



Communication / Preliminary communication

Sur un nouvel hétéropolytungstate lacunaire à squelette X_2W_{21} dérivé du polytungstate $[H_6X_2W_{22}O_{76}]^{8-}$ (X = Sb, Bi)

Yves Jeannin

Laboratoire de chimie inorganique et matériaux moléculaires, université Pierre-et-Marie-Curie, 4, place Jussieu, 75252 Paris cedex 5, France

Reçu le 3 décembre 2003 ; accepté après révision le 17 mai 2004

Disponible sur internet le 18 octobre 2004

Résumé

Cinq hétéropolytungstates, de formules $Na_8[H_6Sb_2W_{21}O_{73}] \cdot 16,5 H_2O$, $Na_8[H_6Sb_2W_{21}O_{73}] \cdot 19 H_2O$, $Na_8[H_6Bi_2W_{21}O_{73}] \cdot 16,5 H_2O$, $Li_2Na_6[H_6Sb_2W_{22}O_{76}] \cdot 14,5 H_2O$ et $Na_5[H_7Sb_2NiW_{21}O_{73}(H_2O)_3] \cdot 20 H_2O$ ont été synthétisés et étudiés par diffraction des rayons X. Les valeurs des facteurs de température isotropes de l'atome de tungstène externe et de ses trois atomes d'oxygène terminaux ont été comparées à celles des autres atomes de même type, d'une part au sein d'un même composé, d'autre part au sein de cette série de cinq composés. Cette analyse permet de conclure que le squelette lacunaire X_2W_{21} (X = Sb, Bi) existe et qu'il peut être éventuellement rempli par un métal de transition, comme le nickel. *Pour citer cet article* : Y. Jeannin, C. R. Chimie 7 (2004).

© 2004 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Abstract

A novel vacant heteropolytungstate of skeleton X_2W_{21} derived from the polytungstate $[H_6X_2W_{22}O_{76}]^{8-}$ (X = Sb, Bi). Five heteropolytungstates $Na_8[H_6Sb_2W_{21}O_{73}] \cdot 16.5 H_2O$, $Na_8[H_6Sb_2W_{21}O_{73}] \cdot 19 H_2O$, $Na_8[H_6Bi_2W_{21}O_{73}] \cdot 16.5 H_2O$, $Li_2Na_6[H_6Sb_2W_{22}O_{76}] \cdot 14.5 H_2O$, and $Na_5[H_7Sb_2NiW_{21}O_{73}(H_2O)_3] \cdot 20 H_2O$ were prepared and studied by X-ray diffraction. The values of isotropic temperature factors of the external tungsten atom and of its three terminal oxygen atoms were compared to those of same-type atoms, firstly of the same polytungstate, and secondly inside this five-compound family. This analysis led to the conclusion that the vacant assembly $X_2W_{21}O_{73}$ (X = Sb, Bi) does exist and that the vacancy may be filled up with a first row transition metal such as nickel. *To cite this article*: Y. Jeannin, C. R. Chimie 7 (2004).

© 2004 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Mots clés : Hétéropolyanion ; Stibiopolytungstate ; Bismuthopolytungstate ; Hétérohenicosatungstate ; Hétéropolytungstate lacunaire

Keywords: Heteropolyanion; Stibiopolytungstate; Bismuthopolytungstate; Heterohenicosatungstate; Vacant heteropolytungstate

Adresse e-mail : syjeannin@wanadoo.fr (Y. Jeannin).

1. Introduction

La famille des hétéropolytungstates, incorporant un élément non métallique comme l'arsenic(III), l'antimoine(III) ou le bismuth(III), a fait l'objet de nombreuses études depuis la préparation de $[\text{AsW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ [1]. Ce composé dérive de la structure de Keggin $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$; il est formé de trois groupes W_3O_{13} assemblés autour de l'hétéroatome. L'entité $\text{AsW}_9\text{O}_{33}$ peut jouer le rôle de brique et être assemblée avec divers autres groupes pour construire des espèces plus complexes. Citons par exemple $[\text{H}_2\text{AsW}_{18}\text{O}_{60}]^{7-}$ [2], formé de $\text{AsW}_9\text{O}_{33}$ et de $\text{H}_2\text{W}_9\text{O}_{33}$, qui partagent six atomes d'oxygène ($X = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$). Citons $[\text{As}_2\text{W}_{21}\text{O}_{69}(\text{H}_2\text{O})]^{6-}$ [3] formé de deux groupes $\text{AsW}_9\text{O}_{33}$ assemblés par trois atomes de tungstène. Citons $[\text{H}_n\text{X}_2\text{W}_{22}\text{O}_{76}]^{10-n-}$ [4–6], formé de deux groupes XW_9O_{33} assemblés par quatre atomes de tungstène ($X = \text{Sb}, \text{Bi}$). Citons enfin $[\text{As}_{12}\text{Ce}_{16}(\text{H}_2\text{O})_{36}\text{W}_{148}\text{O}_{524}]^{76-}$ [7], composé dans lequel des fragments $\text{AsW}_9\text{O}_{33}$ sont assemblés à des fragments W_5O_{18} . Cette liste n'est pas exhaustive.

Les composés $[\text{Sb}_2\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_4]^{10-}$ [4], $[\text{Bi}_2\text{W}_{22}\text{O}_{70}(\text{OH})_6]^{8-}$ [5] et $[\text{Bi}_2\text{W}_{22}\text{O}_{74}(\text{OH})_2]^{12-}$ [6] ont été préparés et leurs structures déterminées par diffraction des rayons X. Dans ces trois polyanions possédant le même assemblage $\text{X}_2\text{W}_{22}\text{O}_{76}$, deux atomes de tungstène, symétriques par rapport au centre de symétrie du polyanion, sont situés à la périphérie du composé, étant liés au squelette X_2W_{20} par trois atomes d'oxygène. Aussi bien dans le cas de l'antimoine que dans celui du bismuth, cette situation particulière explique la substitution de cet atome de tungstène dit externe par un cation métallique de la première série des métaux de transition. On peut citer comme exemple $[\text{Sb}_2\text{W}_{20}\text{M}_2\text{O}_{70}(\text{H}_2\text{O})_6]^{10-}$ avec $M = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$, $[\text{Bi}_2\text{W}_{20}\text{M}_2\text{O}_{70}(\text{H}_2\text{O})_6]^{10-}$ avec $M = \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ [1–3]. La disposition et les longueurs de liaison tungstène–oxygène suggèrent qu'un atome d'antimoine puisse aussi se fixer à cet endroit. Une synthèse tentée avec les proportions correspondantes d'antimoine et de tungstène ($\text{W}/\text{Sb} = 5$ en atomes) conduit à des cristaux aciculaires (composés 1 et 2). L'étude cristallographique amène à la conclusion que l'un des deux atomes de tungstène externe manque, le squelette métallique étant ainsi Sb_2W_{21} . La synthèse effectuée dans les mêmes conditions avec du nitrate de bismuth pentahydraté conduit au composé 3 isomor-

phe du composé 1, comme la résolution de structure le montre. Par ailleurs, un essai de synthèse du composé lacunaire SbW_{17} en présence de lithium conduit en réalité au composé 4, dont le squelette est Sb_2W_{22} ; ceci permet de comparer le comportement du facteur de température de l'atome de tungstène externe en fonction du taux d'occupation, discussion sur laquelle se fonde la conclusion de l'existence d'un composé de squelette Sb_2W_{21} . Enfin, un essai de synthèse du composé à squelette SbW_{17}Ni , dans lequel la substitution de certains atomes d'oxygène par du fluor avait été tentée, donne naissance entre autres choses au composé 5 vert pâle, dans lequel les deux sites externes sont occupés statistiquement par du tungstène et du nickel en proportion 1/1 en atomes, ce qui correspond à un squelette $\text{Sb}_2\text{W}_{21}\text{Ni}$.

2. Synthèses

2.1. Composé 1

42,0 mmol de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ sont dissoutes dans 100 cm^3 d'eau. 4,2 mmol de Sb_2O_3 sont dissoutes dans 2 cm^3 de HCl concentré (W/Sb en atomes = 5). La seconde solution est ajoutée goutte à goutte, sous agitation, à la précédente. À chaque addition apparaît un précipité blanc, qui se redissout rapidement. Le pH, égal à 9,9 en fin d'addition, est amené à 4 avec de l'acide acétique pur. Au bout de quelques jours, des cristaux aciculaires se forment. On trouve également des cristaux prismatiques correspondant à $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$. Une séparation manuelle parfaite des cristaux s'avère infructueuse. De ce fait, les résultats analytiques sont peu utilisables.

2.2. Composé 2

La même synthèse réalisée avec HCl concentré au lieu de CH_3COOH pur conduit au composé 2.

2.3. Composé 3

Une synthèse similaire pratiquée en remplaçant Sb_2O_3 par $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (W/Bi en atomes = 5,3) et en acidifiant avec HCl concentré conduit au composé 3.

2.4. Composé 4

56,3 mmol de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ sont dissoutes dans 50 cm^3 d'eau. 1,8 mmol de Sb_2O_3 sont dissoutes dans 2 cm^3 de HCl concentré (W/Sb en atomes = 15,6). Cette solution est ajoutée goutte à goutte à la précédente, sous agitation. Le pH est ensuite amené à 4,7 avec HCl concentré. 3,6 mmol de LiCl sont dissoutes dans 5 cm^3 d'eau, puis ajoutées à la solution précédente. Le pH est abaissé à 3,5 avec CH_3COOH pur. Des cristaux aciculaires se forment au bout de quelques jours en même temps que des cristaux prismatiques de $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$. Le même problème analytique se pose.

2.5. Composé 5

Un essai de substitution des groupes OH par F dans $[\text{SbW}_{17}\text{NiO}_{56}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{8-}$ n'a pas donné le composé espéré, dans lequel des atomes de fluor auraient remplacé des atomes d'oxygène. 50,5 mmol de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ et 8,9 mmol de NaF sont dissoutes dans 50 cm^3 d'eau. 1,5 mmol de Sb_2O_3 sont dissoutes dans 2 cm^3 de HCl concentré (W/Sb en atomes = 14,8). Après mélange de ces deux solutions, le pH est amené à 6 avec HCl concentré. 2,97 mmol de $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ sont dissoutes dans 5 cm^3 d'eau (W/Ni en atomes = 17,0). Après mélange, le pH est amené à 5,10 avec CH_3COOH pur. La solution est jaune-vert. Au bout de quelques jours, à côté de cristaux de $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$, il se forme des cristaux vert pâle aciculaires.

3. Études cristallographiques

Les cristaux ont été montés sur un diffractomètre Nonius-CAD4. Les données ont été enregistrées à température ambiante avec le rayonnement du molybdène. Les paramètres, déterminés par moindres carrés à partir de 25 réflexions, sont rassemblés dans le Tableau 1, ainsi que les principales caractéristiques de résolution de structure. Les atomes de tungstène et d'antimoine ont été localisés par méthode directe (SHELXS). L'absorption a été corrigée par la méthode DIFABS. La matrice des équations normales a été inversée en un seul bloc. Dans l'affinement final, les atomes de tungstène et d'antimoine ont été traités avec un facteur de température anisotrope, les autres atomes avec un facteur de température isotrope. Les calculs ont été effectués avec la chaîne CRYSTALS [8].

4. Discussion

Les cinq composés sont centrosymétriques ; l'unité asymétrique du type XW_{11} correspond à un demi polyanion. Les onze atomes de tungstène se répartissent entre un groupe XW_9 de type βB et les deux atomes qui assurent la liaison entre deux groupes SbW_9 reliés par le centre de symétrie. Dans le groupe XW_9 , l'un des trois atomes de tungstène du groupe tourné de 60° n'est lié qu'à trois atomes d'oxygène du polyanion, en position faciale sur l'octaèdre WO_6 entourant cet atome de tungstène externe ; l'octaèdre est complété par trois atomes d'oxygène terminaux.

Tableau 1

Données cristallographiques concernant les composés $\text{Na}_8[\text{H}_6\text{Sb}_2\text{W}_{21}\text{O}_{73}] \cdot 16,5 \text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Na}_8[\text{H}_6\text{Sb}_2\text{W}_{21}\text{O}_{73}] \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{Na}_8[\text{H}_6\text{Bi}_2\text{W}_{21}\text{O}_{73}] \cdot 16,5 \text{H}_2\text{O}$ (3), $\text{Li}_2\text{Na}_6[\text{H}_6\text{Sb}_2\text{W}_{22}\text{O}_{76}] \cdot 14,5 \text{H}_2\text{O}$ (4) et $\text{Na}_5[\text{H}_7\text{Sb}_2\text{NiW}_{21}\text{O}_{73}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ (5)

	Composé 1	Composé 2	Composé 3	Composé 4	Composé 5
a	12,382(6)	13,083(2)	12,354(7)	34,01(2)	12,879(3)
b	13,062(7)	13,393(4)	13,066(7)	26,04(1)	25,169(4)
c	17,031(2)	17,115(3)	16,956(9)	12,97(2)	16,082(3)
α	108,78(3)	110,02(2)	108,86(4)	—	—
β	95,51(2)	99,46(1)	95,59(5)	92,3(1)	94,95(2)
γ	106,56(4)	112,05(2)	106,36(5)	—	—
V	2445(2)	2609(1)	2435(3)	11483(19)	5194(1)
Groupe d'espace	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	C2/c	$P2_1/n$
Nombre de réflexions enregistrées	7647	12 580	8076	10 094	8142
Nombre de réflexions utilisées	5088	9107	7594	6229	5544
R	5,39	6,21	9,63	7,65	6,96
R_w	6,02	7,22	11,28	9,38	7,90

La résolution de la structure du composé **1** conduit à quatre atomes de sodium pour un groupe $\text{SbW}_{11}\text{O}_{38}$. Un affinement effectué avec des facteurs de température isotropes donne $R = 8,21$ et $R_w = 9,10$ si le taux d'occupation de l'atome de tungstène externe est fixé à 0,5 ; son facteur de température est égal à 0,032, alors que la moyenne des facteurs des dix autres atomes de tungstène est égale à 0,029. Si le taux d'occupation est fixé à 1,0, R monte à 9,80 et R_w à 10,79 ; le facteur de température passe à 0,088 pour une moyenne des dix autres facteurs égale à 0,027. Cette comparaison suggère que le site de cet atome externe est occupé à 50%. De la même façon, les trois atomes d'oxygène terminaux liés à cet atome externe ont des facteurs de température isotropes égaux à 0,034 0,037 0,054 pour une occupation 0,5 de leurs sites alors que ces valeurs sont 0,131 0,165 0,192 pour une occupation 1. La moyenne des facteurs de température pour les 35 autres atomes d'oxygène du demi-polyanion est égale à 0,039. On en conclut que ces trois sites sont également occupés à 50% (Fig. 1). La présence de quatre atomes de sodium par unité asymétrique conduit à la formule

$\text{Na}_8[\text{H}_6\text{Sb}_2\text{W}_{21}\text{O}_{73}] \cdot 16,5 \text{H}_2\text{O}$. Les études cristallographiques complètes faites sur deux cristaux tirés de deux synthèses indépendantes a donné le même résultat.

Le composé **3** qui contient du bismuth(III) au lieu d'antimoine(III), est isomorphe du composé **1**. Les caractéristiques d'affinement décrites ci-dessus se retrouvent intégralement pour ce composé **3**. Il est bon de noter que les paramètres cristallographiques ne sont ni ceux de $\text{Na}_8[\text{Bi}_2\text{W}_{22}\text{O}_{70}(\text{OH})_6] \cdot 31 \text{H}_2\text{O}$, dont la maille est monoclinique ($C2/c$) : $a = 33,892(5)$, $b = 26,013(5)$, $c = 12,990(7)$ Å, $\beta = 92,03(3)^\circ$ [2], ni ceux de $\text{Na}_{12}[\text{Bi}_2\text{W}_{22}\text{O}_{74}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 44 \text{H}_2\text{O}$ dont la maille est monoclinique ($P2_1/n$) : $a = 12,993(5)$, $b = 25,389(5)$, $c = 16,279(3)$ Å, $\beta = 98,36(3)^\circ$ [3].

L'étude de la structure du composé **4** conforte cette interprétation. La maille monoclinique renferme quatre molécules, dont le squelette correspond à celui du composé Sb_2W_{22} . Il est identique à ceux de $[\text{H}_4\text{Sb}_2\text{W}_{22}\text{O}_{76}]^{10-}$, de $[\text{H}_2\text{Bi}_2\text{W}_{22}\text{O}_{76}]^{12-}$ et de $[\text{H}_6\text{Bi}_2\text{W}_{22}\text{O}_{76}]^{8-}$ rappelés ci-dessus [1–3]. Si les onze atomes de tungstène du motif asymétrique $\text{Sb}_2\text{W}_{11}\text{O}_{38}$

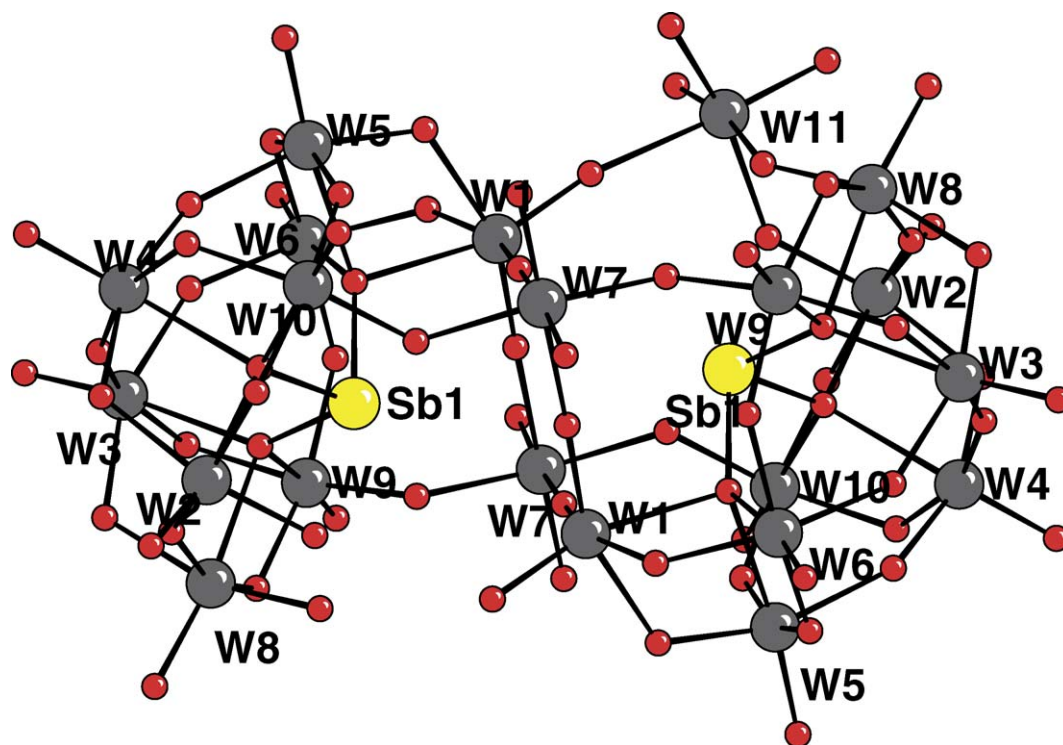


Fig. 1. Représentation de l'assemblage lacunaire $\text{Sb}_2\text{W}_{21}\text{O}_{73}$. Le grand cercle gris clair schématise l'antimoine et les grands cercles gris foncé le tungstène.

sont mis en occupation 1, le facteur de température isotrope de l'atome de tungstène externe est égal à 0,044, alors que le facteur moyen des dix autres atomes de tungstène est égal à 0,025 avec $R = 8,34$ et $R_w = 9,99$. Si maintenant le site de l'atome externe est affecté d'un taux d'occupation 0,5, R monte à 9,18 et R_w à 10,91 tandis que le facteur de température est égal à 0,001 avec une moyenne de 0,027 pour les dix autres atomes métalliques. Les facteurs de température des trois atomes d'oxygène terminaux liés à cet atome externe varient de la même façon, étant 0,044, 0,066, 0,070 en occupation 1 et $-0,004$, $0,008$, $0,016$ en occupation 0,5 avec une moyenne de 0,035 pour les autres atomes d'oxygène du polyanion. Ces sites sont donc totalement occupés. Cette relation particulière entre les valeurs des facteurs de température isotropes et les taux d'occupation, comparées à celles trouvées pour le composé **1**, établit la validité des taux d'occupation égaux à 0,5 dans **1** et **3**. L'étude structurale de **4** révèle quatre sites cationiques par groupe $\text{SbW}_{11}\text{O}_{38}$ dont deux sont occupés statistiquement par du lithium et du sodium dans le rapport 1:1 (voir synthèse). En effet, si le taux d'occupation 1 en sodium est affecté aux quatre sites cationiques, les facteurs de température isotropes sont 0,049, 0,051, 0,093 et 0,096 ($R = 8,36$). Si deux sites sont partagés à raison de 50% par le sodium et 50% par le lithium, les facteurs isotropes sont 0,048, 0,051, 0,043 et 0,045 ($R = 8,34$). Si ces deux sites sont occupés à 100% par le lithium, les facteurs isotropes sont 0,048, 0,050, $-0,035$, $-0,032$ ($R = 8,43$). La formule du composé **4** s'écrit $\text{Li}_2\text{Na}_6[\text{H}_6\text{Sb}_2\text{W}_{22}\text{O}_{76}] \cdot 14,5 \text{H}_2\text{O}$.

Le composé **2** possède une maille qui diffère légèrement de celle du composé **1**. Il est également du type Sb_2W_{21} . Une occupation 0,5 du site de l'atome de tungstène externe conduit à $R = 6,97$ et $R_w = 7,88$; le facteur de température isotrope est de 0,017 pour une moyenne de 0,017 avec les dix autres atomes de tungstène. Si l'occupation est 1,0, on trouve $R = 8,41$ et $R_w = 9,47$, avec un facteur de température de 0,062. Cette différence est significative et amène à choisir une occupation 0,5 pour ce site externe. Comme pour les précédents composés, il y a quatre sites cationiques par motif asymétrique, d'où la formule $\text{Na}_8[\text{H}_6\text{Sb}_2\text{W}_{21}\text{O}_{73}] \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$ (Fig. 1). Dans le cristal, les sites cristallographiques de deux atomes de tungstène externes de deux hétéropolyanions voisins sont distants de $3,48 \text{ \AA}$. Ils sont reliés par un centre de

symétrie. Les trois atomes d'oxygène externes auxquels chacun de ces atomes de tungstène est chimiquement lié sont liés deux à deux par le centre de symétrie. L'un de ces trois sites oxygène est distant de son symétrique de $1,38 \text{ \AA}$. Cette distance, trop courte pour être un contact oxygène–oxygène, s'explique par une occupation statistique de 0,5, ce qui constitue un nouvel argument en faveur de la structure lacunaire Sb_2W_{21} . Trois synthèses successives et trois études cristallographiques complètes indépendantes ont conduit au même résultat.

Les cristaux vert clair du composé **5** sont caractérisés par une maille monoclinique qui contient quatre polyanions, dont le squelette est du type Sb_2W_{22} . La première remarque est que les paramètres cristallographiques ne correspondent pas à ceux de $\text{Na}_{10}[\text{Bi}_2\text{Ni}_2\text{W}_{20}\text{O}_{70}(\text{H}_2\text{O})_6]$, qui sont $a = 12,565(9)$, $b = 26,499(6)$, $c = 12,767(5) \text{ \AA}$, $\beta = 92,26(5)^\circ$, $P2_1/n$ [2]. L'examen par spectrométrie d'absorption UV–visible d'une solution aqueuse obtenue par redissolution de quelques cristaux vert pâle montre un spectre caractéristique de Ni^{II} avec deux bandes à 700 et 766 nm. La résolution de structure et l'examen du site occupé par l'atome de tungstène externe donnent les résultats suivants. S'il est totalement occupé par du tungstène, $R = 7,90$ et $R_w = 9,09$, avec un facteur isotrope de 0,076, alors que le facteur moyen des dix autres atomes de tungstène est égal à 0,027. Si le site est totalement occupé par du nickel, $R = 7,65$ et $R_w = 8,69$ avec un facteur isotrope égal à $-0,008$. Si maintenant le site est occupé statistiquement par 50% de tungstène et 50% de nickel, $R = 7,04$ et $R_w = 7,98$, avec un facteur isotrope de 0,030. 2,5 cations sodium sont trouvés par motif asymétrique. La formule s'écrit $\text{Na}_5[\text{H}_7\text{Sb}_2\text{NiW}_{20}\text{O}_{73}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$. Soulignons que la maille observée pour ce composé **5** correspond à celle décrite par Krebs et al. [3] pour $\text{Na}_{10}[\text{Bi}_2\text{Ni}_2\text{W}_{20}\text{O}_{70}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 41 \text{H}_2\text{O}$.

On pourrait penser que la composition Sb_2W_{21} résulte d'une solution solide Sb_2W_{22} – Sb_2W_{20} . En fait, toutes les tentatives faites pour obtenir le composé doublement lacunaire de squelette Sb_2W_{20} ont échoué. Elles aboutissent invariablement à Sb_2W_{21} . On peut de plus comprendre que les formes et donc les volumes occupés par les polyanions Sb_2W_{20} et Sb_2W_{22} sont suffisamment différents pour empêcher une solution solide de proportion 50:50.

5. Conclusion

Cette étude cristallographique de cinq composés de formule $\text{Na}_8[\text{H}_6\text{Sb}_2\text{W}_{21}\text{O}_{73}] \cdot 16,5 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Na}_8[\text{H}_6\text{Sb}_2\text{W}_{21}\text{O}_{73}] \cdot 19 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Na}_8[\text{H}_6\text{Bi}_2\text{W}_{21}\text{O}_{73}] \cdot 16,5 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{Na}_6[\text{H}_6\text{Sb}_2\text{W}_{22}\text{O}_{76}] \cdot 14,5 \text{ H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_5[\text{H}_7\text{Sb}_2\text{NiW}_{21}\text{O}_{73}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 20 \text{ H}_2\text{O}$ amène à la conclusion que le polyanion lacunaire répondant à l'assemblage $\text{X}_2\text{W}_{21}\text{O}_{73}$, avec $\text{X} = \text{Sb}, \text{Bi}$, existe. Il dérive de l'assemblage $\text{X}_2\text{W}_{22}\text{O}_{76}$ par perte de l'un des deux atomes de tungstène externes.

Références

- [1] A. Rosenheim, A. Wolff, Z. anorg. Chem. 64 (1930) 193.
- [2] Y. Jeannin, J. Martin-Frère, Inorg. Chem. 18 (1979) 3010.
- [3] Y. Jeannin, J. Martin-Frère, J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 1664.
- [4] M. Bösing, I. Loose, H. Pohlmann, B. Krebs, Chem. Eur. J. 3 (8) (1997) 1232.
- [5] D. Rodewald, Y. Jeannin, C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. IIC 1 (1998) 175.
- [6] I. Loose, E. Droste, M. Bösing, H. Pohlmann, M. Dickman, C. Rosu, et al., Inorg. Chem. 38 (1999) 2688.
- [7] K. Wassermann, M.H. Dickman, M.T. Pope, Angew. Chem. 36 (1997) 36.
- [8] D.J. Watkin, J.R. Carruthers, P.W. Betteridge, Crystals, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, UK, 1989.