

# **Topologisch und elektronisch bemerkenswerte „reduzierte“ Cluster des Typs $[V_{18}O_{42}(X)]^{n-}$ ( $X = SO_4, VO_4$ ) mit $T_d$ -Symmetrie und davon abgeleitete Cluster $[V_{(18-p)}As_{2p}O_{42}(X)]^{m-}$ ( $X = SO_3, SO_4, H_2O$ ; $p = 3, 4$ )**

ACHIM MÜLLER\* und JOACHIM DÖRING

Bielefeld, Fakultät für Chemie der Universität

*Professor Kurt Dehnicke zum 60. Geburtstage gewidmet*

**Inhaltsübersicht.** Die neuartigen Verbindungen  $Na_6[V_{18}O_{42}H_9(VO_4)] \cdot 21 H_2O$ ,  $(NH_4)_8[V_{18}O_{42}(SO_4)] \cdot 25 H_2O$ ,  $K_6[V_{15}As_6O_{42}(H_2O)] \cdot 8 H_2O$ ,  $(NH_4)_6[V_{14}As_8O_{42}(SO_3)]$ ,  $(NH_4)_6[V_{14}As_8O_{42}(SO_4)]$  und  $[N(CH_3)_4]_4[V_{14}As_8O_{42}(H_2O)]$  wurden dargestellt und durch IR-, UV/Vis/NIR-Spektroskopie, magnetische Messungen sowie durch vollständige Kristallstrukturanalyse charakterisiert.

$Na_6[V_{18}O_{42}H_9(VO_4)] \cdot 21 H_2O$ : Raumgruppe Cc,  $a = 2048,8(9)$  pm,  $b = 1507,3(7)$  pm,  $c = 1893,6(8)$  pm,  $\beta = 97,64(3)^\circ$ ,  $V = 5796(4) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $R = 0,074$  für 4689 unabhängige Reflexe ( $F_0 > 3,92 \sigma(F_0)$ ).

$(NH_4)_8[V_{18}O_{42}(SO_4)] \cdot 25 H_2O$ : Raumgruppe  $I\bar{4}3m$ ,  $a = 1560,0(4)$  pm,  $V = 3797(2) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $R = 0,046$  für 537 unabhängige Reflexe ( $F_0 > 3,92 \sigma(F_0)$ ).

$K_6[V_{15}As_6O_{42}(H_2O)] \cdot 8 H_2O$ : Raumgruppe  $R\bar{3}c$ ,  $a = 1402,9(4)$  pm,  $\alpha = 79,26(2)^\circ$ ,  $V = 2632(3) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $R = 0,052$  für 1693 unabhängige Reflexe ( $F_0 > 5 \sigma(F_0)$ ).

$(NH_4)_6[V_{14}As_8O_{42}(SO_3)]$ : Raumgruppe  $P4_21c$ ,  $a = 1324,9(6)$  pm,  $c = 1297,8(5)$  pm,  $V = 2278(2) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $R = 0,046$  für 1136 unabhängige Reflexe ( $F_0 > 3,92 \sigma(F_0)$ ).

$(NH_4)_6[V_{14}As_8O_{42}(SO_4)]$ : Raumgruppe  $P4_21c$ ,  $a = 1326,4(3)$  pm,  $c = 1302,0(3)$  pm,  $V = 2291(1) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $R = 0,047$  für 1397 unabhängige Reflexe ( $F_0 > 3,92 \sigma(F_0)$ ).

$[N(CH_3)_4]_4[V_{14}As_8O_{42}(H_2O)]$ : Raumgruppe  $Fddd$ ,  $a = 1415,9(6)$  pm,  $b = 2057,4(10)$  pm,  $c = 4155,0(21)$  pm,  $V = 12104(10) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $R = 0,068$  für 2254 unabhängige Reflexe ( $F_0 > 3,92 \sigma(F_0)$ ).

Die topologischen Bezüge zum „formalen Grundgerüst“ des aus 24 Sauerstoffatomen gebildeten Rhombenkuboktaeders, auf dessen quadratische Flächen sowohl V=O- als auch As<sub>2</sub>O-Gruppen „gesetzt“ sein können, werden diskutiert. Besondere Beachtung verdienen die reduzierten „erweiterten“ Keggin-Ionen  $[V_{18}O_{42}(X)]^{n-}$  ( $X = SO_4, VO_4$ ), die sich vom (für Vanadium hypothetischen)  $\alpha$ -Keggin-Ion durch Addition von sechs V=O-Gruppen (unter Beibehaltung der  $T_d$ -Symmetrie) ableiten, und die trotz gleicher Schalenstruktur stark verschiedene Elektronenpopulationen aufweisen.

## **Reduced Clusters with Remarkable Topological and Electronic Properties of the Type of $[V_{18}O_{42}(X)]^{n-}$ ( $X = SO_4, VO_4$ ) with $T_d$ -Symmetry and Related Clusters $[V_{(18-p)}As_{2p}O_{42}(X)]^{m-}$ ( $X = SO_3, SO_4, H_2O$ ; $p = 3, 4$ )**

**Abstract.** The novel cluster-compounds  $Na_6[V_{18}O_{42}H_9(VO_4)] \cdot 21 H_2O$ ,  $(NH_4)_8[V_{18}O_{42}(SO_4)] \cdot 25 H_2O$ ,  $K_6[V_{15}As_6O_{42}(H_2O)] \cdot 8 H_2O$ ,  $(NH_4)_6[V_{14}As_8O_{42}(SO_3)]$ ,  $(NH_4)_6[V_{14}As_8O_{42}(SO_4)]$  and

$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{V}_{14}\text{As}_8\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})]$  were prepared and characterized by IR- and UV/Vis/NIR-spectroscopy, magnetic measurements and complete crystal structure analysis.

For structural data see Inhaltsübersicht.

Topological relations to the rhombicuboctahedron spanned by 24 O-atoms of the genuine hypothetical  $\alpha$ -Keggin ion, at which the square planes are capped by  $\text{V}=\text{O}$  or  $\text{As}_2\text{O}$  groups, are discussed. Of particular interest are the „extended“ Keggin ions  $[\text{V}_{18}\text{O}_{42}(\text{X})]^n-$  ( $\text{X} = \text{SO}_4, \text{VO}_4$ ), (formally derived from the hypothetical genuine  $\alpha$ -Keggin ion by addition of six  $\text{V}=\text{O}$  groups) which have quite different electron populations in spite of the same structure of their cluster shells.

**Key words:** Reduced substituted octadecavanadates — cluster compounds — Keggin structure — ir, uv/vis/nir data — magnetic data — crystal structure analyses

## Einleitung

Chalkogenverbindungen der vorderen d-Gruppen-Elemente ( $\text{M} = \text{V}, \text{Mo}$  und  $\text{W}$ ) haben bemerkenswerte strukturelle und elektronische Eigenschaften, die ihre Anwendung in der technischen Katalyse erklären. M-Chalkogen-Zentren spielen aber auch in der enzymatischen Katalyse eine bedeutende Rolle (bei Redox- und Elektronentransfer-Prozessen) [1]. Hierbei sind nach unserer Ansicht „schwache“ M—M-Wechselwirkungen von entscheidender Bedeutung. Derartige Wechselwirkungen liegen in einer neuartigen Verbindungsklasse von  $\text{V}^{\text{IV}}/\text{O}-$ ,  $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{V}}/\text{O}-$  und  $\text{V}^{\text{IV}}/\text{As}^{\text{III}}/\text{O}-$ Clustern vor, deren Besonderheiten erst vor kurzem erkannt worden sind [2—4]. Über neuartige Verbindungen dieser Substanzklasse mit ungewöhnlichen elektronischen und topologischen Eigenschaften wird in der folgenden Arbeit berichtet.

## Experimentelles

### a) Darstellung der Verbindungen

$\text{Na}_6[\text{V}_{18}\text{O}_{42}\text{H}_9(\text{VO}_4)] \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$ . 2,0 g (16,4 mmol) Natriummetavanadat werden in 100 ml Wasser bei 85 °C gelöst. Unter Rühren gibt man dann portionsweise 0,8 g (6,1 mmol) Hydraziniumsulfat hinzu und rührt noch weitere 5 min bei dieser Temperatur. Nach dem Abkühlen auf 20 °C (im geschlossenen Gefäß) stellt sich ein pH-Wert von etwa 8 ein. Die ausgefallenen schwarzen Kristalle werden nach 24 h abfiltriert, zweimal mit je 100 ml 50%igem 2-Propanol, dann mit reinem 2-Propanol sowie mit Diethylether gewaschen und im Argon-Strom getrocknet. Ausbeute: 0,25 g.

Analysen: Na 5,7 (ber. 6,2); V 42,4 (43,4);  $\text{H}_2\text{O}$  17,4 (17,0)%.

$(\text{NH}_4)_6[\text{V}_{18}\text{O}_{42}(\text{SO}_4)] \cdot 25 \text{H}_2\text{O}$ . 6,2 g (53 mmol) Ammoniummetavanadat werden unter Rühren bei 75 °C in 250 ml Wasser gelöst. Nach Zugabe von 1,37 g (10,5 mmol) Hydraziniumsulfat wird 5 min bei 75 °C weitergerührt, dann mit 0,5 M Schwefelsäure ein pH-Wert von etwa 3,5 eingestellt und das verschlossene Gefäß bei 20 °C zur Kristallisation stehengelassen. Nach 24 h haben sich große schwarze Kristalle in Form von Rhombendodekaedern gebildet, die abfiltriert, mit Wasser, Aceton und Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet werden. Ausbeute: 4,6 g.

Analysen: N 5,1 (ber. 5,0); H 2,5 (2,6); S 1,3 (1,4); V 40,5 (40,7)%.

$\text{K}_6[\text{V}_{15}\text{As}_6\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ . 4,1 g (29,7 mmol) Kaliummetavanadat, 1,4 g (7,1 mmol) Arsen-trioxid, 10,0 g (103 mmol) Kaliumthiocyanat und 1,0 g (17,8 mmol) Kaliumhydroxid werden unter Rühren bei 85 °C in 100 ml Wasser gelöst (pH-Wert der Lösung ca. 8,6). Nach portionsweiser Zugabe von 2,5 g (19,2 mmol) Hydraziniumsulfat wird 2 min bei 85 °C gerührt (Farbwechsel nach grünlich-braun; pH-Wert ca. 6,8). Beim Aufbewahren der Reaktionslösung bei 20 °C steigt der pH-Wert auf ca. 8,4 (nach 2 d). Die ausgefallenen großen braunen Kristalle (Rhomboeder) werden abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Ausbeute: 1,5 g.

Analysen: K 10,0 (ber. 10,3); V 33,9 (33,5); As 20,1 (19,7);  $\text{H}_2\text{O}$  6,9 (7,1)%.

Tabelle 1 Charakteristische physikalische Daten der Verbindungen

	Symmetrie des Anions	Farbe	IR <sup>2)</sup> [cm <sup>-1</sup> ] $\nu(V=O_{\text{term}})$	zentrale Einheit	UV/VIS <sup>3)</sup> /NIR <sup>4)</sup> [kK]	$\mu_{\text{eff}}^5)$ [B.M.]
$\text{Na}_6[\text{V}_{18}^{\text{VI}}\text{O}_{42}\text{H}_6(\text{VO}_4)] \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$	$T_d^1)$	schwarz	970(s)	800(s) $\nu_{\text{as}}(\text{VO}_4^{3-})$	27,4; 22,5(sh); 17,7	4,5
$(\text{NH}_4)_6[\text{V}_{12}^{\text{VI}}\text{V}_6^{\text{VI}}\text{O}_{42}(\text{SO}_4)] \cdot 25 \text{H}_2\text{O}$	$T_d$	schwarz	975(s)	1150(m) $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_4^{2-})$	27,8; 23,5(sh); 10,0	3,9(2,8 <sup>6)</sup> )
$\text{K}_6[\text{V}_{13}^{\text{VI}}\text{As}_8\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	$D_3$	braun	969(s)	1610(m) $\delta(\text{HOH})$	37,0; 27,4; 18,5(sh); 12,5	4,2(3,1 <sup>6)</sup> )
$(\text{NH}_4)_6[\text{V}_{14}^{\text{VI}}\text{As}_8\text{O}_{42}(\text{SO}_3)]$	$D_{2d}$	braun	968(s) 945(m)	980(s), 905(s), 885(s) $\nu(\text{SO}_3^{2-})$	37,7; 30,3; 24,1(sh); 19,2; 12,3	4,5(4,2 <sup>6)</sup> )
$(\text{NH}_4)_6[\text{V}_{17}^{\text{VI}}\text{As}_8\text{O}_{42}(\text{SO}_4)]$	$D_{2d}$	braun	969(s) 950(m)	1150(m), (1112(sh)) $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_4^{2-})$	36,4; 29,0; 23,3(sh); 18,3; 11,9	4,5(4,2 <sup>6)</sup> )
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{V}_{14}^{\text{VI}}\text{As}_8\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})]$	$D_{2d}^1)$	grünbraun	995(s)	1620(w) $\delta(\text{HOH})$	38,5; 29,4; 23,5(sh); 18,2; 13,8	4,5(3,9 <sup>6)</sup> )

<sup>1)</sup> nicht kristallographisch, <sup>2)</sup> KBr-Preßling, <sup>3)</sup> Festkörper-Reflexion, <sup>4)</sup> KBr-Preßling in Transmission, <sup>5)</sup> bei 290 K, <sup>6)</sup> bei 80 K

$(\text{NH}_4)_6[\text{V}_{14}\text{As}_8\text{O}_{42}(\text{SO}_3)]$ . In einem 250 ml Erlenmeyerkolben werden 3,28 g (28 mmol) Ammoniummetavanadat und 1,58 g (8 mmol) Arsen trioxid nacheinander bei 90 °C in 60 ml Wasser gelöst. Nach portionsweiser Zugabe von 3,48 g (20 mmol) Natriumdithionit wird noch 3 min bei dieser Temperatur gerührt. Die nunmehr grüne Reaktionslösung wird nacheinander mit 20 ml konz. Ammoniak (25%) und 10,0 g (131 mmol) Ammoniumthiocyanat versetzt (Farbwechsel nach grünlich-braun). Nach Verschließen des Reaktionsgefäßes mit einem Uhrglas wird ohne Rühren auf einer Heizplatte bei 80 °C stehengelassen. Bei einem Lösungsvolumen von etwa 50 ml bilden sich braune Kristalle, die nach 1–2 d von der heißen Lösung abfiltriert, mehrfach mit Wasser gewaschen und auf einem Filterpapier getrocknet werden. Ausbeute: 2,8 g.

Analyse: N 3,5 (ber. 3,8); H 1,1 (1,1); V 32,2 (32,8); As 27,2 (27,6); S 1,4 (1,5)%.

$(\text{NH}_4)_6[\text{V}_{14}\text{As}_8\text{O}_{42}(\text{SO}_4)]$ . 3,28 g (28 mmol) Ammoniummetavanadat und 1,58 g (8 mmol) Arsen trioxid werden bei 90 °C in 60 ml Wasser gelöst (250 ml Erlenmeyerkolben). Dazu gibt man 1,95 g (15,0 mmol) Hydraziniumsulfat in kleinen Portionen, wobei sich die Lösung grün färbt. Nach Zugabe von 10 ml konz. Ammoniak (25%) und 10,0 g (131 mmol) Ammoniumthiocyanat färbt sich die Lösung braun. Der Kolben wird offen bei ca. 90 °C stehen gelassen (Heizplatte). Nachdem das Lösungsvolumen auf ca. 50 ml reduziert ist, beginnt die Kristallisation. Der Erlenmeyerkolben wird mit einem Uhrglas verschlossen und nach 3 d werden die ausgefallenen braunen Kristalle abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Ausbeute: 2,3 g.

Analyse: N 3,7 (ber. 4,0); H 1,1 (1,1); V 31,9 (32,6); As 27,0 (27,4); S 1,5 (1,5)%.

$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_4[\text{V}_{14}\text{As}_8\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})]$ . 3,41 g (28 mmol) Natriummetavanadat, 1,58 g (8 mmol) Arsen trioxid und 1,50 g (13,7 mmol) Tetramethylammoniumchlorid werden unter Erhitzen in 50 ml Wasser gelöst. Nach Zugabe von 1,23 g (18 mmol) Hydraziniumchlorid läßt man die Lösung in einem 100 ml Erlenmeyerkolben (Weithals), der mit einem Uhrglas bedeckt ist, eine Woche bei ca. 70 °C auf einer Heizplatte zur Kristallisation stehen. Zusätzlich zu dem anfangs gebildeten feinkristallinen Niederschlag bilden sich später größere dunkelgrüne Kristalle in Form von quadratischen Bipyramiden. Das Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Filterpapier getrocknet. Ausbeute: 1,0 g.

Analyse: C 8,5 (ber. 8,4); H 1,9 (2,1); N 2,3 (2,4); V 31,5 (31,0); As 26,3 (26,1)%.

## b) Lösung und Verfeinerung der Strukturen

Die Strukturen von  $\text{Na}_6[\text{V}_{18}\text{O}_{42}\text{H}_9(\text{VO}_4)] \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_8[\text{V}_{18}\text{O}_{42}(\text{SO}_4)] \cdot 25 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_8[\text{V}_{15}\text{As}_6\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_{14}\text{As}_8\text{O}_{42}(\text{SO}_3)]$ ,  $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_{14}\text{As}_8\text{O}_{42}(\text{SO}_4)]$  und  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_4[\text{V}_{14}\text{As}_8\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})]$  wurden aus Einkristall-Diffraktometer-Daten bestimmt (Syntex P 2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer). Kristalldaten, Meß- und Verfeinerungsparameter sind in Tab. 2 wiedergegeben.

Die Elementarzellen-Dimensionen wurden bei 294 K ( $\text{Na}_6[\text{V}_{18}\text{O}_{42}\text{H}_9(\text{VO}_4)] \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$  bei 140 K) aus den verfeinerten Winkelpositionen von 15 Reflexen ermittelt. Empirische Absorptions-, Lorentz- und Polarisationskorrekturen wurden angewendet.

Die Lösung der Strukturen erfolgte mit Hilfe von „direkten Methoden“ (SHELXTL-Programmpaket [15]). Nach Ermittlung der Positionsparameter der schweren Atome ließen sich die Positionen der restlichen Nicht-Wasserstoffatome durch sukzessive Differenz-Fouriersynthesen und „least-squares“-Verfeinerungen bestimmen. Die abschließenden Verfeinerungen konvergierten zu den in Tab. 2 angegebenen Werten. Die Atomstreuaktoren sind Standardquellen entnommen [6]. Korrekturen für anomale Dispersion wurden für alle schweren Atome vorgenommen. Atomkoordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 3—20 angegeben.

## c) IR-Spektroskopie

Die Messung der IR-Spektren erfolgte mit einem Gerät der Firma Perkin Elmer (Typ 180) bzw. einem FT-IR-Spektrometer der Firma Mattson (Typ Polaris) vermessen.

## d) UV/Vis/NIR-Spektroskopie

Die Elektronenanregungsspektren wurden mit einem Spektralphotometer der Firma Beckman (Typ Acta M IV) aufgenommen (UV/Vis-Bereich: Festkörper-Reflexionsspektren unter Verwendung einer Ulbrichtkugel mit Cellulose als Weißstandard; NIR-Bereich: KBr-Presslinge in Transmission).

Tabelle 2 Kristalldaten, Meß- und Verfeinerungsparameter

Verbindung	$Ne_6[V_{18}O_{42}H_9(VO_4)](NH_4)_8[V_6O_4(SO_4)]K_6[V_{15}As_6O_{42}(H_2O)](NH_4)_6[V_4As_6O_{42}(SO_4)](NH_4)_6[V_4As_6O_{42}(SO_4)](NH_4)_4[V_4As_6O_{42}(H_2O)]$ · 21 H <sub>2</sub> O									
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	2229,2	2279,7	2282,4	2172,8	2188,8	2299,1				
Kristalldim. [mm]	0,25 x 0,25 x 0,85	0,40 x 0,45 x 0,40	0,50 x 0,50 x 0,50	0,40 x 0,35 x 0,30	0,60 x 0,45 x 0,30	0,30 x 0,20 x 0,15				
Raumgruppe	C c	I 4 3 m	R 3 c	P 4 2 <sub>1</sub> c	P 4 2 <sub>1</sub> c	F d d d				
a [pm]	2048,8(9)	1560,0(4)	1402,9(4)	1324,9(6)	1326,4(3)	1415,9(6)				
b [pm]	1507,3(7)					2057,4(10)				
c [pm]	1893,6(8)					4155,0(21)				
α [°]										
β [°]										
γ [°]	97,64(3)		79,26(2)							
V [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	5796(4)	3797(2)	2632(3)	2278(2)	2291(1)	12104(10)				
Z	4	2	2	2	2	8				
ρ <sub>ber.</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	2,55	1,97	2,88	3,17	3,17	2,53				
μ (MoKα; λ = -1) [1,069 pm] [mm <sup>-1</sup> ]	29,9	22,2	67,7	85,7	85,2	64,5				
F(000) [Elektronen]	4342	2680	2166	2056	2071	4410				
2θ-Meßber. [°]	4-52	4-56	4-58	4-52	4-56	4-56				
Meßgesch. [° min <sup>-1</sup> ]	2,9-29,3	2,9-29,3	2,9-29,3	2,9-29,3	2,9-29,3	2,9-29,3				
Meßzeitverhältnis (Untergr./Reflex)	0,7	0,75	0,6	0,6	0,5	0,6				
Temperatur [K]	140±1	294	294	294	294	294				
Z. d. gem. Reflexe *	5910	1769	4417	2638	3249	7596				
Z. d. unab. Reflexe (F <sub>o</sub> > 3,92 σ(F <sub>o</sub> ))	4689	537	1693 (F <sub>o</sub> > 5 σ(F <sub>o</sub> ))	1136	1397	2254				
Z. d. Variablen	464	54	121	111	112	203				
R = Σ( F <sub>o</sub> -  F <sub>c</sub>   ) / Σ F <sub>c</sub>	0,074	0,046	0,052	0,046	0,047	0,068				
R <sub>w</sub> = (Σ w( F <sub>o</sub> -  F <sub>c</sub>   ) <sup>2</sup> / Σ w F <sub>c</sub>   <sup>2</sup> ) <sup>1/2</sup>	0,066	0,040	0,053	0,047	0,048	0,064				
g Σ w F <sub>c</sub>   <sup>2</sup>	0,0001	0,0002	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001				
(1/w = σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> ) + σ <sup>2</sup> (F <sub>c</sub> ))										
η-Parameter (121)	0,70(21)	-		1,13(9)	0,99(7)					
max. Restelektronen- dichte [e Å <sup>-3</sup> ]	1,68	0,91	0,98	0,96	1,02	1,76				

\* 3 Referenzreflexe nach jeweils 97 Reflexen

Tab. 3 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und Thermalparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ )<sup>a)</sup> für  $\text{Na}_6[\text{V}_{18}\text{O}_{42}\text{H}_9(\text{VO}_4)] \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$ 

	x	y	z	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
V(1)	6863(2)	6779(2)	2445(2)	23(2)	20(2)	21(2)	2(1)	2(1)	-2(1)
V(2)	7407(1)	8486(2)	2969(2)	22(2)	10(2)	16(2)	-1(1)	5(1)	2(1)
V(3)	7252(2)	6600(2)	4000(2)	19(2)	13(2)	16(2)	-1(1)	4(1)	-1(1)
V(4)	7683(1)	5195(2)	2530(2)	18(2)	16(2)	12(2)	-3(1)	1(1)	-4(1)
V(5)	7859(2)	7085(2)	1509(2)	21(2)	15(2)	14(2)	-2(1)	0(1)	1(1)
V(6)	8506(2)	9569(2)	3524(2)	30(2)	10(1)	13(2)	-3(1)	2(1)	2(1)
V(7)	8268(2)	8349(2)	4680(2)	20(2)	14(2)	18(2)	-1(1)	4(1)	-4(1)
V(8)	8230(2)	6585(2)	5169(2)	26(2)	12(2)	18(2)	4(1)	4(1)	0(1)
V(9)	8649(2)	5012(2)	4316(2)	21(2)	13(2)	20(2)	4(1)	4(1)	0(1)
V(10)	9021(2)	4337(2)	3040(2)	39(2)	24(2)	50(3)	-2(2)	5(2)	0(2)
V(11)	9190(2)	5637(2)	1892(2)	19(2)	16(2)	18(2)	-7(1)	-1(1)	1(1)
V(12)	9302(2)	7521(2)	1361(2)	30(2)	19(2)	26(2)	2(2)	4(2)	0(2)
V(13)	8960(1)	8947(2)	2209(2)	16(2)	15(2)	13(2)	3(1)	5(1)	1(1)
V(14)	9819(2)	8821(2)	3920(2)	20(2)	12(2)	18(2)	-2(1)	0(1)	-2(1)
V(15)	9681(2)	6817(2)	4999(2)	21(2)	16(2)	16(2)	2(1)	-5(1)	-1(1)
V(16)	10116(2)	5477(2)	3664(2)	19(2)	15(2)	18(2)	1(1)	-1(1)	1(1)
V(17)	10271(2)	7491(2)	2534(2)	22(2)	10(1)	16(2)	1(1)	2(1)	-1(1)
V(18)	10671(2)	7162(2)	4102(2)	22(2)	34(2)	31(2)	-9(2)	-2(2)	2(2)
V(19)	8781(2)	6961(2)	3244(2)	20(1)	10(1)	15(2)	0(1)	-1(1)	-1(1)

	x	y	z	U		x	y	z	U
O(1)	6105(7)	6744(9)	2142(8)	34(4)	O(36)	9619(5)	5194(7)	2769(6)	12(3)
O(2)	6835(6)	9193(8)	2744(7)	19(3)	O(37)	9764(5)	6650(8)	1946(6)	17(3)
O(3)	6599(6)	6263(8)	4304(7)	25(3)	O(38)	9769(5)	8435(8)	2009(6)	18(3)
O(4)	7200(6)	4366(8)	2340(7)	27(3)	O(39)	10044(5)	7777(7)	4556(6)	16(3)
O(5)	7479(5)	7291(8)	756(6)	17(3)	O(40)	10528(5)	8250(7)	3425(6)	17(3)
O(6)	8366(6)	10624(8)	3645(7)	22(3)	O(41)	10326(6)	6125(8)	4561(7)	24(3)
O(7)	8158(6)	8977(8)	5371(7)	22(3)	O(42)	10444(5)	6550(7)	3271(6)	14(3)
O(8)	8015(6)	6328(8)	5978(7)	27(3)	O(43)	8130(6)	7442(8)	3544(6)	19(3)
O(9)	8479(6)	4163(8)	4770(7)	18(3)	O(44)	8528(5)	6369(8)	2470(6)	15(3)
O(10)	9129(8)	3275(10)	2965(9)	51(4)	O(45)	9316(6)	7774(8)	3104(7)	19(3)
O(11)	9480(5)	5050(7)	1315(6)	13(3)	O(46)	9164(6)	6294(8)	3881(6)	19(3)
O(12)	9489(7)	7663(9)	577(8)	37(4)	Na(1)	10704(4)	32(6)	5631(5)	45(2)
O(13)	8907(6)	9800(8)	1717(7)	23(3)	Na(2)	11780(5)	6593(7)	1762(5)	59(3)
O(14)	10258(5)	9606(7)	4315(6)	16(3)	Na(3)	12416(5)	6428(7)	4025(5)	57(3)
O(15)	10034(6)	6887(9)	5818(7)	26(3)	Na(4)	11857(8)	8675(12)	4924(9)	134(6)
O(16)	10732(6)	4837(9)	3695(7)	28(3)	Na(5)	10418(5)	1275(7)	4059(6)	69(3)
O(17)	10950(6)	7532(8)	2227(7)	24(3)	Na(6)	10001(8)	2440(12)	2413(9)	135(6)
O(18)	11432(6)	7219(9)	4422(7)	30(3)	O(47)	9535(9)	9(14)	5497(11)	80(6)
O(19)	6869(6)	7521(9)	3317(7)	26(3)	O(48)	10773(7)	320(10)	6888(8)	40(4)
O(20)	7214(5)	5949(8)	3132(6)	17(3)	O(49)	11878(6)	-60(10)	5669(8)	37(4)
O(21)	7350(6)	6074(8)	1824(6)	19(3)	O(50)	10931(7)	-1478(10)	5650(8)	42(4)
O(22)	7358(6)	7714(8)	2148(7)	19(3)	O(51)	10484(9)	3831(12)	2236(10)	66(5)
O(23)	8169(5)	9053(8)	2665(6)	16(3)	O(52)	9092(9)	1829(13)	1678(11)	78(6)
O(24)	7753(5)	8981(8)	3931(6)	16(3)	O(53)	10141(7)	849(10)	2846(8)	45(4)
O(25)	7589(6)	7449(8)	4718(7)	25(3)	O(54)	10644(7)	2746(10)	3608(8)	45(4)
O(26)	7928(5)	5818(8)	4447(6)	17(3)	O(55)	11730(7)	6013(10)	2946(8)	39(4)
O(27)	8265(6)	4798(8)	3381(7)	21(3)	O(56)	11961(7)	5044(12)	4493(9)	53(5)
O(28)	8468(6)	4738(8)	2056(7)	19(3)	O(57)	10836(9)	5717(13)	1199(11)	81(6)
O(29)	8645(6)	6433(8)	1159(6)	17(3)	O(58)	9336(10)	1805(14)	4008(12)	86(7)
O(30)	8536(5)	8014(8)	1624(6)	15(3)	O(59)	13104(11)	6231(15)	5150(12)	96(7)
O(31)	9342(5)	9479(7)	3132(6)	14(3)	O(60)	12504(8)	5391(11)	1605(9)	53(5)
O(32)	8975(5)	8947(8)	4298(6)	15(3)	O(61)	11662(9)	7130(12)	549(10)	66(5)
O(33)	8862(5)	7465(8)	5062(6)	17(3)	O(62)	12696(13)	7780(17)	3588(14)	122(9)
O(34)	9072(6)	5779(8)	5167(6)	19(3)	O(63)	12732(11)	7506(15)	2085(13)	97(7)
O(35)	9508(6)	4634(8)	4014(7)	21(3)	O(64)	11721(8)	9161(10)	3807(9)	48(4)
					O(65)	10657(8)	1504(11)	5341(9)	52(4)
					O(66)	237(8)	3603(12)	4920(9)	63(5)
					O(67)	1613(14)	3901(20)	897(15)	143(11)

<sup>a)</sup> der anisotrope Temperaturfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})$

Tab. 4 Bindungsabstände (pm) für  $Na_6[V_{18}O_{42}H_9(VO_4)] \cdot 21 H_2O$ 

V(1)-V(2)	292.5 (10)	V(1)-V(3)	296.0 (10)
V(1)-V(4)	291.0 (10)	V(1)-V(5)	291.2 (10)
V(2)-V(6)	286.5 (10)	V(3)-V(8)	278.0 (10)
V(4)-V(10)	306.8 (10)	V(5)-V(12)	307.7 (10)
V(6)-V(7)	294.8 (10)	V(6)-V(13)	292.7 (10)
V(6)-V(14)	292.2 (10)	V(7)-V(8)	282.0 (10)
V(8)-V(9)	305.6 (10)	V(8)-V(15)	305.3 (10)
V(9)-V(10)	281.9 (10)	V(10)-V(11)	298.0 (10)
V(10)-V(16)	294.6 (10)	V(11)-V(12)	303.2 (10)
V(12)-V(13)	282.5 (10)	V(12)-V(17)	277.5 (10)
V(14)-V(18)	304.3 (10)	V(15)-V(18)	286.1 (10)
V(16)-V(18)	286.1 (10)	V(17)-V(18)	301.5 (10)
V(1)-O(1)	158.4 (13)	V(1)-O(19)	199.4 (14)
V(1)-O(20)	187.8 (12)	V(1)-O(21)	195.2 (13)
V(1)-O(22)	186.5 (12)	V(2)-O(2)	159.8 (12)
V(2)-O(19)	198.9 (13)	V(2)-O(22)	193.4 (13)
V(2)-O(23)	193.5 (12)	V(2)-O(24)	200.8 (11)
V(3)-O(3)	160.8 (13)	V(3)-O(19)	198.7 (13)
V(3)-O(20)	190.8 (12)	V(3)-O(25)	192.7 (13)
V(3)-O(26)	192.6 (11)	V(4)-O(4)	160.5 (13)
V(4)-O(20)	195.0 (12)	V(4)-O(21)	194.1 (12)
V(4)-O(27)	196.7 (12)	V(4)-O(28)	206.2 (13)
V(5)-O(5)	156.1 (12)	V(5)-O(21)	198.3 (12)
V(5)-O(22)	193.7 (13)	V(5)-O(29)	206.7 (12)
V(5)-O(30)	196.2 (11)	V(6)-O(6)	163.7 (12)
V(6)-O(23)	185.3 (12)	V(6)-O(24)	201.8 (12)
V(6)-O(31)	196.1 (12)	V(6)-O(32)	189.0 (11)
V(7)-O(7)	165.3 (13)	V(7)-O(24)	190.7 (11)
V(7)-O(25)	195.1 (13)	V(7)-O(32)	192.7 (12)
V(7)-O(33)	188.3 (11)	V(8)-O(8)	169.3 (14)
V(8)-O(25)	196.3 (12)	V(8)-O(26)	183.4 (12)
V(8)-O(33)	188.4 (12)	V(8)-O(34)	211.2 (12)
V(9)-O(9)	160.5 (12)	V(9)-O(26)	195.4 (12)
V(9)-O(27)	186.7 (12)	V(9)-O(34)	207.7 (12)
V(9)-O(35)	200.5 (12)	V(10)-O(10)	162.5 (16)
V(10)-O(27)	188.7 (13)	V(10)-O(28)	213.4 (12)
V(10)-O(35)	202.7 (12)	V(10)-O(36)	189.8 (12)
V(11)-O(11)	158.2 (12)	V(11)-O(28)	206.0 (12)
V(11)-O(29)	205.0 (12)	V(11)-O(36)	189.4 (11)
V(11)-O(37)	192.2 (11)	V(11)-O(44)	215.5 (12)
V(12)-O(12)	159.7 (15)	V(12)-O(29)	212.5 (12)
V(12)-O(30)	186.3 (12)	V(12)-O(37)	188.8 (11)
V(12)-O(38)	200.1 (12)	V(13)-O(13)	158.2 (13)
V(13)-O(23)	194.1 (12)	V(13)-O(30)	192.5 (11)
V(13)-O(31)	198.7 (12)	V(13)-O(38)	191.1 (12)
V(14)-O(14)	160.9 (11)	V(14)-O(31)	194.4 (11)
V(14)-O(32)	196.7 (12)	V(14)-O(39)	199.7 (12)
V(14)-O(40)	202.4 (12)	V(15)-O(15)	162.6 (13)
V(15)-O(33)	195.9 (12)	V(15)-O(34)	205.1 (12)
V(15)-O(39)	187.6 (12)	V(15)-O(41)	195.3 (13)
V(16)-O(16)	158.5 (13)	V(16)-O(35)	195.5 (13)
V(16)-O(36)	190.6 (11)	V(16)-O(41)	195.6 (13)
V(16)-O(42)	193.8 (12)	V(17)-O(17)	157.7 (13)
V(17)-O(37)	190.1 (11)	V(17)-O(38)	195.0 (12)
V(17)-O(40)	204.9 (12)	V(17)-O(42)	198.8 (12)
V(18)-O(18)	159.8 (13)	V(18)-O(39)	188.2 (12)
V(18)-O(40)	207.9 (12)	V(18)-O(41)	196.5 (13)
V(18)-O(42)	183.1 (12)	V(19)-O(43)	168.1 (13)
V(19)-O(44)	173.5 (12)	V(19)-O(45)	168.9 (12)
V(19)-O(46)	168.2 (12)	O(10)-Na(6)	252.4 (24)
O(17)-Na(2)	246.3 (16)	O(18)-Na(3)	254.1 (17)
O(18)-Na(4)	250.1 (21)		
Na(1)-O(47)	237.5 (20)	Na(1)-O(48)	240.5 (17)
Na(1)-O(49)	240.1 (16)	Na(1)-O(50)	232.3 (18)
Na(1)-O(55)	228.4 (19)	Na(1)-O(14A)	261.8 (14)
Na(2)-O(55)	242.3 (18)	Na(2)-O(57)	246.5 (21)
Na(2)-O(60)	238.5 (20)	Na(2)-O(61)	241.7 (21)
Na(2)-O(63)	240.0 (24)	Na(3)-O(55)	240.5 (17)
Na(3)-O(56)	249.7 (20)	Na(3)-O(59)	241.1 (23)
Na(3)-O(62)	230.0 (28)	Na(3)-O(6A)	248.0 (16)
Na(4)-O(64)	222.0 (23)	Na(4)-O(5A)	238.7 (20)
Na(4)-O(49A)	236.9 (23)	Na(4)-O(50A)	249.7 (23)
Na(5)-O(53)	238.1 (19)	Na(5)-O(54)	244.3 (19)
Na(5)-O(58)	234.7 (23)	Na(5)-O(65)	243.7 (19)
Na(5)-O(3A)	240.2 (16)	Na(5)-O(14A)	259.1 (16)
Na(6)-O(51)	236.1 (25)	Na(6)-O(52)	235.9 (24)
Na(6)-O(51)	253.8 (23)	Na(6)-O(54)	250.4 (22)
Na(6)-O(1A)	260.4 (22)		

Tab. 5 Bindungswinkel  $1^\circ$  für  $\text{Na}_6[\text{V}_{18}\text{O}_{42}\text{H}_6(\text{VO}_4)_4] \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$

O(1)-V(1)-O(19)	102.4(6)	O(1)-V(1)-O(20)	119.7(6)	O(29)-V(11)-O(44)	73.8(5)	O(36)-V(11)-O(44)	89.2(5)	V(6)-O(32)-V(7)	101.1(5)	V(6)-O(32)-V(14)	98.5(6)
O(19)-V(1)-O(20)	86.8(5)	O(13)-V(1)-O(21)	108.6(5)	O(37)-V(11)-O(44)	89.4(5)	O(12)-V(12)-O(22)	120.6(5)	V(7)-O(32)-V(14)	146.2(6)	V(7)-O(32)-V(14)	96.9(5)
O(19)-V(1)-O(21)	106.8(5)	O(22)-V(1)-O(21)	82.3(5)	O(12)-V(12)-O(30)	120.6(5)	O(29)-V(12)-O(30)	118.3(6)	V(7)-O(32)-V(15)	147.6(7)	V(8)-O(33)-V(15)	105.2(6)
O(19)-V(1)-O(22)	117.5(5)	O(29)-V(1)-O(22)	81.6(5)	O(20)-V(12)-O(30)	119.7(5)	O(12)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(8)-O(33)-V(15)	120.1(6)	V(9)-O(35)-V(15)	88.7(5)
O(20)-V(1)-O(22)	122.6(5)	O(31)-V(1)-O(22)	81.6(5)	O(30)-V(12)-O(38)	119.7(5)	O(29)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(9)-O(35)-V(16)	122.4(6)	V(10)-O(35)-V(16)	95.4(6)
O(23)-V(2)-O(19)	99.6(6)	O(2)-V(2)-O(23)	103.3(6)	O(37)-V(12)-O(38)	87.4(5)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(10)-O(35)-V(16)	103.6(5)	V(10)-O(36)-V(16)	101.5(6)
O(19)-V(2)-O(23)	81.6(5)	O(2)-V(2)-O(23)	102.6(6)	O(37)-V(12)-O(38)	87.4(5)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(11)-O(36)-V(16)	146.2(6)	V(12)-O(37)-V(17)	105.4(6)
O(19)-V(2)-O(23)	157.9(5)	O(22)-V(2)-O(23)	89.1(5)	O(37)-V(12)-O(38)	100.3(6)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(11)-O(36)-V(17)	167.5(7)	V(12)-O(37)-V(17)	89.1(5)
O(23)-V(2)-O(24)	96.7(5)	O(19)-V(2)-O(24)	96.7(5)	O(37)-V(12)-O(38)	156.7(6)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(12)-O(38)-V(17)	127.3(7)	V(14)-O(39)-V(17)	143.5(6)
O(22)-V(2)-O(24)	100.2(6)	O(23)-V(2)-O(24)	84.5(5)	O(37)-V(12)-O(38)	156.7(6)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(14)-O(39)-V(18)	127.3(7)	V(14)-O(39)-V(17)	89.2(5)
O(3)-V(3)-O(19)	101.9(6)	O(3)-V(3)-O(20)	101.9(6)	O(37)-V(12)-O(38)	156.7(6)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(14)-O(40)-V(18)	103.9(5)	V(14)-O(40)-V(17)	99.2(5)
O(19)-V(3)-O(20)	80.3(5)	O(20)-V(3)-O(25)	101.2(6)	O(37)-V(12)-O(38)	98.0(5)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(15)-O(41)-V(18)	119.9(5)	V(15)-O(41)-V(17)	95.8(5)
O(19)-V(3)-O(25)	94.0(5)	O(20)-V(3)-O(26)	155.9(6)	O(37)-V(12)-O(38)	102.9(6)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(15)-O(41)-V(18)	93.8(5)	V(15)-O(41)-V(16)	123.5(6)
O(3)-V(3)-O(26)	103.5(6)	O(25)-V(3)-O(26)	85.9(5)	O(37)-V(12)-O(38)	103.3(5)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(16)-O(42)-V(18)	145.8(6)	V(16)-O(42)-V(19)	98.7(6)
O(20)-V(3)-O(26)	85.9(5)	O(25)-V(3)-O(26)	85.9(5)	O(37)-V(12)-O(38)	90.1(5)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(16)-O(42)-V(17)	104.2(5)	V(16)-O(42)-V(19)	123.7(6)
O(4)-V(4)-O(20)	104.4(6)	O(4)-V(4)-O(21)	103.2(6)	O(37)-V(12)-O(38)	79.3(5)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(17)-O(43)-V(18)	103.9(5)	V(17)-O(43)-V(19)	98.7(6)
O(20)-V(4)-O(21)	81.3(5)	O(21)-V(4)-O(27)	153.1(5)	O(37)-V(12)-O(38)	96.9(6)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(17)-O(43)-V(18)	93.1(6)	V(17)-O(43)-V(19)	174.0(7)
O(20)-V(4)-O(27)	89.5(5)	O(21)-V(4)-O(28)	157.2(5)	O(37)-V(12)-O(38)	102.9(6)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(17)-O(43)-V(18)	100.1(6)	V(17)-O(43)-V(19)	174.0(7)
O(4)-V(4)-O(28)	97.8(6)	O(27)-V(4)-O(28)	80.3(5)	O(37)-V(12)-O(38)	157.8(5)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(18)-O(44)-V(18)	88.8(7)	V(18)-O(44)-V(19)	93.1(6)
O(21)-V(4)-O(28)	102.1(5)	O(5)-V(5)-O(22)	103.4(6)	O(37)-V(12)-O(38)	83.3(5)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(18)-O(44)-V(18)	100.1(6)	V(18)-O(44)-V(19)	100.6(7)
O(5)-V(5)-O(21)	102.1(5)	O(5)-V(5)-O(22)	103.4(6)	O(37)-V(12)-O(38)	157.8(5)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(18)-O(44)-V(18)	88.8(7)	V(18)-O(44)-V(19)	93.1(6)
O(21)-V(5)-O(22)	81.0(5)	O(22)-V(5)-O(29)	158.9(5)	O(37)-V(12)-O(38)	103.0(6)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(19)-O(45)-V(18)	97.6(6)	V(19)-O(45)-V(19)	163.2(6)
O(21)-V(5)-O(29)	101.2(5)	O(22)-V(5)-O(30)	155.1(5)	O(37)-V(12)-O(38)	100.9(6)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(19)-O(45)-V(18)	96.2(5)	V(19)-O(45)-V(19)	163.2(6)
O(5)-V(5)-O(30)	102.6(5)	O(29)-V(5)-O(30)	78.8(5)	O(37)-V(12)-O(38)	156.0(5)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(20)-O(46)-V(18)	90.6(5)	V(20)-O(46)-V(19)	79.5(5)
O(6)-V(6)-O(23)	118.6(6)	O(6)-V(6)-O(24)	102.3(6)	O(37)-V(12)-O(38)	160.3(5)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(20)-O(46)-V(18)	85.6(6)	V(20)-O(46)-V(19)	94.5(7)
O(6)-V(6)-O(24)	86.4(5)	O(6)-V(6)-O(31)	107.3(6)	O(37)-V(12)-O(38)	82.5(5)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(21)-O(47)-V(18)	162.0(7)	V(21)-O(47)-V(19)	86.8(6)
O(23)-V(6)-O(31)	83.1(5)	O(24)-V(6)-O(31)	149.9(5)	O(37)-V(12)-O(38)	102.4(6)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(21)-O(47)-V(18)	90.2(7)	V(21)-O(47)-V(19)	99.3(7)
O(23)-V(6)-O(32)	117.0(6)	O(23)-V(6)-O(32)	124.4(5)	O(37)-V(12)-O(38)	94.1(5)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(22)-O(48)-V(18)	171.7(7)	V(22)-O(48)-V(19)	78.1(7)
O(24)-V(6)-O(32)	100.5(6)	O(31)-V(6)-O(32)	83.1(5)	O(37)-V(12)-O(38)	98.0(6)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(22)-O(48)-V(18)	97.0(7)	V(22)-O(48)-V(19)	99.0(7)
O(7)-V(7)-O(24)	100.5(6)	O(7)-V(7)-O(25)	101.3(6)	O(37)-V(12)-O(38)	88.2(5)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(23)-O(49)-V(18)	96.0(7)	V(23)-O(49)-V(19)	107.7(7)
O(24)-V(7)-O(25)	92.7(5)	O(7)-V(7)-O(32)	102.6(6)	O(37)-V(12)-O(38)	88.2(5)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(23)-O(49)-V(18)	96.0(7)	V(23)-O(49)-V(19)	107.7(7)
O(24)-V(7)-O(32)	81.7(5)	O(25)-V(7)-O(32)	156.1(5)	O(37)-V(12)-O(38)	104.0(6)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(24)-O(50)-V(18)	88.3(7)	V(24)-O(50)-V(19)	169.3(9)
O(7)-V(7)-O(33)	104.5(6)	O(32)-V(7)-O(33)	154.8(5)	O(37)-V(12)-O(38)	105.4(6)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(24)-O(50)-V(18)	88.3(7)	V(24)-O(50)-V(19)	169.3(9)
O(25)-V(7)-O(33)	85.5(5)	O(32)-V(7)-O(33)	89.8(5)	O(37)-V(12)-O(38)	150.4(6)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(25)-O(51)-V(18)	83.1(6)	V(25)-O(51)-V(19)	101.0(7)
O(8)-V(8)-O(25)	107.8(6)	O(8)-V(8)-O(26)	115.3(6)	O(37)-V(12)-O(38)	150.4(6)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(25)-O(51)-V(18)	157.8(8)	V(25)-O(51)-V(19)	77.6(7)
O(8)-V(8)-O(26)	87.4(5)	O(8)-V(8)-O(33)	122.1(6)	O(37)-V(12)-O(38)	122.0(5)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(26)-O(52)-V(18)	86.4(8)	V(26)-O(52)-V(19)	94.1(8)
O(25)-V(8)-O(33)	85.2(5)	O(25)-V(8)-O(34)	151.8(5)	O(37)-V(12)-O(38)	122.0(5)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(26)-O(52)-V(18)	172.3(9)	V(26)-O(52)-V(19)	106.4(9)
O(8)-V(8)-O(34)	100.4(5)	O(25)-V(8)-O(34)	151.8(5)	O(37)-V(12)-O(38)	107.3(6)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(27)-O(53)-V(18)	92.2(6)	V(27)-O(53)-V(19)	78.9(7)
O(26)-V(8)-O(34)	80.2(5)	O(34)-V(8)-O(34)	80.2(5)	O(37)-V(12)-O(38)	107.2(6)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(27)-O(53)-V(18)	94.9(8)	V(27)-O(53)-V(19)	86.3(7)
O(9)-V(9)-O(26)	101.9(6)	O(9)-V(9)-O(27)	106.1(6)	O(37)-V(12)-O(38)	107.2(6)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(28)-O(54)-V(18)	81.0(7)	V(28)-O(54)-V(19)	145.0(10)
O(26)-V(9)-O(27)	78.9(5)	O(9)-V(9)-O(34)	97.3(6)	O(37)-V(12)-O(38)	102.9(6)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(28)-O(54)-V(18)	155.5(9)	V(28)-O(54)-V(19)	107.0(9)
O(26)-V(9)-O(34)	78.9(5)	O(27)-V(9)-O(34)	155.7(5)	O(37)-V(12)-O(38)	146.8(6)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(29)-O(55)-V(18)	97.6(7)	V(29)-O(55)-V(19)	82.7(7)
O(9)-V(9)-O(35)	100.8(6)	O(26)-V(9)-O(35)	157.0(5)	O(37)-V(12)-O(38)	95.4(5)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(29)-O(55)-V(18)	123.2(9)	V(29)-O(55)-V(19)	86.5(6)
O(27)-V(9)-O(35)	87.4(5)	O(34)-V(9)-O(35)	95.0(5)	O(37)-V(12)-O(38)	100.7(6)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(30)-O(56)-V(18)	80.9(6)	V(30)-O(56)-V(19)	86.5(6)
O(10)-V(10)-O(27)	121.3(7)	O(10)-V(10)-O(28)	105.4(7)	O(37)-V(12)-O(38)	148.3(7)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(30)-O(56)-V(18)	172.1(7)	V(30)-O(56)-V(19)	101.4(7)
O(27)-V(10)-O(28)	80.3(5)	O(10)-V(10)-O(28)	103.9(7)	O(37)-V(12)-O(38)	148.3(7)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(31)-O(57)-V(18)	80.9(6)	V(31)-O(57)-V(19)	158.8(8)
O(27)-V(10)-O(35)	86.2(5)	O(27)-V(10)-O(35)	150.6(5)	O(37)-V(12)-O(38)	148.3(7)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(31)-O(57)-V(18)	125.7(6)	V(31)-O(57)-V(19)	106.8(8)
O(27)-V(10)-O(36)	123.1(7)	O(27)-V(10)-O(36)	115.6(5)	O(37)-V(12)-O(38)	90.8(5)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(32)-O(58)-V(18)	80.9(6)	V(32)-O(58)-V(19)	158.8(8)
O(10)-V(10)-O(36)	80.3(5)	O(35)-V(10)-O(36)	80.7(5)	O(37)-V(12)-O(38)	91.3(6)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(32)-O(58)-V(18)	128.7(7)	V(32)-O(58)-V(19)	106.8(8)
O(28)-V(10)-O(36)	81.9(5)	O(35)-V(10)-O(36)	80.7(5)	O(37)-V(12)-O(38)	91.3(6)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(33)-O(59)-V(18)	92.2(7)	V(33)-O(59)-V(19)	106.8(8)
O(11)-V(11)-O(29)	94.6(5)	O(11)-V(11)-O(29)	94.6(5)	O(37)-V(12)-O(38)	107.3(5)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(33)-O(59)-V(18)	92.2(7)	V(33)-O(59)-V(19)	106.8(8)
O(28)-V(11)-O(29)	98.6(5)	O(29)-V(11)-O(36)	161.4(5)	O(37)-V(12)-O(38)	105.5(6)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(34)-O(60)-V(18)	88.0(6)	V(34)-O(60)-V(19)	96.1(5)
O(28)-V(11)-O(36)	80.6(5)	O(29)-V(11)-O(36)	161.4(5)	O(37)-V(12)-O(38)	105.5(6)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(34)-O(60)-V(18)	88.0(6)	V(34)-O(60)-V(19)	96.1(5)
O(11)-V(11)-O(37)	101.4(6)	O(28)-V(11)-O(37)	164.0(5)	O(37)-V(12)-O(38)	94.0(5)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(35)-O(61)-V(18)	116.6(6)	V(35)-O(61)-V(19)	83.8(8)
O(29)-V(11)-O(37)	81.1(5)	O(36)-V(11)-O(37)	91.4(5)	O(37)-V(12)-O(38)	107.1(6)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(35)-O(61)-V(18)	117.6(6)	V(35)-O(61)-V(19)	83.8(8)
O(11)-V(11)-O(44)	162.9(5)	O(28)-V(11)-O(44)	75.3(5)	O(37)-V(12)-O(38)	96.5(5)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(36)-O(62)-V(18)	147.5(7)	V(36)-O(62)-V(19)	77.6(7)
				O(37)-V(12)-O(38)	107.1(6)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(36)-O(62)-V(18)	147.5(7)	V(36)-O(62)-V(19)	77.6(7)
				O(37)-V(12)-O(38)	96.5(5)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(37)-O(63)-V(18)	164.5(9)	V(37)-O(63)-V(19)	81.9(7)
				O(37)-V(12)-O(38)	107.1(6)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(37)-O(63)-V(18)	164.5(9)	V(37)-O(63)-V(19)	81.9(7)
				O(37)-V(12)-O(38)	96.5(5)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(38)-O(64)-V(18)	111.4(9)	V(38)-O(64)-V(19)	86.3(8)
				O(37)-V(12)-O(38)	107.1(6)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(38)-O(64)-V(18)	111.4(9)	V(38)-O(64)-V(19)	86.3(8)
				O(37)-V(12)-O(38)	96.5(5)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(39)-O(65)-V(18)	83.5(7)	V(39)-O(65)-V(19)	105.2(6)
				O(37)-V(12)-O(38)	107.1(6)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(39)-O(65)-V(18)	83.5(7)	V(39)-O(65)-V(19)	105.2(6)
				O(37)-V(12)-O(38)	96.5(5)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(40)-O(66)-V(18)	111.4(9)	V(40)-O(66)-V(19)	86.3(8)
				O(37)-V(12)-O(38)	107.1(6)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(40)-O(66)-V(18)	111.4(9)	V(40)-O(66)-V(19)	86.3(8)
				O(37)-V(12)-O(38)	96.5(5)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(41)-O(67)-V(18)	83.5(7)	V(41)-O(67)-V(19)	105.2(6)
				O(37)-V(12)-O(38)	107.1(6)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(41)-O(67)-V(18)	83.5(7)	V(41)-O(67)-V(19)	105.2(6)
				O(37)-V(12)-O(38)	96.5(5)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(42)-O(68)-V(18)	111.4(9)	V(42)-O(68)-V(19)	86.3(8)
				O(37)-V(12)-O(38)	107.1(6)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(42)-O(68)-V(18)	111.4(9)	V(42)-O(68)-V(19)	86.3(8)
				O(37)-V(12)-O(38)	96.5(5)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(43)-O(69)-V(18)	83.5(7)	V(43)-O(69)-V(19)	105.2(6)
				O(37)-V(12)-O(38)	107.1(6)	O(13)-V(12)-O(38)	120.6(5)	V(43)-O(69)-V(18)	83.5(7)	V(43)-O(69)-V(19)	105.2(6)
				O(37)-V(12)-O(38)	96.5(5)	O(					



Tab. 6 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und Thermalparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ )<sup>a)</sup> für  $(\text{NH}_4)_8[V_{18}O_{42}(\text{SO}_4)] \cdot 25 \text{H}_2\text{O}$ 

	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
V(1)	1650(1)	1650(1)	0	27(1)	19(1)	27(1)	-2(1)	-2(2)	-2(1)
V(2)	0	2515(1)	0	30(1)	30(1)	41(1)	0	0	15(3)
S(1)	0	0	0	22(1)	22(1)	22(1)	0	0	0
O(1)	2365(2)	2365(2)	0	51(2)	20(2)	51(2)	-4(2)	41(3)	-4(2)
O(2)	0	3545(4)	0	41(2)	41(2)	75(3)	0	0	-17(4)
O(3)	819(5)	2019(6)	819(5)	39(2)	38(3)	39(2)	0(4)	22(2)	0(4)
O(4)	822(3)	2157(3)	-822(3)	33(2)	33(2)	30(3)	-8(2)	8(2)	20(3)
O(5)	552(4)	552(4)	552(4)	37(2)	37(2)	37(2)	-3(2)	-3(2)	-3(2)
O(6)	1627(6)	1627(6)	3540(12)	77(3)	77(3)	111(4)	-9(3)	-9(3)	1(3)
O(7)	3390(4)	3390(4)	1471(6)	56(2)	56(2)	37(3)	-19(2)	-19(2)	-8(3)
N(1)	940(6)	5000	940(6)	86(3)	39(3)	86(3)	28(3)	-36(3)	28(3)
O(8)	0	5000	0	91(4)	19(4)	91(4)	0	0	0

<sup>a)</sup> der anisotrope Temperaturfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})$

Tab. 7 Bindungsabstände (pm) für  $(\text{NH}_4)_8[V_{18}O_{42}(\text{SO}_4)] \cdot 25 \text{H}_2\text{O}$ 

V(1)-V(2)	290.7 (4)	V(1)-O(1)	157.6 (4)
V(1)-O(3)	190.9 (3)	V(1)-O(4)	198.4 (8)
V(2)-O(2)	160.7 (7)	V(2)-O(3)	196.6 (10)
V(2)-O(4)	189.8 (2)	S(1)-O(5)	149.1 (10)

Tab. 8 Bindungswinkel ( $^\circ$ ) für  $(\text{NH}_4)_8[V_{18}O_{42}(\text{SO}_4)] \cdot 25 \text{H}_2\text{O}$ 

O(1)-V(1)-O(3)	105.5(3)	O(1)-V(1)-O(4)	100.3(2)
O(3)-V(1)-O(4)	82.6(3)	O(3)-V(1)-O(3A)	87.8(5)
O(4)-V(1)-O(3A)	154.1(3)	O(4)-V(1)-O(4A)	95.8(3)
O(2)-V(2)-O(3)	113.2(3)	O(2)-V(2)-O(4)	107.2(2)
O(3)-V(2)-O(4)	83.3(2)	O(3)-V(2)-O(3B)	133.7(5)
O(4)-V(2)-O(4B)	145.7(5)	O(5)-S(1)-O(5A)	109.5(1)
V(1)-O(3)-V(2)	97.2(3)	V(1)-O(3)-V(1A)	144.9(5)
V(1)-O(4)-V(2)	96.9(2)	V(1)-O(4)-V(1B)	133.1(4)

Tab. 9 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und Thermalparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ )<sup>a)</sup> für  $K_6[V_{15}As_6O_{42}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ 

	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
As(1)	5048(1)	139(1)	1314(1)	34(1)	37(1)	40(1)	-11(1)	-4(1)	-2(1)
V(1)	2843(1)	-345(1)	2725(1)	38(1)	29(1)	36(1)	-6(1)	-7(1)	-4(1)
V(2)	2824(1)	864(1)	682(1)	34(1)	33(1)	33(1)	-8(1)	-4(1)	-5(1)
V(3)	4724(1)	2500	276(1)	32(1)	38(1)	32(1)	-6(1)	-2(1)	-6(1)
K(1)	5886(2)	3333(1)	-2611(2)	65(1)	53(1)	76(1)	-18(1)	-22(1)	-4(1)
O(1)	2929(4)	-1502(3)	2679(4)	57(3)	34(2)	52(3)	-11(2)	-11(2)	-6(2)
O(2)	2899(4)	113(3)	-78(3)	54(3)	41(2)	40(2)	-16(2)	-5(2)	-5(2)
O(3)	5626(4)	2500	-626(4)	43(2)	53(4)	43(2)	-6(2)	4(3)	-6(2)
O(4)	5372(3)	-372(3)	2500	40(2)	40(2)	39(3)	-4(2)	-4(2)	4(2)
O(5)	5158(3)	1387(3)	1298(3)	42(2)	36(2)	40(2)	-9(2)	-10(2)	-6(2)
O(6)	3718(3)	1815(3)	122(3)	36(2)	40(2)	40(2)	-6(2)	-5(2)	-8(2)
O(7)	3755(3)	254(3)	1632(3)	37(2)	41(2)	42(2)	-2(2)	-7(2)	-3(2)
O(8)	1845(3)	1967(3)	379(3)	35(2)	36(2)	38(2)	-7(2)	-4(2)	-4(2)
O(9)	2500	2500	2500	161(14)	161(14)	161(14)	-57(9)	-57(9)	-57(9)
O(9)	7233(6)	3082(6)	-4325(5)	111(6)	87(5)	67(4)	-8(4)	-19(4)	-45(4)
O(10) <sup>b)</sup>	5864(39)	4691(38)	-4451(47)	230(24)					

<sup>a)</sup> der anisotrope Temperaturfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})$

<sup>b)</sup> Besetzungsfaktor 0,3333

## e) Magnetische Suszeptibilitätsmessungen

Die Messungen erfolgten nach der Faraday-Methode (Elektromagnet der Firma Bruker (Typ BM-1) mit Mikrowaage der Firma Sartorius (Typ 4411)), wobei die diamagnetischen Korrekturen nach der Inkrementmethode der Standardliteratur entnommen sind [7]. Physikalisch sinnvolle TIP-Korrekturen konnten nicht durchgeführt werden.

f) Bestimmung des  $V^{IV}$ -Anteils und des Kristallwassergehalts

Der  $V^{IV}$ -Gehalt wurde durch potentiometrische Titration gegen 0,1 n  $KMnO_4$  unter Zuhilfenahme eines Mettler Memotitrators DL 40 (Pt-/Kalomel-Elektrode) (unter Berücksichtigung von  $As^{III}$ ) und der Wassergehalt thermogravimetrisch mit einer Thermowaage der Firma Linseis (Typ L81) bestimmt.

Tab. 10 Bindungsabstände (pm) für  $K_6[V_{15}As_6O_{42}(H_2O)] \cdot 8 H_2O$ 

As(1)-O(4)	179.0 (1)	As(1)-O(5)	178.1 (5)
As(1)-O(7)	177.0 (4)	V(1)-O(1)	161.8 (5)
V(1)-O(7)	197.1 (4)	V(1)-V(2B)	287.0 (1)
V(1)-O(5A)	197.6 (5)	V(1)-O(6A)	192.0 (4)
V(1)-O(8A)	192.4 (4)	V(2)-O(2)	161.0 (5)
V(2)-O(6)	195.8 (5)	V(2)-O(7)	200.6 (5)
V(2)-O(8)	190.8 (4)	V(2)-O(8A)	193.2 (4)
V(3)-O(3)	161.5 (1)	V(3)-O(5)	200.0 (4)
V(3)-O(6)	191.3 (5)	K(1)-O(3)	279.6 (5)
K(1)-O(9)	280.1 (7)	K(1)-O(10)	291.0 (57)
K(1)-O(1A)	279.5 (5)	K(1)-O(1B)	281.9 (6)
K(1)-O(2A)	275.9 (5)	K(1)-O(9A)	269.3 (9)

Tab. 11 Bindungswinkel ( $^\circ$ ) für  $K_6[V_{15}As_6O_{42}(H_2O)] \cdot 8 H_2O$ 

O(4)-As(1)-O(5)	99.1(3)	O(4)-As(1)-O(7)	98.6(2)
O(5)-As(1)-O(7)	97.8(2)	O(1)-V(1)-O(7)	109.7(2)
O(1)-V(1)-O(5A)	110.2(2)	O(7)-V(1)-O(5A)	91.6(2)
O(1)-V(1)-O(6A)	113.8(2)	O(7)-V(1)-O(6A)	136.1(2)
O(5A)-V(1)-O(6A)	78.9(2)	O(1)-V(1)-O(8A)	108.2(3)
O(7)-V(1)-O(8A)	77.9(2)	O(5A)-V(1)-O(8A)	141.5(2)
O(6A)-V(1)-O(8A)	83.5(2)	O(2)-V(2)-O(6)	109.1(2)
O(2)-V(2)-O(7)	107.7(2)	O(6)-V(2)-O(7)	87.8(2)
O(2)-V(2)-O(8)	108.6(2)	O(6)-V(2)-O(8)	82.9(2)
O(7)-V(2)-O(8)	143.6(2)	O(2)-V(2)-O(8A)	105.6(2)
O(6)-V(2)-O(8A)	144.9(2)	O(7)-V(2)-O(8A)	76.9(2)
O(8)-V(2)-O(8A)	91.0(2)	O(3)-V(3)-O(5)	105.3(2)
O(3)-V(3)-O(6)	113.5(3)	O(5)-V(3)-O(6)	89.4(2)
O(3)-V(3)-O(5B)	105.3(2)	O(5)-V(3)-O(5B)	149.5(2)
O(6)-V(3)-O(5B)	78.5(2)	O(6)-V(3)-O(6B)	133.1(3)
K(1A)-O(1)-K(1C)	87.7(2)	K(1)-O(3)-K(1D)	88.2(1)
As(1)-O(4)-As(1A)	130.7(1)	As(1)-O(5)-V(3)	124.2(3)
As(1)-O(5)-V(1B)	135.2(2)	V(3)-O(5)-V(1B)	98.7(2)
V(2)-O(6)-V(3)	149.1(3)	V(2)-O(6)-V(1A)	95.5(2)
V(3)-O(6)-V(1A)	103.8(2)	As(1)-O(7)-V(1)	135.0(3)
As(1)-O(7)-V(2)	123.5(2)	V(1)-O(7)-V(2)	100.1(2)
V(2)-O(8)-V(1A)	97.0(2)	V(2)-O(8)-V(2A)	147.0(3)
V(1A)-O(8)-V(2A)	104.5(2)	K(1)-O(9)-K(1B)	120.6(3)
O(3)-K(1)-O(9)	138.6(2)	O(3)-K(1)-O(10)	163.8(11)
O(9)-K(1)-O(10)	55.9(10)	O(3)-K(1)-O(1A)	78.9(1)
O(9)-K(1)-O(1A)	62.3(2)	O(10)-K(1)-O(1A)	117.0(11)
O(3)-K(1)-O(1B)	78.5(2)	O(9)-K(1)-O(1B)	77.2(2)
O(10)-K(1)-O(1B)	102.4(12)	O(1A)-K(1)-O(1B)	73.8(2)
O(3)-K(1)-O(2A)	89.4(1)	O(9)-K(1)-O(2A)	125.5(2)
O(10)-K(1)-O(2A)	74.4(11)	O(1A)-K(1)-O(2A)	165.0(2)
O(1B)-K(1)-O(2A)	94.8(2)	O(3)-K(1)-O(9A)	97.2(2)
O(9)-K(1)-O(9A)	99.6(2)	O(10)-K(1)-O(9A)	84.9(13)
O(1A)-K(1)-O(9A)	94.3(2)	O(1B)-K(1)-O(9A)	167.8(2)
O(2A)-K(1)-O(9A)	96.6(2)		

Tab. 12 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und Thermalparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ )<sup>a)</sup> für  $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_{14}\text{As}_8\text{O}_{42}(\text{SO}_3)]$ 

	x	y	z	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
As(1)	2059(1)	1580(1)	2563(1)	44(1)	32(1)	37(1)	2(1)	6(1)	-1(1)
As(2)	-2439(1)	866(1)	2590(1)	48(1)	33(1)	39(1)	0(1)	-7(1)	-2(1)
V(1)	0	0	2293(2)	58(2)	34(2)	35(1)	13(9)	11(11)	-2(2)
V(2)	-338(2)	2114(2)	3180(2)	38(1)	34(1)	37(1)	-1(1)	-2(1)	0(1)
V(3)	1708(2)	2397(2)	4984(2)	38(1)	35(1)	38(1)	-2(1)	1(1)	-2(1)
V(4)	-491(2)	2953(2)	5165(2)	35(1)	36(1)	42(1)	-2(1)	0(1)	-1(1)
S	0	0	5000	124(5)	124(5)	30(3)	0	0	0
O(1)	0	0	1054(11)	62(3)					
O(2)	-518(7)	2980(7)	2325(9)	54(2)					
O(3)	2464(6)	3344(6)	4983(8)	46(2)					
O(4)	-752(7)	4130(7)	5191(8)	50(2)					
O(5)	2280(6)	1480(6)	3906(6)	39(2)					
O(6)	560(7)	2730(6)	4137(7)	43(2)					
O(7)	-1125(7)	943(6)	2595(8)	50(2)					
O(8)	773(7)	1260(7)	2548(8)	47(2)					
O(9)	2573(6)	406(6)	2143(7)	41(2)					
O(10)	-1368(6)	2319(6)	4176(7)	38(2)					
O(11)	-2657(6)	679(7)	3933(7)	43(2)					
O(12) <sup>b)</sup>	-194(22)	-1195(23)	4749(22)	34(7)					
O(13) <sup>c)</sup>	21(28)	-460(18)	4114(20)	92(8)					
N(1)	2153(9)	414(8)	-310(9)	49(3)					
N(2)	5000	0	1786(16)	61(4)					

<sup>a)</sup> der anisotropen Temperaturfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})$ <sup>b)</sup> Besetzungsfaktor 0,25<sup>c)</sup> Besetzungsfaktor 0,50Tab. 13 Bindungsabstände (pm) für  $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_{14}\text{As}_8\text{O}_{42}(\text{SO}_3)]$ 

As(1)-O(5)	177.3 (8)	As(1)-O(8)	175.5 (9)
As(1)-O(9)	178.3 (9)	As(2)-O(7)	174.5 (9)
As(2)-O(11)	178.4 (9)	As(2)-O(9A)	179.1 (9)
V(1)-O(1)	160.8 (14)	V(1)-O(7)	198.4 (9)
V(1)-O(8)	198.7 (9)	V(2)-V(4)	281.3 (3)
V(2)-O(2)	161.5 (10)	V(2)-O(6)	190.3 (9)
V(2)-O(7)	201.8 (9)	V(2)-O(8)	202.9 (9)
V(2)-O(10)	189.9 (8)	V(3)-O(3)	160.6 (9)
V(3)-O(5)	200.1 (8)	V(3)-O(6)	192.9 (9)
V(3)-O(10A)	192.4 (8)	V(3)-O(11A)	198.8 (9)
V(4)-O(4)	159.7 (9)	V(4)-O(6)	195.1 (9)
V(4)-O(10)	192.5 (8)	V(4)-O(5A)	199.2 (8)
V(4)-O(11A)	198.2 (9)	S-O(12)	163.7 (30)
S-O(13)	130.2 (26)		

Tab. 14 Bindungswinkel ( $^\circ$ ) für  $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_{14}\text{As}_8\text{O}_{42}(\text{SO}_3)]$ 

O(5)-As(1)-O(8)	98.8(4)	O(5)-As(1)-O(9)	100.0(4)
O(8)-As(1)-O(9)	99.0(4)	O(7)-As(2)-O(11)	99.5(4)
O(7)-As(2)-O(9A)	98.9(4)	O(11)-As(2)-O(9A)	99.8(4)
O(1)-V(1)-O(7)	101.4(3)	O(1)-V(1)-O(8)	99.6(3)
O(7)-V(1)-O(8)	79.9(4)	O(7)-V(1)-O(7A)	157.3(6)
O(8)-V(1)-O(7A)	96.3(4)	O(8)-V(1)-O(8A)	160.9(6)
O(2)-V(2)-O(6)	103.6(4)	O(2)-V(2)-O(7)	102.2(5)
O(6)-V(2)-O(7)	154.0(4)	O(2)-V(2)-O(8)	103.0(5)
O(6)-V(2)-O(8)	92.9(4)	O(7)-V(2)-O(8)	78.1(4)
O(2)-V(2)-O(10)	105.1(4)	O(6)-V(2)-O(10)	86.8(4)
O(7)-V(2)-O(10)	89.7(4)	O(8)-V(2)-O(10)	151.2(4)
O(3)-V(3)-O(5)	103.7(4)	O(3)-V(3)-O(6)	108.2(4)
O(5)-V(3)-O(6)	92.3(4)	O(3)-V(3)-O(10A)	107.0(4)
O(5)-V(3)-O(10A)	78.9(3)	O(6)-V(3)-O(10A)	144.8(4)
O(3)-V(3)-O(11A)	107.0(4)	O(5)-V(3)-O(11A)	149.2(4)
O(6)-V(3)-O(11A)	79.8(4)	O(10A)-V(3)-O(11A)	90.6(4)
O(4)-V(4)-O(5)	108.5(4)	O(4)-V(4)-O(10)	108.1(4)
O(6)-V(4)-O(10)	84.8(4)	O(4)-V(4)-O(5A)	106.3(4)
O(6)-V(4)-O(5A)	144.7(4)	O(10)-V(4)-O(5A)	79.1(3)
O(4)-V(4)-O(11A)	110.5(4)	O(6)-V(4)-O(11A)	79.4(4)
O(10)-V(4)-O(11A)	141.2(4)	O(5A)-V(4)-O(11A)	93.9(4)
O(12)-S-O(13)	51.3(15)	O(12)-S-O(12A)	157.0(20)
O(13)-S-O(12A)	105.9(14)	O(12)-S-O(12B)	92.3(4)
O(13)-S-O(12B)	94.7(19)	O(13)-S-O(12C)	105.7(19)
O(13)-S-O(13A)	55.9(21)	O(13)-S-O(13B)	141.3(14)
As(1)-O(5)-V(3)	125.4(4)	As(1)-O(5)-V(4B)	135.9(5)
V(3)-O(5)-V(4B)	98.4(4)	V(2)-O(6)-V(3)	140.0(5)
V(2)-O(6)-V(4)	93.7(4)	V(3)-O(6)-V(4)	102.0(4)
As(2)-O(7)-V(1)	135.4(5)	As(2)-O(7)-V(2)	124.2(5)
V(1)-O(7)-V(2)	99.8(4)	As(1)-O(8)-V(1)	134.8(5)
As(1)-O(8)-V(2)	124.4(5)	V(1)-O(8)-V(2)	99.3(4)
As(1)-O(9)-As(2A)	133.1(5)	V(2)-O(10)-V(4)	94.7(4)
V(2)-O(10)-V(3A)	146.6(5)	V(4)-O(10)-V(3A)	103.5(4)
As(2)-O(11)-V(3A)	124.6(5)	As(2)-O(11)-V(4A)	135.9(5)
V(3A)-O(11)-V(4A)	98.8(4)		

Tab. 15 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und Thermalparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ )<sup>a)</sup> für  $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_{14}\text{As}_8\text{O}_{42}(\text{SO}_4)]$ 

	x	y	z	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
As(1)	2061(1)	1574(1)	2570(1)	43(1)	26(1)	33(1)	2(1)	9(1)	-2(1)
As(2)	-2434(1)	871(1)	2606(1)	48(1)	27(1)	34(1)	1(1)	-11(1)	3(1)
V(1)	0	0	2263(2)	49(1)	28(1)	23(1)	0(7)	0(7)	-1(1)
V(2)	-330(1)	2111(1)	3184(1)	36(1)	25(1)	31(1)	1(1)	-2(1)	1(1)
V(3)	1709(1)	2389(1)	4977(1)	28(1)	28(1)	34(1)	-4(1)	2(1)	-3(1)
V(4)	-487(1)	2951(1)	5162(2)	28(1)	28(1)	41(1)	-4(1)	0(1)	1(1)
S	0	0	5000	53(2)	53(2)	28(2)	0	0	0
O(1)	0	0	1048(9)	52(3)					
O(2)	-517(6)	2969(6)	2331(7)	49(2)					
O(3)	2462(5)	3334(6)	4979(6)	40(2)					
O(4)	-747(6)	4144(6)	5197(7)	48(2)					
O(5)	2272(5)	1460(5)	3905(5)	33(1)					
O(6)	560(5)	2759(5)	4132(6)	40(2)					
O(7)	-1108(6)	940(6)	2612(7)	48(2)					
O(8)	767(6)	1246(6)	2545(7)	44(2)					
O(9)	2585(6)	393(5)	2166(6)	39(2)					
O(10)	-1365(5)	2324(5)	4190(6)	33(1)					
O(11)	-2662(5)	690(5)	3946(6)	38(2)					
O(12) <sup>b)</sup>	-199(11)	-1151(11)	4730(12)	46(3)					
O(13) <sup>b)</sup>	2(21)	-522(15)	4093(17)	81(5)					
N(1)	2174(7)	387(7)	-286(8)	48(2)					
N(2)	5000	0	1732(19)	92(5)					

a) der anisotropen Temperaturfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})$ 

b) Besetzungsfaktor 0,50

Tab. 16 Bindungsabstände (pm) für  $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_{14}\text{As}_8\text{O}_{42}(\text{SO}_4)]$ 

As(1)-O(5)	176.7 (7)	As(1)-O(8)	177.0 (7)
As(1)-O(9)	179.2 (7)	As(2)-O(7)	176.1 (8)
As(2)-O(11)	178.6 (8)	As(2)-O(9A)	178.3 (7)
V(1)-O(1)	158.2 (12)	V(1)-O(7)	198.1 (8)
V(1)-O(8)	197.6 (7)	V(2)-V(4)	281.3 (3)
V(2)-O(2)	160.9 (9)	V(2)-O(6)	191.2 (8)
V(2)-O(7)	200.8 (8)	V(2)-O(8)	203.2 (8)
V(2)-O(10)	191.7 (7)	V(3)-O(3)	160.3 (7)
V(3)-O(5)	200.6 (7)	V(3)-O(6)	194.3 (7)
V(3)-O(10A)	192.0 (7)	V(3)-O(11A)	198.1 (8)
V(4)-O(4)	162.0 (8)	V(4)-O(6)	194.6 (8)
V(4)-O(10)	191.1 (7)	V(4)-O(5A)	198.9 (7)
V(4)-O(11A)	198.3 (8)	S-O(12)	158.9 (15)
S-O(13)	136.9 (22)		

Tab. 17 Bindungswinkel (°) für  $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_{14}\text{As}_8\text{O}_{42}(\text{SO}_4)]$ 

O(5)-As(1)-O(8)	98.7(4)	O(5)-As(1)-O(9)	98.8(3)
O(8)-As(1)-O(9)	99.0(3)	O(7)-As(2)-O(11)	99.9(4)
O(7)-As(2)-O(9A)	99.4(4)	O(11)-As(2)-O(9A)	99.7(3)
O(1)-V(1)-O(7)	103.3(3)	O(1)-V(1)-O(8)	100.7(3)
O(7)-V(1)-O(8)	79.2(3)	O(7)-V(1)-O(7A)	153.5(5)
O(8)-V(1)-O(7A)	95.9(3)	O(8)-V(1)-O(8A)	158.6(5)
O(2)-V(2)-O(6)	102.9(4)	O(2)-V(2)-O(7)	102.2(4)
O(6)-V(2)-O(7)	154.8(3)	O(2)-V(2)-O(8)	103.1(4)
O(6)-V(2)-O(8)	94.4(3)	O(7)-V(2)-O(8)	77.3(3)
O(2)-V(2)-O(10)	104.9(4)	O(6)-V(2)-O(10)	86.3(3)
O(7)-V(2)-O(10)	90.0(3)	O(8)-V(2)-O(10)	151.1(3)
O(3)-V(3)-O(5)	104.4(3)	O(3)-V(3)-O(6)	107.0(4)
O(5)-V(3)-O(6)	93.0(3)	O(3)-V(3)-O(10A)	106.7(3)
O(5)-V(3)-O(10A)	78.5(3)	O(6)-V(3)-O(10A)	146.3(3)
O(3)-V(3)-O(11A)	106.3(4)	O(5)-V(3)-O(11A)	149.2(3)
O(6)-V(3)-O(11A)	79.6(3)	O(10A)-V(3)-O(11A)	91.1(3)
O(4)-V(4)-O(6)	107.4(4)	O(4)-V(4)-O(10)	108.3(4)
O(6)-V(4)-O(10)	85.5(3)	O(4)-V(4)-O(5A)	106.6(4)
O(6)-V(4)-O(5A)	145.5(3)	O(10)-V(4)-O(5A)	79.1(3)
O(4)-V(4)-O(11A)	109.9(4)	O(6)-V(4)-O(11A)	79.5(3)
O(10)-V(4)-O(11A)	141.6(3)	O(5A)-V(4)-O(11A)	93.8(3)
O(12)-S-O(13)	47.4(10)	O(12)-S-O(12A)	154.4(11)
O(13)-S-O(12A)	107.1(10)	O(12)-S-O(12B)	92.8(2)
O(13)-S-O(12B)	96.0(13)	O(13)-S-O(12C)	106.1(13)
O(13)-S-O(13A)	60.8(17)	O(13)-S-O(13B)	138.1(11)
As(1)-O(5)-V(3)	125.0(4)	As(1)-O(5)-V(4B)	136.7(4)
V(3)-O(5)-V(4B)	98.2(3)	V(2)-O(6)-V(3)	137.4(4)
V(2)-O(6)-V(4)	93.6(3)	V(3)-O(6)-V(4)	101.7(4)
As(2)-O(7)-V(1)	135.0(4)	As(2)-O(7)-V(2)	123.7(4)
V(1)-O(7)-V(2)	101.0(3)	As(1)-O(8)-V(1)	135.1(4)
As(1)-O(8)-V(2)	123.3(4)	V(1)-O(8)-V(2)	100.3(3)
As(1)-O(9)-As(2A)	133.1(4)	V(2)-O(10)-V(4)	94.6(3)
V(2)-O(10)-V(3A)	146.0(4)	V(4)-O(10)-V(3A)	104.0(4)
As(2)-O(11)-V(3A)	124.7(4)	As(2)-O(11)-V(4A)	135.2(4)
V(3A)-O(11)-V(4A)	99.1(3)		

Tab. 18 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und Thermalparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $[N(CH_3)_4]_4[V_{14}As_8O_{42}(H_2O)]$ 

	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
As(1)	3957(1)	2760(1)	1474(1)	27(1)	34(1)	35(1)	-3(1)	4(1)	3(1)
As(2)	5538(1)	2757(1)	2035(1)	36(1)	32(1)	28(1)	-5(1)	5(1)	-5(1)
V(1)	4240(1)	1318(1)	1928(1)	22(1)	36(1)	27(1)	-2(1)	3(1)	-2(1)
V(2)	6250	1250	2190(1)	25(1)	31(1)	24(1)	0	0	-6(1)
V(3)	3485(2)	1250	1250	23(1)	35(1)	29(1)	-2(1)	0	0
V(4)	4827(1)	2453(1)	755(1)	29(1)	32(1)	30(1)	-1(1)	0(1)	4(1)
V(5)	6250	3052(1)	1250	29(2)	27(1)	29(1)	0	0(1)	0
O(1)	3426(5)	1322(4)	2196(2)	28(5)	54(5)	34(4)	1(4)	8(4)	-7(4)
O(2)	6250	1250	2567(3)	45(8)	77(10)	30(6)	0	0	1(8)
O(3)	2363(7)	1250	1250	16(6)	53(7)	42(6)	-15(6)	0	0
O(4)	4277(7)	2996(4)	561(2)	49(6)	46(5)	42(5)	-2(4)	-5(4)	2(5)
O(5)	6250	3828(5)	1250	47(7)	23(6)	42(6)	0	1(6)	0
O(6)	5233(5)	701(3)	2038(2)	21(4)	32(4)	35(4)	6(3)	3(3)	-4(4)
O(7)	5288(5)	1909(4)	2050(2)	22(4)	32(4)	39(4)	-5(4)	3(4)	-3(4)
O(8)	3940(6)	703(3)	1595(2)	33(5)	28(4)	31(4)	0(3)	-2(4)	-1(4)
O(9)	3880(6)	1911(4)	1572(2)	33(5)	33(4)	29(4)	-4(3)	-5(4)	-4(4)
O(10)	4948(5)	2734(4)	1215(2)	30(4)	36(4)	25(4)	-11(3)	-2(3)	1(4)
O(11)	6167(5)	2758(4)	799(2)	25(4)	46(5)	27(4)	-4(3)	-6(3)	-8(4)
O(12)	4531(6)	3029(4)	1827(2)	41(5)	37(5)	41(5)	-8(4)	7(4)	-1(4)
O(13)	6250	1250	1250	227(47)	143(33)	166(33)	0	0	0
N(1)	8716(7)	2397(5)	2967(2)	42(6)	33(6)	38(5)	-7(4)	10(5)	-2(5)
C(1)	7802(11)	2042(8)	2903(4)	43(10)	62(11)	123(15)	1(10)	7(10)	-37(8)
C(2)	8856(13)	2829(8)	2692(4)	89(14)	64(11)	80(12)	38(10)	24(10)	-1(11)
C(3)	9476(11)	1896(8)	2977(4)	52(10)	71(11)	73(10)	14(9)	19(9)	13(9)
C(4)	8666(14)	2770(9)	3269(3)	115(16)	79(13)	54(10)	-28(10)	-1(11)	-6(13)

der anisotrope Temperaturfaktorexponent hat die Form:

$$-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hkma^*b^*U_{12})$$

Tab. 19 Bindungsabstände (pm) für  $[N(CH_3)_4]_4[V_{14}As_8O_{42}(H_2O)]$ 

As(1)-O(9)	179.6 (8)	As(1)-O(10)	177.1 (7)
As(1)-O(12)	176.2 (8)	As(2)-O(7)	177.9 (8)
As(2)-O(12)	176.1 (8)	As(2)-O(11A)	179.1 (7)
V(1)-O(1)	160.6 (8)	V(1)-O(6)	194.8 (8)
V(1)-O(7)	198.4 (8)	V(1)-O(8)	192.2 (7)
V(1)-O(9)	198.3 (7)	V(1)-V(4A)	284.8 (3)
V(2)-O(2)	156.8 (11)	V(2)-O(6)	193.6 (7)
V(2)-O(7)	200.9 (7)	V(3)-O(3)	158.9 (11)
V(3)-O(8)	193.3 (7)	V(3)-O(9)	198.9 (7)
V(4)-O(4)	158.1 (9)	V(4)-O(10)	200.3 (7)
V(4)-O(11)	200.7 (8)	V(4)-O(6A)	190.6 (7)
V(4)-O(8A)	194.7 (8)	V(5)-O(5)	159.6 (11)
V(5)-O(10)	196.1 (7)	V(5)-O(11)	197.0 (7)
N(1)-C(1)	150.9 (19)	N(1)-C(2)	146.1 (19)
N(1)-C(3)	149.1 (19)	N(1)-C(4)	147.3 (18)

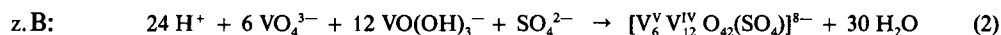
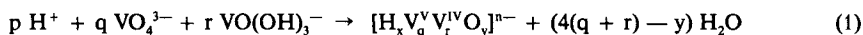
Tab. 20 Bindungswinkel ( $^\circ$ ) für  $[N(CH_3)_4]_4[V_{14}As_8O_{42}(H_2O)]$ 

O(9)-As(1)-O(10)	99.0(3)	O(9)-As(1)-O(12)	98.4(4)
O(10)-As(1)-O(12)	98.6(4)	O(7)-As(2)-O(12)	99.6(4)
O(7)-As(2)-O(11A)	98.8(3)	O(12)-As(2)-O(11A)	97.2(3)
O(1)-V(1)-O(6)	110.9(4)	O(1)-V(1)-O(7)	110.9(4)
O(6)-V(1)-O(7)	78.5(3)	O(1)-V(1)-O(8)	110.1(4)
O(6)-V(1)-O(8)	84.3(3)	O(7)-V(1)-O(8)	138.9(3)
O(1)-V(1)-O(9)	109.3(4)	O(6)-V(1)-O(9)	139.7(3)
O(7)-V(1)-O(9)	90.4(3)	O(8)-V(1)-O(9)	79.2(3)
O(2)-V(2)-O(6)	109.0(2)	O(2)-V(2)-O(7)	106.8(2)
O(6)-V(2)-O(7)	78.2(3)	O(6)-V(2)-O(6B)	142.0(4)
O(7)-V(2)-O(6B)	90.9(3)	O(7)-V(2)-O(7A)	146.3(4)
O(3)-V(3)-O(8)	109.5(2)	O(3)-V(3)-O(9)	106.3(2)
O(8)-V(3)-O(9)	78.8(3)	O(8)-V(3)-O(8A)	141.0(5)
O(9)-V(3)-O(8A)	90.4(3)	O(9)-V(3)-O(9A)	147.3(5)
O(4)-V(4)-O(10)	108.9(4)	O(4)-V(4)-O(11)	107.0(4)
O(10)-V(4)-O(11)	75.0(3)	O(4)-V(4)-O(6A)	108.8(4)
O(10)-V(4)-O(6A)	142.0(3)	O(11)-V(4)-O(6A)	89.7(3)
O(4)-V(4)-O(8A)	109.6(4)	O(10)-V(4)-O(8A)	87.1(3)
O(11)-V(4)-O(8A)	142.9(3)	O(6A)-V(4)-O(8A)	84.7(3)
O(5)-V(5)-O(10)	109.5(2)	O(5)-V(5)-O(11)	107.8(2)
O(10)-V(5)-O(11)	76.8(3)	O(10)-V(5)-O(10A)	141.0(5)
O(11)-V(5)-O(10A)	91.4(3)	O(11)-V(5)-O(11A)	144.3(5)
V(1)-O(6)-V(2)	103.5(3)	V(1)-O(6)-V(4A)	95.3(3)
V(2)-O(6)-V(4A)	147.7(4)	As(2)-O(7)-V(1)	137.7(4)
As(2)-O(7)-V(2)	122.5(4)	V(1)-O(7)-V(2)	99.6(3)
V(1)-O(8)-V(3)	103.0(3)	V(1)-O(8)-V(4A)	94.9(3)
V(3)-O(8)-V(4A)	148.9(4)	As(1)-O(9)-V(1)	138.7(4)
As(1)-O(9)-V(3)	122.0(4)	V(1)-O(9)-V(3)	98.8(3)
As(1)-O(10)-V(4)	121.5(4)	As(1)-O(10)-V(5)	133.6(4)
V(4)-O(10)-V(5)	104.3(3)	V(4)-O(11)-V(5)	103.9(3)
V(4)-O(11)-As(2A)	121.5(4)	V(5)-O(11)-As(2A)	134.6(4)
As(1)-O(12)-As(2)	133.1(5)	C(1)-N(1)-C(2)	105.9(11)
C(1)-N(1)-C(3)	106.8(10)	C(2)-N(1)-C(3)	110.2(11)
C(1)-N(1)-C(4)	111.1(12)	C(2)-N(1)-C(4)	110.8(11)
C(3)-N(1)-C(4)	111.8(11)		



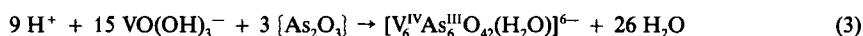
## Allgemeines zur Darstellung

Vanadium(V) läßt sich in wäßriger Lösung mit milden Reduktionsmitteln leicht zu Vanadium(IV) reduzieren. In schwach saurem, neutralem oder schwach alkalischem Milieu erhält man tiefgefärbte Lösungen, aus denen sich reduzierte Polyoxovanadate ( $V^{IV}$  und  $V^{IV}/V^V$ ) isolieren lassen. Polykondensation der Monovanadatspezies (z. B.  $VO(OH)_3^-$ )<sup>1)</sup> erfolgt dabei unter Protonenverbrauch formal nach folgendem Reaktionsschema:



Zur Darstellung der Polyvanadat-Cluster reduziert man eine etwa 0,1 bis 1,0 m Vanadat-Lösung (hergestellt durch Einwirken von wäßrigem Alkali auf  $V_2O_5$ ). Als Reduktionsmittel wurden Hydraziniumsulfat, Hydraziniummonochlorid und Natriumdithionit verwendet. Auch durch intramolekulare Redox-Prozesse (wie z. B. beim  $VS_4^{3-}$ ) bilden sich die Cluster-Spezies.

Sollen Arsen-Atome „eingebaut“ werden, gibt man vor der Reduktion Arsentrioxid zur Vanadat-Lösung, z. B. entsprechend:



Je nach V/As-Verhältnis, pH-Wert, Reduktionsmittelmenge und -art sowie Gegenionen lassen sich die verschiedenen Cluster in kristalliner Form isolieren.

## Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen und Diskussion

Die Strukturen der Anionen  $[V_{18}O_{42}H_9(VO_4)]^{6-}$  (ohne H-Atome),  $[V_{15}As_6O_{42}(H_2O)]^{6-}$ ,  $[V_{14}As_8O_{42}(SO_3)]^{6-}$  und  $[V_{14}As_8O_{42}(H_2O)]^{4-}$  bzw. die Umgebung der Alkali-Kationen von  $Na_6[V_{18}O_{42}H_9(VO_4)] \cdot 21 H_2O$ ,  $K_6[V_{15}As_6O_{42}(H_2O)] \cdot 8 H_2O$ ,  $(NH_4)_6[V_{14}As_8O_{42}(SO_3)]$  und  $[N(CH_3)_4]_4[V_{14}As_8O_{42}(H_2O)]$  sind in den Abb. 1—7 dargestellt. Abb. 2 zeigt die kubisch innenzentrierte Elementarzelle von  $(NH_4)_8[V_{18}O_{42}(SO_4)] \cdot 25 H_2O$  und Abb. 6b die Positionen des fehlgeordneten Sufitions (eine mögliche Lage ist angedeutet) in  $(NH_4)_6[V_{14}As_8O_{42}(SO_3)]$ .

Die „Schalen“ der Anionen sind aus (verzerrt) tetragonalen  $VO_5$ -Pyramiden (die in einigen Fällen durch zur zentralen Einheit gehörende O-Atome zu verzerrten  $VO_6$ -Oktaedern erweitert sind) und gegebenenfalls „henkelförmigen“  $As_2O_5$ -Polyedern aufgebaut. Die Polyeder sind über Ecken und Kanten miteinander verknüpft, wobei die verbrückenden Sauerstoffatome (es sind jeweils 24; die  $\mu_2$ -O-Atome der  $As_2O_5$ -Polyeder werden nicht berücksichtigt) bei idealisierter Geometrie einen Rhombenkuboktaeder bilden. Die  $VO_5$ -Pyramiden sind aus vier verbrückenden (V—O-Abstand: ca. 185—200 pm) und einem terminalen Sauerstoffatom (V—O-Abstand: ca. 160 pm) aufgebaut. Die  $As_2O_5$ -Polyeder bestehen aus zwei eckenverknüpften  $AsO_3$ -, „Tetraedern“ (unter Berücksichtigung des „freien“ Elektronenpaares; As—O-Abstand: ca. 175 pm).

<sup>1)</sup> Formuliert entsprechend Iannuzzi, M. M.; Rieger, P. H.: Inorg. Chem. **14** (1975) 895.

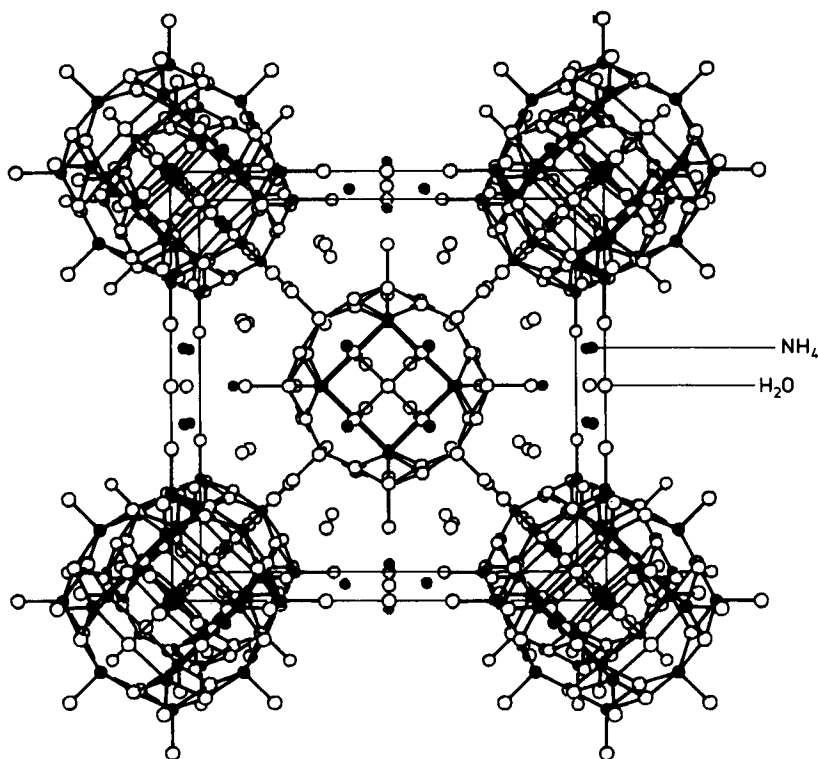
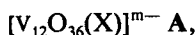


Abb. 2 Elementarzellenplot von  $(\text{NH}_4)_8[\text{V}_{18}\text{O}_{42}(\text{SO}_4)] \cdot 25 \text{H}_2\text{O}$

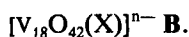
### Reduzierte Vanadate

Die Anionen  $[\text{V}_{18}\text{O}_{42}\text{H}_9(\text{VO}_4)]^{6-}$  und  $[\text{V}_{18}\text{O}_{42}(\text{SO}_4)]^{8-}$  bestehen aus 12 verzerrten  $\text{VO}_6$ -Oktaedern, die über Ecken und Kanten verknüpft sind und zusammen mit dem zentralen Tetraeder eine Struktur bilden, die sich vom  $\alpha$ -Keggin-Ion  $[\text{M}_{12}\text{O}_{36}(\text{X})]^{n-}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{X} = \text{z. B. PO}_4, \text{SiO}_4$ ) ableitet. Die formale Basis dieser Struktur ist ein aus 24 O-Atomen gebildeter Rhombenkuboktaeder (vgl. Abb. 3), auf dessen achtzehn Quadranten  $\text{M}=\text{O}$ -Gruppen gesetzt sind:

12 beim (für Vanadium hypothetischen) genuinen  $\alpha$ -Keggin-Ion



18(12+6) bei den hier diskutierten „erweiterten“ Keggin-Ionen



Bemerkenswerterweise bleibt die  $T_d$ -Symmetrie (bei  $[\text{V}_{18}\text{O}_{42}\text{H}_9(\text{VO}_4)]^{6-}$  nicht kristallographisch) des  $\alpha$ -Keggin-Ions mit den 6 zusätzlichen  $\text{V}=\text{O}$ -Gruppen erhalten.



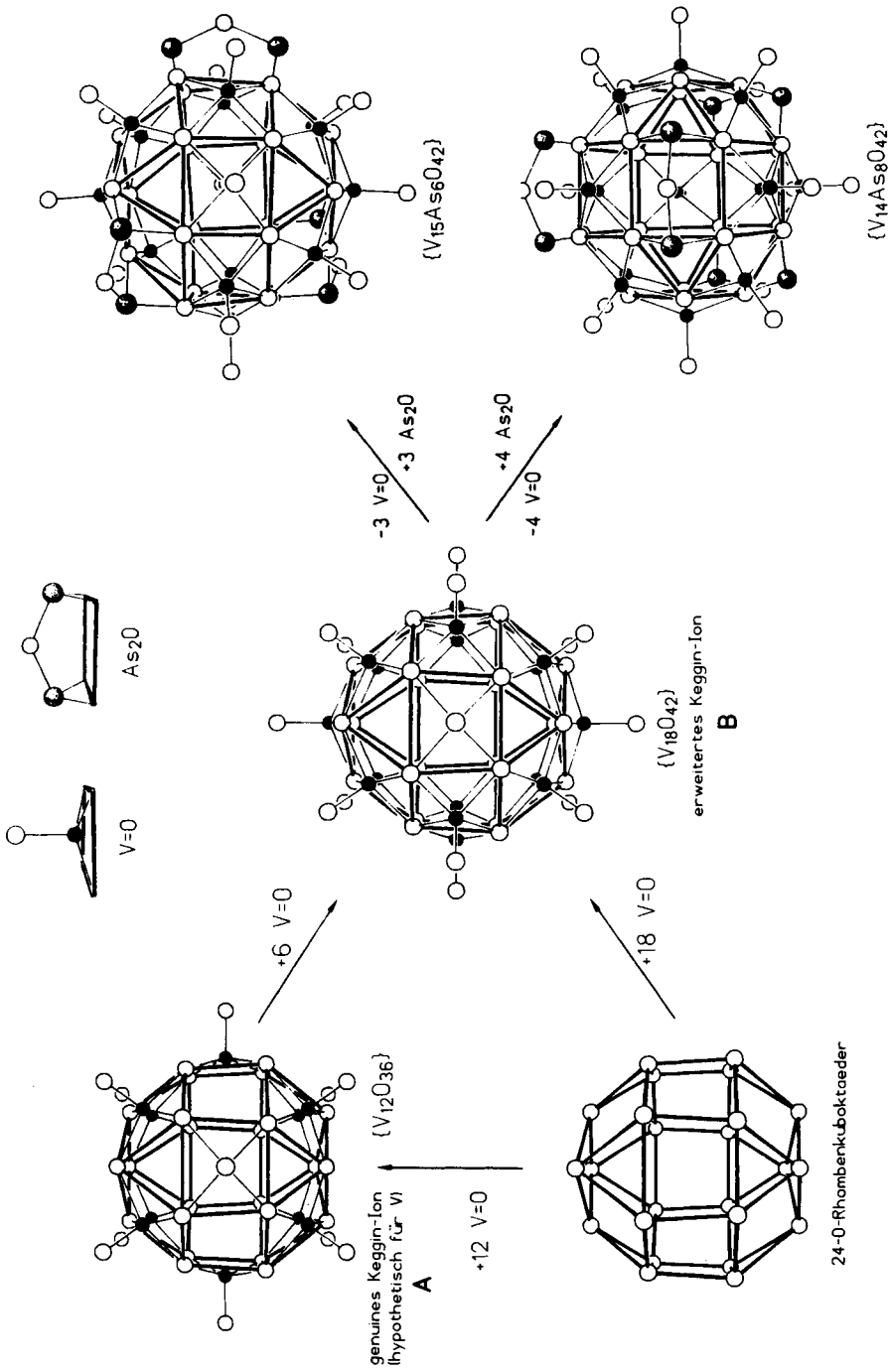


Abb. 3 Genesis der hier beschriebenen Cluster aus dem 24-O-Rhombenkuboktaeder, auf dessen Quadrate V=O- oder As<sub>2</sub>O-Gruppen „gesetzt“ sein können.

In den Anionen besitzt jedes Vanadiumatom der Schale eine kurze Bindung zu einem terminalen Sauerstoffatom und vier längere zu den  $\mu_3$ -O-Atomen des Rhombenkuboktaeders. Dabei unterscheiden sich die  $\mu_3$ -O-Atome dadurch, daß sie entweder in sesselförmigen oder in fast planaren  $V_3O_3$ -Sechsringen vorliegen (diese O-Atome bilden die Dreiecke des Rhombenkuboktaeders). Die 12 Vanadiumatome der „Keggin-Basiseinheit“ bilden zusätzlich schwache Bindungen zu den Sauerstoffatomen der zentralen Tetraeder. Die Tetraeder haben angenähert die gleichen V—O- und S—O-Abstände wie das Orthovanadation (172 pm) bzw. das Sulfation (149 pm).

Die H-Atome in  $Na_6[V_{18}O_{42}H_9(VO_4)] \cdot 21 H_2O$  verteilen sich statistisch auf die 12  $\mu_3$ -O-Atome der Schale, die in den sesselförmigen  $V_3O_3$ -Sechsringen vorliegen (Die Sauerstoffatome der fast planaren  $V_3O_3$ -Sechsringe sind nicht protoniert). Drei Protonen können aufgrund der kurzen Abstände zwischen  $\mu_3$ -O- und unprotonierten  $O_{term}$ -Atomen (255—276 pm) benachbarter Anionen lokalisiert werden. Die übrigen sechs Protonen sind fehlgeordnet auf die restlichen neun Positionen verteilt, wie sich durch V—O-Bindungsvalenzsummierungen [8] zeigen läßt.

Die Natriumionen in  $Na_6[V_{18}O_{42}H_9(VO_4)] \cdot 21 H_2O$  sind von Sauerstoffatomen der Anionen und des Kristallwassers umgeben (Abb. 1 a). (Na—O-Abstände zwischen 225 und 263 pm).

Bemerkenswert ist, daß die Clusterschalen der beiden Anionen (bei gleicher Topologie) eine stark unterschiedliche Elektronen-Population aufweisen. Während in  $Na_6[V_{18}O_{42}H_9(VO_4)] \cdot 21 H_2O$  achtzehn  $V^{IV}$ -Zentren ein  $V^VO_4$ -Tetraeder umschließen, liegt in  $(NH_4)_8[V_{18}O_{42}(SO_4)] \cdot 25 H_2O$  ein völlig delokalisiertes  $V_6^V V_{12}^{IV}$ -System vor (gemischtvalente Spezies des Typs III in der üblichen Definition nach Robin und Day).

### Reduzierte Vanadate mit $As_2O^{4+}$ -Gruppen

Die neuartigen  $V^{IV}/As^{III}/O$ -Cluster haben ein relativ einfaches Bauprinzip, das ebenfalls auf das aus 24 O-Atomen gebildete Rhombenkuboktaeder zurückgeführt werden kann.  $As_2O$ -Gruppen werden, formal betrachtet, in gleicher Weise wie die  $V=O$ -Gruppe auf die Quadrate des Rhombenkuboktaeders aufgesetzt. Dadurch entsteht ein  $As_2O_5$ -Polyeder mit einer etwa gleich großen Grundfläche wie die  $VO_5$ -Pyramide (vgl. Abb. 3).

Durch Austausch von  $V=O$ - gegen  $As_2O$ -Gruppen erhält man aus dem  $\{V_{18}O_{42}\}$ -Gerüst die beschriebenen Anionen (Abb. 4), wobei interessanterweise nur die zwölf  $V=O$ -Gruppen des genuinen  $\alpha$ -Keggin-Ions **A** (siehe oben) ersetzt werden. Tauscht man drei  $V=O$ -Gruppen aus, so erhält man  $[V_{15}As_6O_{42}(H_2O)]^{6-}$  (z. B. für  $X = H_2O$ ); bei Austausch von vier  $V=O$ -Gruppen resultiert  $[V_{14}As_8O_{42}(H_2O)]^{4-}$ . Die Isolierung der restlichen Glieder aus der Reihe

$[V_{18}O_{42}(X)]^{n-} \dots [V_{15}As_6O_{42}(X)]^{(n-6)-} \dots [V_{14}As_8O_{42}(X)]^{(n-8)-}$ , die nur  $V^{IV}$  und  $As^{III}$  enthalten, sollte mit unterschiedlichem Protonierungsgrad und verschiedenen Kryptaten möglich sein<sup>2)</sup>.

<sup>2)</sup> Auch gemischtvalente  $V^V/V^{IV}/As/O$ -Cluster konnten von uns dargestellt werden (Beispiel:  $[V_8^V V_4^{IV} As_8 O_{40} (HCO_2)]^{5-}$ ; mit 12  $V=O$ - und 4  $As_2O$ -Gruppen auf den Quadraten des 24-O-Rhombenkuboktaeders).

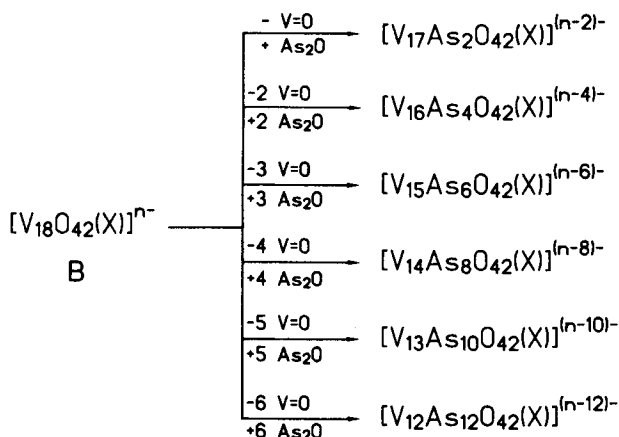


Abb. 4 Postulierte und bereits gefundene V/As/O-Cluster die sich vom Grundtyp  $[V_{18}O_{42}(X)]^{n-}$  ableiten (ohne Berücksichtigung der Protonierung und der Art der eingeschlossenen Spezies X).

#### a) $V_{15}$ -Spezies mit $H_2O$ im Zentrum

Als erste Verbindung dieser neuen Klasse konnte  $K_6[V_{15}As_6O_{42}(H_2O)] \cdot 8 H_2O$  isoliert werden. Das Anion hat die seltene  $D_3$ -Symmetrie. Es ist aus fünfzehn  $VO_5$ -Pyramiden und drei der oben beschriebenen  $As_2O_5$ -Polyeder aufgebaut. Im Zentrum schließt es ein statistisch fehlgeordnetes Wassermolekül ein (Abb. 5).

Die  $VO_5$ -Pyramiden können in drei Gruppen unterteilt werden, in denen sie verschiedenartig miteinander verknüpft sind. Zur ersten gehören sechs Pyramiden, die über je zwei Kanten mit ihren Nachbarpyramiden und über eine Ecke mit einem  $As_2O_5$ -Polyeder verbunden sind. Die zweite Gruppe enthält sechs Pyramiden, die jeweils über drei Kanten mit anderen Pyramiden und über zwei Ecken mit zwei  $As_2O_5$ -Polyedern verbunden sind. Die dritte schließlich umfaßt drei Pyramiden, die jeweils über zwei Kanten mit weiteren Pyramiden verbunden sind und zwei  $As_2O_5$ -Polyeder über zwei Ecken miteinander verknüpfen.

Im Kristallverband sind die Anionen über Kaliumionen miteinander verknüpft, die eine Koordinationssphäre aus terminal gebundenen Sauerstoffatomen der Anionen und des Kristallwassers besitzen. Die Kalium-Sauerstoff Abstände betragen zwischen 269 und 291 pm (Abb. 5 b).

#### b) $V_{14}$ -Spezies mit $H_2O$ oder Anionen im Zentrum

Eine zweite Gruppe von Verbindungen, die sich vom „erweiterten“ Keggin-Ion **B** (siehe oben) ableitet, besitzt die Clusterschale  $[V_{14}As_8O_{42}(X)]^{(n-8)-}$  ( $X = SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, H_2O$ ) mit  $D_{2d}$ -Symmetrie. Die Schale ist aus vierzehn  $VO_5$ -Pyramiden und vier  $As_2O_5$ -Polyedern aufgebaut.

Die  $VO_5$ -Pyramiden lassen sich in vier Gruppen unterteilen, in denen sie sich in ihrer Lage bezüglich der  $As_2O_5$ -Polyeder unterscheiden. Die erste besteht aus zwei Pyramiden, die die  $As_2O_5$ -Polyeder über zwei Kanten miteinander verbinden. Die zweite und dritte

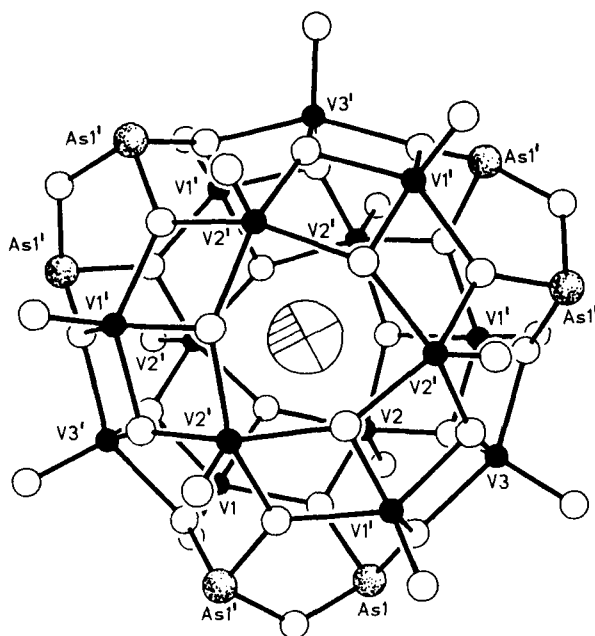


Abb. 5a Struktur des Anions  $[V_{15}As_6O_{42}]^{6-}$  mit einem interstitiellen, fehlgeordneten  $H_2O$ -Molekül in Kristallen von  $K_6[V_{15}As_6O_{42}(H_2O)] \cdot 8 H_2O$  (durch Symmetrieeoperationen generierte Atome sind mit Apostroph gekennzeichnet).

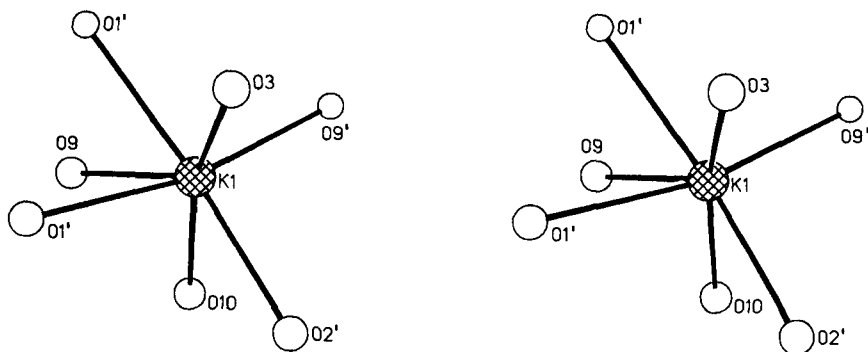


Abb. 5b Stereoplot des einen kristallographisch unabhängigen Kaliumions mit Koordinationssphäre aus Sauerstoffatomen der Anionen und des Kristallwassers in Kristallen von  $K_6[V_{15}As_6O_{42}(H_2O)] \cdot 8 H_2O$  (durch Symmetrieeoperationen generierte Atome sind mit Apostroph gekennzeichnet).

Gruppe enthält je vier Pyramiden, die in unterschiedlicher Weise über Ecken mit den  $As_2O_5$ -Polyedern verbunden sind. Die vierte Gruppe besteht aus vier Pyramiden, die jeweils die  $As_2O_5$ -Polyeder über gegenüberliegende Kanten miteinander verknüpfen. Im Innern der Cluster sind unterschiedliche Spezies eingeschlossen: die Ionen  $SO_3^{2-}$  und  $SO_4^{2-}$  in  $(NH_4)_6[V_{14}As_8O_{42}(SO_3)]$  und  $(NH_4)_6[V_{14}As_8O_{42}(SO_4)]$  sowie ein Wassermolekül in  $[N(CH_3)_4]_4[V_{14}As_8O_{42}(H_2O)]$ .

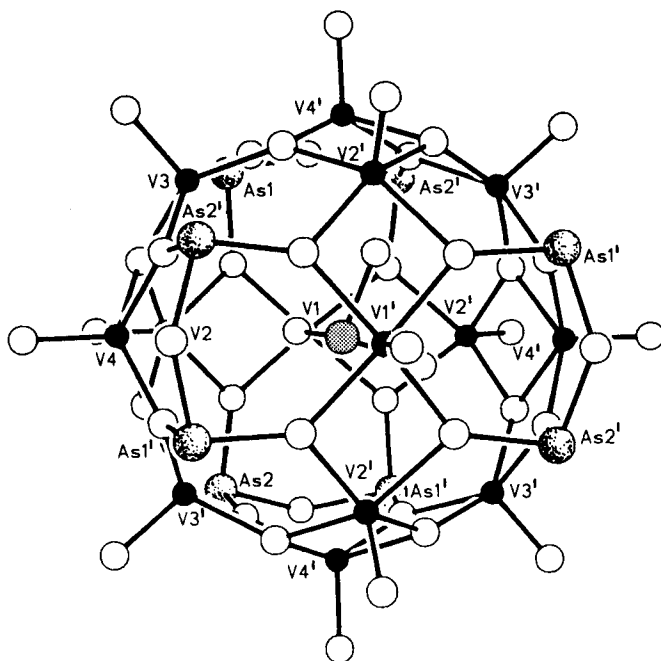


Abb. 6a Struktur des Anions  $[V_{14}As_8O_{42}(SO_3)]^{6-}$  in Kristallen von  $(NH_4)_6[V_{14}As_8O_{42}(SO_3)]$ . Die Fehlordnung des Sulfitions wurde in der Darstellung nicht berücksichtigt (es ist nur eine mögliche Position abgebildet; durch Symmetrieeoperationen generierte Atome sind mit Apostroph gekennzeichnet).

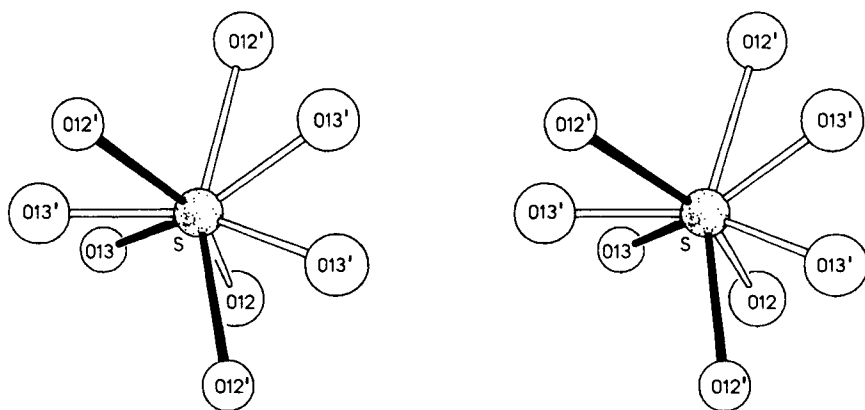


Abb. 6b Stereoplot des auf mehreren Positionen fehlgeordneten  $SO_3^{2-}$ -Ions in Kristallen von  $(NH_4)_6[V_{14}As_8O_{42}(SO_3)]$  (eine mögliche Position ist angedeutet; durch Symmetrieeoperationen generierte Atome sind mit Apostroph gekennzeichnet).

Die eingeschlossenen Spezies liegen statistisch fehlgeordnet vor, wobei die Schwefelatome der  $\text{SO}_3^{2-}$ - und  $\text{SO}_4^{2-}$ -, bzw. das Sauerstoffatom des  $\text{H}_2\text{O}$  auf den Positionen  $\bar{4}$  bzw.  $\bar{1}$  im Innern der Cluster liegen. Die O- bzw. H-Atome sind entsprechend auf mehrere Positionen verteilt (Abb. 6 a). Beim Wassermolekül zeigt ein relativ großes thermisches Schwingungsellipsoid des Sauerstoffatoms, daß das Molekül möglicherweise nicht genau im Zentrum des Clusters positioniert ist (auch bei  $\text{K}_6[\text{V}_{15}\text{As}_6\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  findet man ein großes Schwingungsellipsoid für das interstitielle Wassermolekül). (Die H-Atome konnten in der Differenz-Fourier-Elektronendichtekarte nicht gefunden werden). Die Sauerstoffatome des Sulfite- bzw. Sulfat-Ions wurden mit Besetzungsfaktoren  $< 1$  verfeinert. Wegen der Fehlordnung sind die S—O-Abstände und -Winkel, und somit auch die V—O(Zentrum)-Abstände (ca. 250 pm) etwas verfälscht. Der relativ lange Abstand zeigt dennoch, daß  $[\text{V}_{14}\text{As}_8\text{O}_{42}(\text{SO}_3)]^{6-}$  und  $[\text{V}_{14}\text{As}_8\text{O}_{42}(\text{SO}_4)]^{6-}$  keine „klassischen“ Heteropolyanionen (mit kovalent eingebundener Zentraleinheit) sind. Die Cluster befinden sich bezüglich dieser Wirt-Gast-Eigenschaft zwischen den „klassischen“ Heteropolyanionen und den „nichtklassischen“ und neuartigen Anionen-Einlagerungsverbindungen (vgl. [9]).

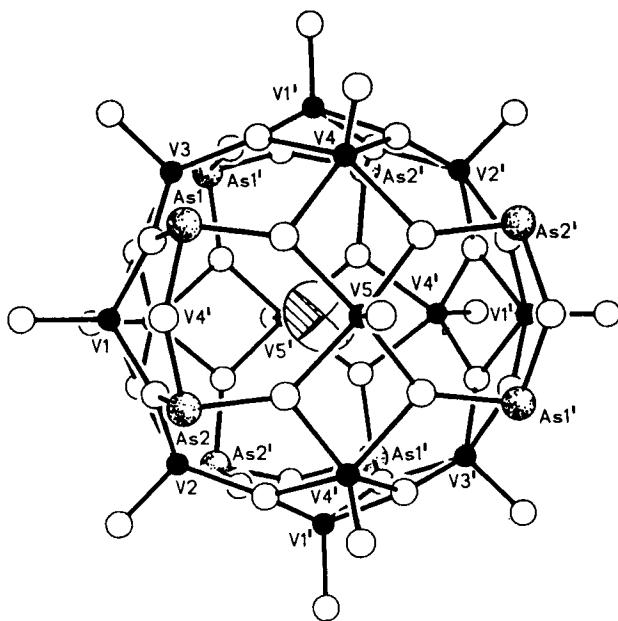
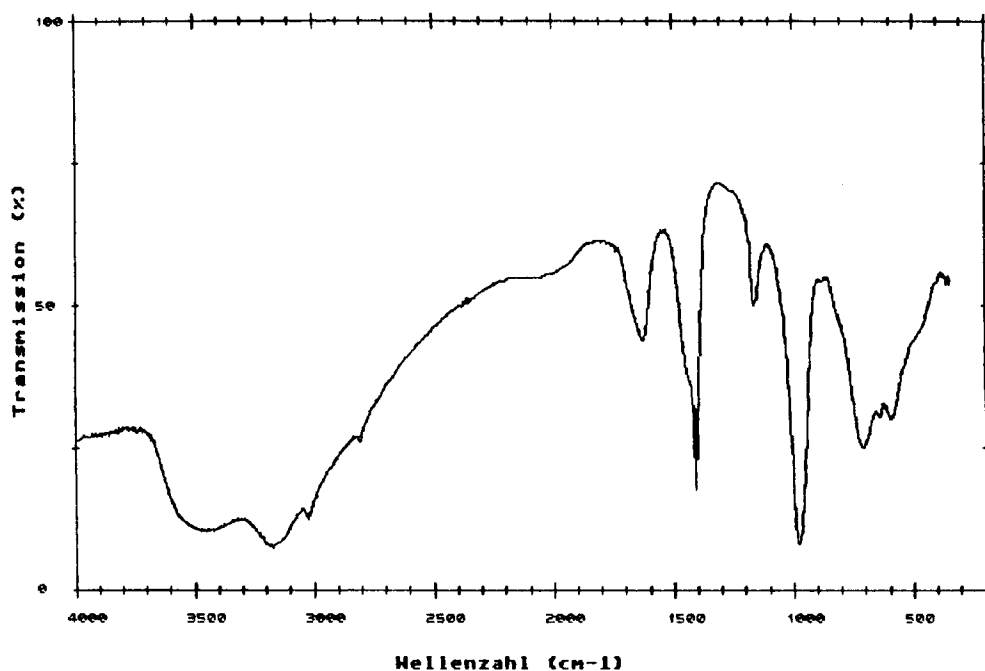


Abb. 7 Struktur des Anions  $[\text{V}_{14}\text{As}_8\text{O}_{42}]^{4-}$  mit einem interstitiellen, statistisch fehlgeordneten Wassermolekül in Kristallen von  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{V}_{14}\text{As}_8\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})]$  (durch Symmetrieeoperationen generierte Atome sind mit Apostroph gekennzeichnet).

Abb. 8 IR-Spektrum von  $(NH_4)_8[V_{18}O_{42}(SO_4)] \cdot 25 H_2O$ .

### IR-, UV/VIS/NIR-Spektren und magnetische Messungen

Die IR-Spektren weisen charakteristische  $\nu(V=O)$ -Banden zwischen 940 und  $1000\text{ cm}^{-1}$  auf. Die Zuordnung der  $\nu(V-O)$ - und  $\nu(As-O)$ -Brückenschwingungen ist kompliziert. Jedoch läßt sich ein Käfigsystem mit den verschiedenen „Kryptaten“ eindeutig durch einen „finger-print“ erkennen (Tab. 1). Die Normalschwingungen des  $[V_{18}O_{42}(SO_4)]^{8-}$ -Ions mit  $T_d$ -Symmetrie klassifizieren sich nach irreduziblen Darstellungen:

$$\Gamma_{\text{vib.}} = 11 A_1 + 4 A_2 + 15 E + 20 F_1 + 28 F_2.$$

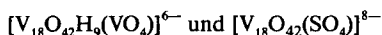
Für die charakteristischen  $\nu(V=O)$ -Valenzschwingungen gilt:

$$\Gamma_{\text{vib.}} = 2 A_1 + 2 E + F_1 + 3 F_2.$$

Nur die  $F_2$ -Schwingungen sind IR-aktiv, wodurch das IR-Spektrum (Abb. 8) sehr einfach wird (die drei  $\nu(V=O)(F_2)$ -Schwingungen sind zufällig entartet).

Die Festkörperreflexions-Spektren weisen im Falle von  $V^{IV}/V^V/O$ -Clustern starke IVCT-Banden im NIR-Bereich (bei ca. 10 kK) auf. Bei den  $V^{IV}/As^{III}/O$ -Clustern sind diese Banden relativ schwach. Die  $\pi(O) \rightarrow d(V)$ -CT-Banden liegen oberhalb von 27 kK. Eine deutliche Veränderung der Farbe (schwarz  $\rightarrow$  braun) bzw. elektronischer Wechselwirkungen wird durch die „Verdünnung“ der  $VO^{2+}$  ( $VO^{3+}$ )-Gruppen durch die  $As_2O^{4+}$ -Gruppen bewirkt.

Besonders bemerkenswert ist die verschiedene Elektronenpopulation in den isostrukturellen Spezies



bei gleicher  $\{\text{V}_{18}\text{O}_{42}\}$ -Clusterschale.

Unsere Untersuchungen deuten auf Metall-Metall-Wechselwirkungen in Form von antiferromagnetischen Kopplungen hin (vgl.  $\mu_{\text{eff}}$ -Werte in Tab. 1). Obwohl in den Clustern meist eine gerade Anzahl von  $\text{V}^{\text{IV}}$ -Zentren (Tab. 1) vorliegt, wird nie, wie z. B. bei  $\text{W}^{\text{VI}}/\text{W}^{\text{V}}/\text{O}$ -Clustern, „absolute“ Spinpaarung beobachtet [10]. Bezüglich der „Stärke“ der Metall-Metall-Wechselwirkungen nehmen 4d-Elemente wie Molybdän eine Mittelstellung zwischen 3d- und 5d-Elementen ein (diskutiert in [11]).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der chemischen Industrie und der Westfälisch-Lippischen Universitätsgesellschaft für finanzielle Unterstützung, Herrn Prof. Dr. K. Wiegardt für die Durchführung einiger magnetischer Messungen sowie Herrn Dr. H. Bögge für seine Hilfe bei der Röntgenstrukturanalyse.

## Literatur

- [1] STIEFEL, E. I.; CHIANELLI, R. R. in MÜLLER, A.; NEWTON, W. E. (Hrsg.): „Multisulfur Metal Sites in Enzymes, Complexes, Cluster and Solids: Possible Relevance for Nitrogenase“ in „Nitrogen-Fixation — The Chemical-Biochemical-Genetic Interface“; New York: Plenum Press, 1983. NEWTON, W. E. in MÜLLER, A.; KREBS, B. (Hrsg.): „Sulfide and other Sulfur-Containing Ligands in Metalloproteins and Enzymes“ in „Sulfur: its Significance for Chemistry, for the Geo-, Bio- and Cosmosphere and Technology“; Amsterdam: Elsevier, 1984. SOLOMON, E. I.; WILCOX, D. E. in WILLETT, R. D.; GATTESCHI, D.; KAHN, O. (Hrsg.): „Magneto-Structural Correlations in Bioinorganic Chemistry“ in „Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems“; Dordrecht: Reidel, 1983. MÜLLER, A.; WITTNEBEN, V.: J. Mol. Struct. (THEOCHEM), **209** (1990) 223.
- [2] POPE, M. T.; MÜLLER, A.: Angew. Chem. **103** (1991) 56, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **30** (1991) 34. MÜLLER, A.; KRICKEMEYER, E.; PENK, M.; WALBERG, H.-J.; BÖGGE, H.: Angew. Chem. **99** (1987) 1060; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **26** (1987) 1045. MÜLLER, A.; PENK, M.; KRICKEMEYER, E.; BÖGGE, H.; WALBERG, H.-J.: Angew. Chem. **100** (1988) 1787; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **27** (1988) 1719. MÜLLER, A.; DÖRING, J.; BÖGGE, H.; KRICKEMEYER, E.: Chimia **42** (1988) 300. MÜLLER, A.; DÖRING, J.: Angew. Chem. **100** (1988) 1789; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **27** (1988) 1721.
- [3] JOHNSON, G. K.; SCHLEMPER, E. O.: J. Am. Chem. Soc. **100** (1978) 3645.
- [4] BINO, A.; COHEN, S.; HEITNER-WIRGUIN, C.: Inorg. Chem. **21** (1982) 429.
- [5] Nicolet XRD Corp., SHELXTL, Revision 4, 1983.
- [6] „International Tables for X-Ray Crystallography, Vol IV“; Kynoch Press: Birmingham, 1974.
- [7] WEISS, A.; WITTE, H.: „Magnetochemie“; Weinheim: Verlag Chemie, 1973.
- [8] BROWN, I. D.; WU, K. K.: Acta Crystallogr. **B 32** (1976) 1957.
- [9] vgl. MÜLLER, A.; PENK, M.; ROHLFING, R.; KRICKEMEYER, E.; DÖRING, J.: Angew. Chem. **102** (1990) 927; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **29** (1990) 926. Kommentar dazu: MITCHELL, P. C. H.: Nature **348** (1990) 15.
- [10] JANNIN, Y.; LAUNAY, J. P.; SEID SEDJADI, M. A.: Inorg. Chem. **19** (1980) 2933.
- [11] MÜLLER, A.; KRICKEMEYER, E.; PENK, M.; WITTNEBEN, V.; DÖRING, J.: Angew. Chem. **102** (1990) 85; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **29** (1990) 88.
- [12] ROGERS, D.: Acta Crystallogr. **A 37** (1981) 734.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Januar 1991.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. A. MÜLLER, J. DÖRING, Fakultät für Chemie der Univ.,  
Postfach 8640, W-4800 Bielefeld 1, Bundesrepublik Deutschland