

KARL FRIEDRICH JAHR, JOACHIM FUCHS, PETER WITTE  
und ERNST-PETER FLINDT

Zur Hydrolyse amphoterer Metallalkoxide, V \*)

## Die Verseifung von Wolfram(VI)-säure-tetraäthylester in Gegenwart verschiedener Basen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 13. Mai 1965)

Durch vorsichtige Hydrolyse von äthanolischen Lösungen des Wolfram(VI)-säure-tetraäthylesters,  $\text{WO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , in Gegenwart verschiedener Basen werden definierte wolframsaure Salze erhalten. Die Esterverseifung liefert bei Anwesenheit von Guanidin das Guanidiniummonowolframat,  $(\text{CH}_5\text{N}_3\text{H})_2\text{WO}_4$ , bei Anwesenheit der schwächeren Basen Piperidin, Ammoniak und Pyridin dagegen sog. Parawolframate, die 5 Moll. Base/6 $\text{WO}_3$  enthalten. Aus den Reaktionen dieser Parawolframate folgt, daß sie strukturell nicht den aus Wasser kristallisierenden Parawolframaten Z, sondern den in wäßriger Lösung nur als Zwischenprodukt bekannten Parawolframaten A entsprechen. Durch die Esterhydrolyse ist es erstmalig möglich, ein Parawolframat A in kristallisierter Form darzustellen.

Im Anschluß an Arbeiten über die Verseifung des Vanadin(V)-säure-<sup>1)</sup> und Niob(V)-säureesters<sup>2)</sup> wurde jetzt die Hydrolyse des Wolfram(VI)-säureesters in Gegenwart von Basen untersucht, mit dem Ziel, definierte kristallwasserfreie Salze von Polywolframsäuren darzustellen.

Obwohl über Polywolframate ein sehr umfangreiches Untersuchungsmaterial vorliegt<sup>3)</sup>, ist die Bildungsweise dieser Verbindungen noch ungeklärt. In kristallisierter Form erhält man aus wäßriger Lösung zwei Typen von Polywolframaten: Parawolframate der Zusammensetzung  $\text{Me}_{10}^1\text{H}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{46} \cdot n \text{aq}$  und Metawolframate der Formel  $\text{Me}_6^1\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot n \text{aq}$ . Die Struktur dieser beiden Verbindungstypen konnte auf röntgenographischem Wege weitgehend gesichert werden<sup>4,5)</sup>. Sowohl die Parawolframate als auch die Metawolframate kristallisieren aus einer angesäuerten Monowolframatlösung erst nach längerem Stehenlassen. Das beruht darauf, daß sich die Polyanionen, die diesen kristallisierten Verbindungen zugrunde liegen, langsam über verschiedene Zwischenstufen bilden.

\* IV. Mitteil.: J. Fuchs, K. F. Jahr und A. Nebelung, Chem. Ber. 98, 3582 (1965), vorstehend.

1) J. Fuchs und K. F. Jahr, Chem. Ber. 96, 2460 (1963).

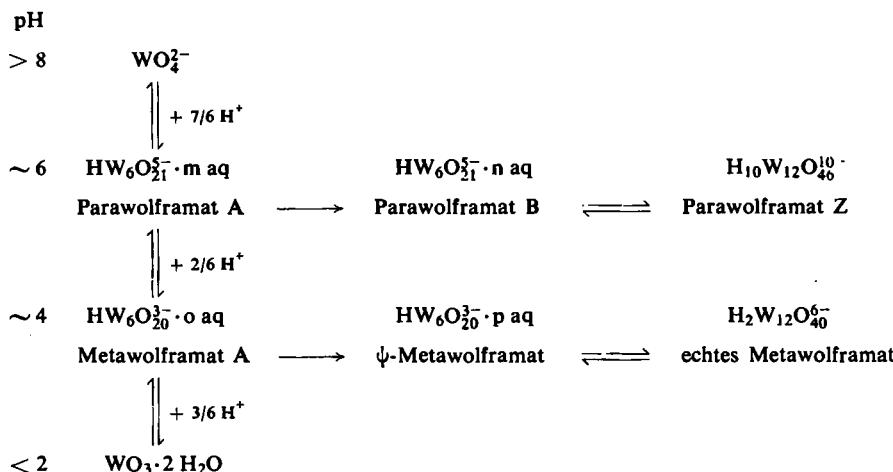
2) J. Fuchs, K. F. Jahr und G. Heller, Chem. Ber. 96, 2472 (1963).

3) Vgl. D. L. Kepert, Progress in Inorganic Chemistry, Vol. IV, S. 199/274, Interscience Publishers, New York, London 1962.

4) I. Lindquist, Acta crystallogr. [Copenhagen] 5, 667 (1952).

5) J. F. Keppin, Nature [London] 131, 909 (1933); 132, 351 (1933); Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 144, 75 (1934); J. F. Keppin und J. W. Illingsworth, J. chem. Soc. [London] 1935, 575; R. Signer und H. Gross, Helv. chim. Acta 17, 1076 (1934).

Nach dem heutigen Wissensstande bestehen in angesäuerten Wolframatlösungen folgende Gleichgewichte:

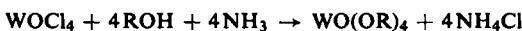


Selbstverständlich ist dieses Schema unvollständig. Es kann nur die Ionenarten enthalten, die sich durch charakteristische Eigenschaften oder Reaktionen nachweisen lassen, also diejenigen Ionen, die in einem für den experimentellen Nachweis ausreichenden Zeitraum in genügend hoher Konzentration vorhanden sind.

Die Struktur der in Lösung vorliegenden Polyanionen ist noch weitgehend ungeklärt. Von den Parawolframat-Ionen Z und den sog. „echten“ Metawolframat-Ionen wird angenommen, daß sie zumindest sehr ähnlich aufgebaut sind wie die Polyanionen der kristallisierten Para- bzw. Metawolframate. Die Kenntnis der Struktur der als Zwischenprodukte auftretenden Parawolframat-Ionen A bzw. B und der Metawolframat-Ionen A bzw.  $\psi$ -Metawolframat-Ionen (Pseudometawolframat-Ionen) wäre zweifellos von großer Bedeutung für das Verständnis der Bildung der dodecameren Parawolframat-Ionen Z und der „echten“ Metawolframat-Ionen. Leider führten aber alle Kristallisierungs- und Fällungsversuche aus sog. „rezenten“\*) Polywolframatlösungen bisher nur zu röntgenamorphen Produkten. Versuche, Wolframate aus organischen Lösungsmitteln darzustellen, wurden bis jetzt nicht unternommen. Eine Möglichkeit hierzu bietet die Wolframsäureesterhydrolyse.

#### DARSTELLUNG VON WOLFRAMATEN UND POLYWOLFRAMATEN DURCH HYDROLYSE VON WOLFRAM(VI)-SÄUREESTERN

Wolfram(VI)-säureester aliphatischer Alkohole sind erst seit kurzer Zeit bekannt. Nach *Funk* und *Mohaupt*<sup>6)</sup> entstehen Wolfram(VI)-säure-tetraalkylester bei der Einwirkung von Alkoholen auf eine benzolische Suspension von Wolframoxidtetrachlorid unter Einleiten von Ammoniak:



Es sind farblose kristalline Verbindungen, löslich in Alkoholen und in Benzol.

\*) Frisch durch Ansäuern einer Monowolframatlösung hergestellte Lösungen.

<sup>6)</sup> *H. Funk und G. Mohaupt, Z. anorg. allg. Chem. 315, 204 (1962).*

Die aus der Literatur bekannten Wolfram(VI)-säure-hexaphenylester  $W(OC_6H_4-R)_6$ <sup>7)</sup> sind für die Darstellung von Wolframaten ungeeignet, da sie sehr hydrolysebeständig sind. Darüber hinaus wird die Bildung von Wolframat-Ionen durch die saure Reaktion des bei der Hydrolyse frei werdenden Phenols verhindert. Die Darstellung von Alkylestern der Zusammensetzung  $W(OR)_6$  ist erstaunlicherweise äußerst schwierig. Der Äthylester konnte kürzlich erstmalig von *Witte*<sup>8)</sup> in ganz geringer Menge erhalten werden.

Für die Versuche wurden, soweit nicht anders vermerkt, äthanolische Lösungen des Wolfram(VI)-säure-tetraäthylesters verwendet, denen verschiedene Basen zugesetzt worden waren. Diese Lösungen wurden durch vorsichtige Zugabe wasserhaltigen Äthans hydrolysiert.

*Guanidin:* Die Esterhydrolyse in Gegenwart von Guanidin liefert eine farblose, kristalline Verbindung. Sie wurde nach Waschen mit absolutem Äthanol und absolutem Äther im Vakuum bei 60° getrocknet. Aus dem analytisch bestimmten Verhältnis Guanidin :  $WO_3 = 2.06 : 1$  folgt, daß es sich bei dieser Verbindung um das Guanidiniummonowolframat,  $(CH_5N_3H)_2WO_4$ , handelt. Der etwas zu hohe Guanidinegehalt beruht offenbar darauf, daß das Salz noch geringe Mengen Guanidin (bzw. durch Aufnahme von  $CO_2$  Guanidiniumcarbonat) adsorbiert enthält. Das Salz ist wasserfrei und frei von organischen Lösungsmitteln. Es löst sich leicht in Wasser mit alkalischer Reaktion.

*Piperidin:* Bei der Hydrolyse in Gegenwart von Piperidin bildet sich erst nach längerem Stehenlassen ein farbloser kristalliner Niederschlag. Das mehrmals mit absolutem Äther gewaschene und bei 25°/~1 Torr getrocknete Produkt hat die Zusammensetzung eines Parawolframates (5 Mol Piperidin/6 g-Atom Wolfram). Das Salz löst sich ganz leicht in Wasser. Die wäßrige Lösung reagiert (schon sofort nach dem Auflösen) schwach sauer.

Aus einer wasserfreien, piperidinhaltigen Lösung des Wolframsäure-tetramethylesters in Benzol kristallisiert nach mehrwöchigem Stehenlassen eine Verbindung  $WO_2(OCH_3)_2 \cdot C_5H_{11}N$  in farblosen, gutausgebildeten säulenförmigen Kristallen, unlöslich in Wasser.

*Ammoniak:* Die Reaktion verläuft ebenso wie in Gegenwart von Piperidin. Farbloser, kristalliner Niederschlag, der nach längerem Trocknen im Vakuum über  $P_2O_5$  bei Raumtemperatur Ammoniak und Wolfram im Verhältnis 5:6 enthält (Parawolframat). Gegenüber Wasser verhält sich das Salz wie die Piperidiniumverbindung.

*Pyridin:* Die Esterhydrolyse in Gegenwart von Pyridin führt zu einem röntgenamorphen, schwer filtrierbaren, farblosen Produkt. Auch dieses Salz hat nach Trocknen über  $P_2O_5$  die Zusammensetzung eines Parawolframates.

*Harnstoff:* Bei der Hydrolyse in Gegenwart von Harnstoff entsteht ein farbloses amorphes Produkt, das sich nach dem Trocknen beim Stehenlassen am Licht nach kurzer Zeit blau färbt. Die Färbung verschwindet wieder, wenn die Verbindung längere Zeit im Dunkeln aufbewahrt wird. Das Produkt enthält Harnstoff nur in geringen und

<sup>7)</sup> H. Funk und W. Baumann, Z. anorg. allg. Chem. 231, 265 (1937).

<sup>8)</sup> P. Witte, Dissertat. Freie Universität Berlin 1964.

(bei verschiedenen Ansätzen) schwankenden Mengen. Offenbar ist die Base nur adsorbiert; für eine Salzbildung ist die Basizität des Harnstoffes zu gering. Ein Produkt mit den gleichen physikalischen Eigenschaften erhält man bei der Hydrolyse des Wolframsäureesters mit reinem Wasser, also in Abwesenheit einer Base. Aus der Analyse geht hervor, daß es sich hierbei um ein Wolframoxidhydrat handelt, das noch geringe und zwar wechselnde Mengen an Äthoxyl enthält (86–88 %  $\text{WO}_3$ , 0.5–0.9 % C). Das IR-Spektrum der Substanz stimmt im wesentlichen überein mit dem Spektrum von  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}^9$ . Es zeigt darüber hinaus  $\delta$ - und  $\nu\text{-CH}$ -Banden (1465 und 2980/cm) und eine  $\nu\text{-C-CH}_3$ -Bande (1385/cm). Alkoholische Hydroxylgruppen lassen sich nicht nachweisen. Das Äthoxyl liegt demnach nicht als „Kristallalkohol“, sondern in Form noch nicht verseifter W-OR-Gruppen vor. Die Hydrolyse des in Methanol oder Benzol gelösten Wolfram(VI)-säure-tetramethylesters liefert ein Produkt mit 2.9 bis 3.9 % C (bei ebenfalls 86–88 %  $\text{WO}_3$ ). Der Methylester ist demnach etwas schwerer verseifbar.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß Parawolframate mit den Basen Piperidin, Ammoniak und Pyridin gebildet werden. Mit der sehr starken Base Guanidin entsteht ein Monowolfram, während in Gegenwart der sehr schwachen Base Harnstoff kein Salz, sondern ein hochkondensiertes Oxidhydrat entsteht. Ebenso wie bei der Hydrolyse des Vanadin(V)-säureesters<sup>11</sup> und des Niob(V)-säureesters<sup>2)</sup> beobachtet man also auch hier, daß in Gegenwart starker Basen Salze mit hohem Base/Säure-Verhältnis und niedrig kondensiertem Anion, in Gegenwart schwacher Basen dagegen Salze mit niedrigem Base/Säure-Verhältnis und höher kondensiertem Anion gebildet werden.

Erstaunlich ist, daß die drei Basen Piperidin, Ammoniak und Pyridin, die sich sehr deutlich in ihrer Basenstärke unterscheiden (vgl. Tab. 1), Salze mit dem gleichen Base-Säure-Verhältnis 5 : 6 (Parawolframate) bilden.

Tab. 1. Vergleich von  $\text{pK}$ -Werten

Base	$\text{pK}$ -Wert <sup>10)</sup>	Base	$\text{pK}$ -Wert <sup>10)</sup>
Guanidin	0.50	Pyridin	8.77
Piperidin	2.80	Harnstoff	13.7
Ammoniak	4.75		

Das Parawolfram-Ion scheint also bei der Kondensation der Wolframsäure besonders begünstigt zu sein. Ein Metawolfram wurde bei den Hydrolyseversuchen in keinem Falle erhalten. Selbstverständlich kann unter den Bedingungen der Esterhydrolyse (schnelle Ausfällung) nicht erwartet werden, daß sich ein „echtes“ Metawolframat bildet. Wir hatten aber erwartet, daß ein Metawolfram A oder ein Pseudometawolfram entstehen kann.

9) Vgl. E. Schwarzmann und O. Glemser, Z. anorg. allg. Chem. 312, 45 (1961).

10) F. Klages, Lehrbuch der organischen Chemie, I. Band, 2. Hälfte, S. 540, Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin 1953.

## EIGENSCHAFTEN DER DURCH ESTERHYDROLYSE DARGESTELLTEN PARAWOLFRAMATE

Das Ammoniumparawolframat liefert ein sehr linienreiches Debyeogramm, das aber keine Ähnlichkeit mit dem Röntgendiagramm (Abbild. 1) des aus Wasser kristallisierenden Ammoniumparawolframates,  $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ , hat. Das Salz ist nur äußerst feinkristallin erhältlich. Das Piperidiniumsalz kristallisiert dagegen bei vorsichtiger Hydrolyse in gutausgebildeten, verhältnismäßig großen Kristallen.

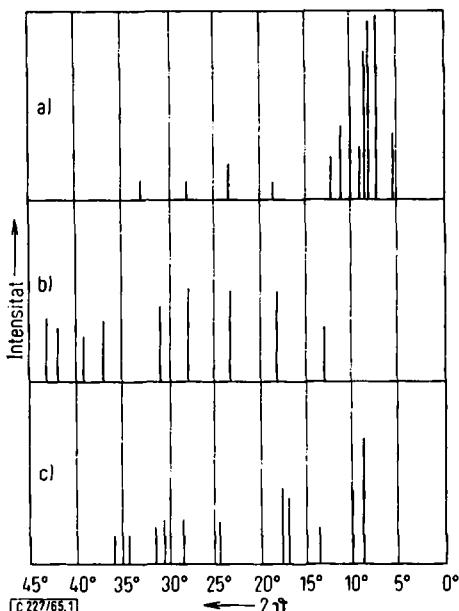


Abbildung 1. Debyeogramme ( $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ ) verschiedener Parawolframate. a) Piperidiniumparawolframat und b) Ammoniumparawolframat, durch Esterhydrolyse dargestellt. Ferner c) handelsübliches Ammoniumparawolframat

Im Gegensatz zu den aus Wasser kristallisierenden Parawolframaten lösen sich die drei durch Esterhydrolyse dargestellten Parawolframate sehr leicht in Wasser. Die wässrigen Lösungen zeigen alle typischen Reaktionen einer Parawolframat A-Lösung. Als Parawolframat A-Ionen bezeichnet man diejenigen Ionen, die in einer frisch auf den Säuregrad  $x = 1.167$  ( $= 7\text{H}^+$  pro  $6\text{WO}_4^{2-}$ ) angesäuerten Monowolframatlösung vorliegen. Tab. 2 zeigt die charakteristischen Unterscheidungsreaktionen \*) zwischen einer Parawolframat A- und einer Parawolframat Z-Lösung (frisch hergestellte Lösung eines aus Wasser kristallisierten Parawolframat).

\*) Die Reaktionen 1) bis 3) werden auch von Lösungen gegeben, die bereits mehrere Stunden gealtert sind. Reaktion 4) erfolgt nur mit frisch angesäuerten Lösungen. Deshalb nimmt man an, daß auf dem Wege der Umwandlung von Parawolframat A in Parawolframat Z noch ein weiteres Zwischenprodukt, das Parawolframat B, auftritt.

Tab. 2. Reaktionen wäßriger Parawolframatlösungen

	Parawolframat A	Parawolframat Z
1)	wäßr. Lösg. schwach sauer	wäßr. Lösg. schwach alkalisch
2)	nicht fällbar durch $\text{Sr}^{2+}$ und $\text{Cs}^+$	fällbar durch $\text{Sr}^{2+11)}$ und $\text{Cs}^{+12})$
3)	Komplexbildung <sup>13)</sup> mit zweiwertigen Ionen, z. B. $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ und $\text{Co}^{2+}$ , im Molverhältnis 1 $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ : 6 $\text{WO}_3$ , nachweisbar durch konduktometrische Titration.	keine Komplexbildung
4)	heftige Reaktion mit $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>14)</sup> , Lösung wird stark sauer	keine Reaktion mit $\text{H}_2\text{O}_2$ , pH bleibt konstant

In wäßriger Lösung stellt sich nach ca. 1 Monat ein Gleichgewicht zwischen dem Parawolframat Z und dem Parawolframat A bzw. B ein, das etwa bei 55% Parawolframat Z und 45% Parawolframat A bzw. B liegt<sup>11,15)</sup>. Wie zahlreiche physikalische Messungen ergeben haben, unterscheiden sich die Parawolframat-Ionen A und Z in ihrem Kondensationsgrad. Das Parawolframat-Ion Z ist zwölffach<sup>16,17)</sup>, das Parawolframat-Ion A dagegen nur sechsfach<sup>18-21)</sup> aggregiert. Die durch Esterhydrolyse gewonnenen Salze sind demnach folgendermaßen zu formulieren:



Das Parawolframat-Ion A muß mindestens *ein* Wasserstoffatom in Form einer OH-Gruppe gebunden enthalten. Ob es noch weiteres Strukturwasser \*) (aq) enthält, konnte bis jetzt nicht geklärt werden.

#### ZUM STRUKTURWASSERGEHALT DES PARAWOLFRAMAT-IONS A

Alle bisher durch Esterhydrolyse unter den angegebenen Bedingungen dargestellten Salze waren erfahrungsgemäß und aus verständlichen Gründen<sup>22)</sup> kristallwasserfrei. Im Gegensatz dazu enthalten aus Wasser kristallisierte polysaure Salze fast stets große Mengen Kristallwasser. Die im organischen Lösungsmittel gefällten Salze sind deshalb für eine Strukturwasserbestimmung besonders geeignet, zumal diese Bestimmung oftmals mit ihrer Darstellung gekoppelt werden kann. Sofern bei der Ausfällung bei Ester- und Baseüberschuß sämtliches vorhandenes Wasser zur Salzbildung verbraucht wird, was immer dann der Fall ist, wenn das entstehende Salz im verwendeten orga-

\*) Oft auch als „Konstitutionswasser“ bezeichnet.

11) R. Kubens, Dissertat. Humboldt-Universität Berlin 1952.

12) V. I. Spitzyn und E. A. Torchennkova, Zhur. Neorg. Khim. 1, 1794 (1956), C. A. 51, 2445c (1957).

13) P. Scharner, Dissertat. Freie Universität Berlin 1965.

14) K. F. Jahr und E. Lother, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1127 (1938); G. Ewald, Diplomarb. Humboldt-Universität Berlin 1951.

15) P. Souchay, Ann. Chimie 18, 61 (1943); 18, 169 (1943).

16) H. Ressel, Dissertat. Technische Universität Berlin 1961.

17) O. Glemser und W. Holznagel, Angew. Chem. 72, 918 (1960).

18) G. Jander, D. Mojert und T. Aden, Z. anorg. allg. Chem. 180, 129 (1929).

19) J. S. Anderson und K. Saddington, J. chem. Soc. [London] 1949, 381.

20) Y. Sasaki, Acta chem. scand. 15, 175 (1961).

21) G. Schwarzenbach, G. Geier und J. Littler, Helv. chim. Acta 45, 2601 (1962).

22) K. F. Jahr und J. Fuchs, Chem. Ber. 96, 2457 (1963).

nischen Lösungsmittel unlöslich ist, und wenn keine Nebenreaktionen eintreten, kann der Wassergehalt des Salzes sehr exakt aus dem Wasserverbrauch bei der Hydrolysereaktion bestimmt werden.

Leider ist die Parawolframatbildung mit einer Nebenreaktion gekoppelt, so daß diese Methode keine Anwendung finden konnte. Bei der Hydrolyse des Wolframsäureesters in Gegenwart der Basen Piperidin, Ammoniak und Pyridin entsteht zuerst eine in organischen Solventien lösliche Zwischenverbindung, vermutlich ein saurer Polywolframsäureester oder dessen Salz (Halbestersalz). Erst bei ganz geringem Wasserüberschuß werden die restlichen Alkoxygruppen vollständig verseift, und das Salz fällt aus. Deshalb ist eine Bestimmung des Wassergehalts nur durch eine analytische Bestimmung sämtlicher Bestandteile und durch Differenzbildung zu 100% möglich.

Jedes Parawolframat läßt sich prinzipiell folgendermaßen formulieren:



Tab. 3 zeigt den Gehalt der drei Parawolframate an basischem Oxid und saurem Oxid und deren Summe.

Tab. 3. Zusammensetzung der durch Esterhydrolyse dargestellten Parawolframate

	%( $\text{BH}$ ) <sub>2</sub> O	% $\text{WO}_3$	% $\Sigma$ Oxide
Piperidiniumparawolframat A	25.18	74.03	99.21
Ammoniumparawolframat A	~ 7.9	~ 84.4	~ 92.3
Pyridiniumparawolframat A	23.80	75.54	99.34

Beim Ammoniumsalz beträgt die Summe der Oxide nur 92%. Die Werte schwanken etwas bei den einzelnen Proben, konstant ist im Rahmen der Analysengenauigkeit nur das Verhältnis  $(\text{NH}_4)_2\text{O} : \text{WO}_3 = 1 : 2.4$ . Das Salz enthält noch größere Mengen an Kristallalkohol, der sich auch auf chemischem Wege leicht nachweisen läßt.

Bei den beiden anderen Salzen liegt die Summe der Oxide über 99%. Die Salze können nur noch geringe Mengen Wasser enthalten. Besonders zuverlässige Analysenwerte erhält man vom Piperidiniumsalz, das ja im Gegensatz zum Pyridiniumsalz kristallin ist und daher nicht so stark zur Adsorption neigt. Das Salz enthält Kohlenstoff und Stickstoff genau im Verhältnis 5 : 1. Daraus geht hervor, daß es kein organisches Lösungsmittel gebunden oder adsorbiert enthält. Tab. 4 zeigt eine Gegenüberstellung der Analysenwerte (Mittelwerte) des Piperidiniumsalzes mit den berechneten Werten von möglichen Pentapiperidinium-hexawolframaten mit verschiedenem Strukturwassergehalt.

Tab. 4. Analysenwerte für das Piperidiniumparawolframat und berechnete Werte denkbarer Pentapiperidinium-hexawolframate

	%C	%H	%N	% $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH})_2\text{O}$	% $\text{WO}_3$
$(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH})_5\text{HW}_6\text{O}_{21}$ (1870.9)	Ber. 16.04	3.26	3.74	25.1	74.4
$(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH})_5\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{22}$ (1888.9)	15.88	3.33	3.70	24.9	73.7
$(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH})_5\text{H}_5\text{W}_6\text{O}_{23}$ (1906.9)	15.72	3.40	3.67	24.6	73.0
$(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH})_5\text{H}_7\text{W}_6\text{O}_{24}$ (1924.9)	15.60	3.49	3.64	24.5	72.4
Gef. 16.06	3.30	3.73	25.18	74.03	

Dieser Vergleich zeigt, daß die Zusammensetzung des Salzes nur durch die beiden ersten Formeln, nämlich



wiedergegeben werden kann. Eine exakte Entscheidung, welche der beiden Formeln richtig ist, ist leider nicht möglich, da der prozentuale Gehalt an W, C und N bei den beiden Verbindungen zu wenig differiert. Es läßt sich aber mit Sicherheit sagen, daß das Salz nicht mehr Strukturwasser besitzt als die genannten Verbindungen. Die berechneten Werte für die Verbindungen  $(C_5H_{11}NH)_5H_5W_6O_{23}$  und  $(C_5H_{11}NH)_5H_7W_6O_{24}$  liegen außerhalb der analytischen Fehlergrenze.

Das gleiche Resultat ergibt der Vergleich der berechneten und gefundenen Werte für das Pyridiniumsalz. Auch hieraus geht mit Sicherheit hervor, daß das Salz nur einen geringen Strukturwassergehalt haben kann.

Es läßt sich also nicht nur aufgrund der chemischen Reaktionen der Salze, die ja bewiesen haben, daß es sich um Parawolframate A handelt, sondern auch aufgrund ihrer analytisch ermittelten Zusammensetzung beweisen, daß sie nicht die gleiche Struktur haben können wie die aus wäßriger Lösung kristallisierenden Parawolframate; denn diese enthalten das Anion  $H_{10}W_{12}O_{46}^{10-}$ , dem formal ein  $H_5W_6O_{23}^{5-}$  entsprechen würde.

Leider gelang es nicht, durch Umkristallisieren des Piperidiniumsalzes aus Wasser ein Parawolframat Z darzustellen. Nach völligem Eindunsten der wäßrigen Lösung des Piperidiniumsalzes erhält man ein amorphes Pulver, das offenbar uneinheitlich ist. Ein Teil löst sich schnell in Wasser, während ein anderer Teil sich nur langsam löst. Vermutlich stellt das Pulver ein Gemisch von Piperidiniumorthowolframat und Piperidiniummetawolframat dar. Auch Versuche, ein Piperidiniumparawolframat Z in wäßriger Lösung aus Wolframtrioxidhydrat und Piperidin darzustellen, schlugen fehl. Dagegen gelang es, durch Auflösen von frisch gefälltem  $WO_3$ -Hydrat in wäßriger Piperidinlösung ein kristallines Piperidiniummetawolframat darzustellen, das dadurch bemerkenswert ist, daß es offensichtlich kein Kristallwasser enthält. Die analytisch ermittelte Zusammensetzung entspricht der Formel  $(C_5H_{11}NH)_6H_2W_{12}O_{40}$ , wie eine Gegenüberstellung der Analysenwerte mit den berechneten Werten zeigt:

Analysenwerte für das Piperidiniummetawolframat  
 $(C_5H_{11}NH)_6H_2W_{12}O_{40}$  (3365.2)

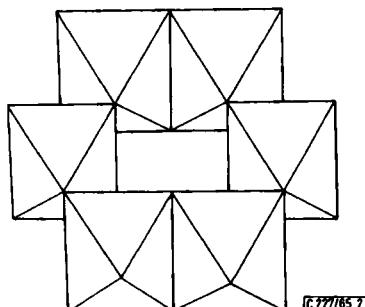
	%C	%H	%N	% $WO_3$
Ber.	10.70	2.22	2.49	82.72
Gef.	10.85	2.29	2.49	82.44

#### ZUR STRUKTUR DES PARAWOLFRAMAT-IONS A

Es ist sehr überraschend, daß das Parawolframat-Ion A strukturwasserärmer ist als das Parawolframat-Ion Z. Frühere Überlegungen (z. B. Anderson<sup>23)</sup>, 1937) hatten zu der Annahme geführt, daß das Parawolframat-Ion A die Zusammensetzung  $H_7W_6O_{24}^{5-}$

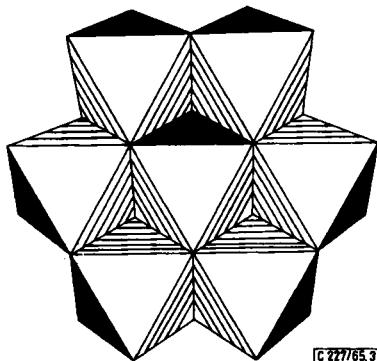
<sup>23)</sup> J. S. Anderson, Nature [London] 140, 850 (1937).

hat und ringförmig aus sechs  $\text{WO}_6$ -Oktaedern aufgebaut ist, die über gemeinsame Kanten miteinander verbunden sind (Abbild. 2).



Abbild. 2. Struktur von Parawolframat-Ion A nach Anderson<sup>23)</sup>

Diese Annahme schien eine glänzende Bestätigung zu finden, als röntgenstrukturanalytisch festgestellt wurde, daß Heteropolyverbindungen existieren, die in ihrem Aufbau der Anderson-Struktur entsprechen. So wurde von Evans<sup>24)</sup> für das Anion des Hexaammonium-hexamolybdato-tellurats,  $(\text{NH}_4)_6\text{TeMo}_6\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , folgende Struktur ermittelt (Abbild. 3; im Zentrum  $\text{TeO}_6$ ):



Abbild. 3. Struktur des Hexamolybdato-tellurat-Ions

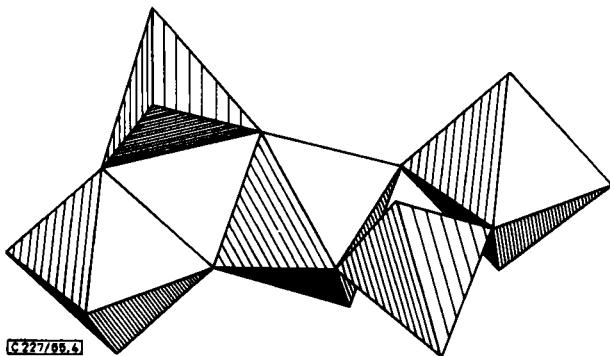
Andere Heteropolyanionen, u. a. auch Heteropolywolframat-Ionen, sind damit isomorph, z. B. das Hexawolframatonickelat-Ion<sup>25)</sup>  $\text{H}_6\text{NiW}_6\text{O}_{24}^{4-}$ .

Die Analyse der durch Esterhydrolyse dargestellten Salze zeigt, daß das Parawolframat-Ion A nicht die Anderson-Struktur besitzen kann. Dennoch ist der Gedanke, daß das Polyanion ringförmig gebaut ist, überzeugend; denn nur so läßt sich seine ausgeprägte Tendenz erklären, in wäßriger Lösung Komplexe mit Kationen im Molverhältnis 1:1 zu bilden. Es ist aber nicht möglich, ein ringförmiges Hexawolframat-Ion aus  $\text{WO}_6$ -Oktaedern zu konstruieren, das nur 21 oder 22 Sauerstoffatome enthält.

<sup>24)</sup> H. T. Evans, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1291 (1948).

<sup>25)</sup> K. Eriks, N. F. Yannoni, U. C. Agarwala, V. E. Simmons und L. C. W. Baker, Acta crystallogr. [Copenhagen] **13**, 1139 (1960).

Man muß deshalb wohl annehmen, daß am Aufbau des Parawolframat-Ions A nicht nur  $\text{WO}_6$ -Oktaeder, sondern auch  $\text{WO}_4$ -Tetraeder beteiligt sind. Daß in einer Verbindung *beide* Bauelemente gemeinsam vorliegen können, wurde von Lindqvist<sup>26)</sup> am Natriumdiwolframat nachgewiesen, das durch Zusammenschmelzen von Wolframsäure mit Natriumcarbonat erhalten werden kann.  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  besteht aus Zickzack-Ketten von  $\text{WO}_6$ -Oktaedern, von denen je zwei mit einem  $\text{WO}_4$ -Tetraeder verbunden sind (Abbild. 4).



Abbild. 4. Anionenstruktur im Natriumdiwolframat

Auch das kürzlich von Hüllen<sup>27)</sup> aufgeklärte wasserhaltige Lithiumwolframat  $\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot 4/7\text{H}_2\text{O}$  enthält in der Elementarzelle neben einer aus  $\text{WO}_6$ -Oktaedern aufgebauten  $\text{W}_4\text{O}_{16}$ -Gruppe einzelne  $\text{WO}_4$ -Tetraeder, die allerdings mit den Oktaedern nicht direkt verbunden sind.

Die Beteiligung verschiedener Bauelemente am Aufbau des Polyanions müßte eine starke Asymmetrie zur Folge haben. Im Einklang mit dieser Annahme steht die Beobachtung, daß das IR-Spektrum des Piperidiniumparawolframat A im Bereich der  $\text{WO}$ -Banden ein besonders breites Absorptionsgebiet zeigt. In Tab. 5 sind die IR-Absorptionsbanden einiger Wolframate und Polywolframate in diesem Bereich aufgeführt:

Tab. 5. IR-Absorptionsbanden von Wolframaten und Polywolframaten ( $\text{cm}^{-1}$ )

	Lithiumwolframat wasserfrei	Piperidinium- parawolframat A	Natrium- parawolframat Z	Piperidinium- metawolframat
		635		
	705		725	763
		815	820	
850	835	865	875	875
	865	890		
	905		935	938
			945	
		985		

26) I. Lindqvist, Acta chem. scand. 4, 1066 (1950).

27) A. Hüllen, Naturwissenschaften 51, 508 (1964); Angew. Chem. 76, 588 (1964).

Endgültige Aussagen zur Struktur des Parawolframat-Ions A können selbstverständlich erst nach Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse gemacht werden. Die Röntgenstrukturuntersuchung des Piperidiniumsalzes wurde jetzt von *Hüllen* und *Henning* in Angriff genommen.

Die Durchführung der Untersuchungen ist durch die Gewährung von Mitteln der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* wesentlich gefördert worden. Die Verfasser danken dafür sehr herzlich.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Hydrolyseversuche wurden in der gleichen Apparatur ausgeführt, die schon zur Untersuchung der Hydrolyse von Orthovanadinsäure-tert.-butylester in Gegenwart von Basen<sup>1)</sup> benutzt und ausführlich beschrieben worden ist.

*Verwendete Lösungen:* Die zur Salzbildung verwendeten Basen wurden jeweils zu Lösungen von 10 bzw. 30 g *Wolfram(VI)-säure-tetraäthylester* in 500 ccm absol. Äthanol gegeben. *Ammoniak* wurde bis zur Sättigung eingeleitet, von *Piperidin*, *Pyridin* und *Harnstoff* wurde jeweils soviel hinzugefügt, daß das Verhältnis Ester : Base in der Lösung 1 : 2.5 betrug.

Bei jedem Ansatz wurden 40 ccm der Ausgangslösung mit wasserhaltigem Äthanol hydrolysiert. Der Wassergehalt des Äthanols wurde innerhalb der Grenzen 0.25 bis 2.5% variiert.

Da *Guanidin* nicht völlig wasserfrei darstellbar ist, mußte bei der Fällung des Guanidiniumsalzes die Reihenfolge der Zugabe geändert werden. Hier wurden zu jeweils 40 ccm der reinen 0.05 m Esterlösung 10 ccm einer Lösung von 6 g Guanidin in 100 ccm Äthanol gegeben.

Es wurde eine Reihe von analogen Hydrolyseversuchen mit Lösungen des *Wolfram(VI)-säure-tetramethylesters* anstelle des Äthylesters durchgeführt. Wesentliche Unterschiede wurden dabei nicht beobachtet.

#### Analysenergebnisse der verschiedenen Hydrolyseprodukte

##### Guanidiniummonowolframat

%(CH <sub>5</sub> N <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> O	%WO <sub>3</sub>	%(CH <sub>5</sub> N <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> O	%WO <sub>3</sub>
37.04	61.43	37.34	61.48
37.19	61.37	37.28	61.32
37.32	61.30	37.21	61.16

##### Piperidiniumparawolframat

%C	%H	%N	%(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NH) <sub>2</sub> O	%WO <sub>3</sub>
16.06	3.30	3.73	25.18	74.03
15.98	3.47	3.73	—	74.36
			24.89	73.80
			24.77	74.01

##### Ammoniumparawolframat

##### Pyridiniumparawolframat

%(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	%WO <sub>3</sub>	%(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NH) <sub>2</sub> O	%WO <sub>3</sub>
8.03	86.02	24.00	75.3
8.12	85.40	23.7	75.3
7.85	84.20	23.4	75.3
7.96	84.62	24.4	75.8
8.15	85.00		

*Piperidinaddukt des Wolfram(VI)-säure-dimethylesters*

	%C	%H	%N	%WO <sub>3</sub>
Ber.	23.2	4.68	3.86	63.8
Gef.	23.61	4.53	3.82	63.8
	23.63	4.61	3.79	63.7

*Wolframbestimmung:* Die Proben wurden 30 Min. bei 900° geglüht und als WO<sub>3</sub> ausgewogen. Da WO<sub>3</sub> mit Wasserdampf etwas flüchtig ist, wurden Kontrollbestimmungen nach *Berzelius* durchgeführt: Fällung als Hg<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, Trocknen des Niederschlags und Verglühen zu WO<sub>3</sub>.

Die Basen wurden nach dem Kjeldahl-Verfahren bestimmt. Ammoniak, Piperidin und Pyridin wurden direkt, Guanidin und Harnstoff nach Aufschluß mit Selenreaktionsgemisch übergetrieben. Bei der Pyridinbestimmung wurde die vorgelegte Schwefelsäure konduktometrisch zurücktitriert.

Die C-, H- und N-Bestimmungen wurden im Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin durchgeführt. Frau Dr. U. Faass danken wir bestens für ihre Hilfe.

[227/65]