope, J. Clust. Sci. **14**, 431 (2003); h) J. Y. Niu, J. W. Zhao, D. J. Guo, J. P. Wang, J. Mol. Struct. **692**, 223 (2004); i) C. Zhang, R. C. Howell, Q.-H. Luo, H. L. Fieselmann, L. J. Todaro, L. C. Francesconi, Inorg. Chem. **44**, 3569 (2005).

- [6] H. Naruke, T. Yamase, Bull. Chem. Soc. Jpn. 73, 375 (2000).
- [7] R. D. Peacock, T. J. R. Weakley, J. Chem. Soc. A, 1836 (1971).
- [8] M. Sadakane, M. H. Dickman, M. T. Pope, Angew. Chem. **112**, 3036 (2000); Angew. Chem. Int. Ed. **39**, 2914 (2000).
- [9] P. Mialane, L. Lisnard, A. Mallard, J. Marrot, E. Antic-Fidancev, P. Aschhoug, D. Vivien, F. Sécheresse, Inorg. Chem. 42, 2102 (2003).
- [10] J.-Y. Niu, J.-W. Zhao, J.-P. Wang, Inorg. Chem. Commun. 7, 876 (2004).
- [11] J. Niu, J. Zhao, J. Wang, J. Mol. Struct. 9 (2004).
- [12] M. Sadakane, A. Ostuni, M. T. Pope, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 63 (2002).
- [13] Q. H. Luo, R. C. Howell, J. Bartis, M. Dankova, W. D. Horrocks, A. L. Rheingold, L. C. Francesconi, Inorg. Chem. 41, 6112 (2002).
- [14] U. Kortz, J. Clust. Sci. 14, 205 (2003).
- [15] A. Tézé, G. Hervé, Inorg. Synth. 27, 85 (1990).
- [16] T. J. R. Weakley, Polyhedron 6, 931 (1987).
- [17] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, SHELXL-97, Universität Göttingen (1997).
- [18] Stoe IPDS Software, Version 2.75, Stoe and Cie GmbH (1996).
- [19] SADABS: Area-Detector Absorption Correction, Siemens Industrial Automation, Inc., Madison, WI (1996).