kristalle von $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ konnten durch Einengen einer gesättigten Strontiumhydroxid-Lösung bei etwa 100°C erhalten werden³. Drehkristallaufnahmen sowie Weissenberg-Aufnahmen von $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Kristallen ergaben eine rhombische Elementarzelle mit $a = 6,18 \text{ \AA}$, $b = 6,70 \text{ \AA}$ und $c = 3,65 \text{ \AA}$. Mit $Z = 2$ berechnet sich die Dichte des $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu $3,07 \text{ g/ml}$; pyknometrisch (²⁵d) wurden $3,02 \text{ g/ml}$ erhalten.

Das IR-Spektrum der Strontiumhydroxide (KBr-Preßlinge) zeigte weitgehende Übereinstimmung mit den IR-Daten von DUPUIS⁴. Die Absorptionsbanden des

⁴ TH. DUPUIS, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **257**, 405 [1963].

Untersuchungen über ψ -Metawolframat

O. GLEMSEK und W. HÖLTJE

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen
(Z. Naturforsch. **20 b**, 492–493 [1965]; eingegangen am 12. März 1965)

Die Umsetzung von $\text{H}^\oplus$ -Ionen mit wäßrigen Lösungen von Alkaliwolframat, die bekanntermaßen eine Aggregation der Anionen $\text{WO}_4^{2\ominus}$ zu Isopolywolframat-Ionen auslöst, zeigt zwei auffällige Stufen: Bei einem Konzentrationsverhältnis $[\text{H}^\oplus]:[\text{WO}_4^{2\ominus}] = \frac{7}{6} = 1,167$ ist das stöchiometrische Verhältnis für die Bildung von Parawolframaten erreicht, ein Verhältnis von $[\text{H}^\oplus]:[\text{WO}_4^{2\ominus}] = 1,50$ führt quantitativ zum Endprodukt Metawolframat. Zunächst jedoch bildet sich im letzten Falle, wie SOUCHAY¹ durch polarographische Untersuchungen zeigen konnte, das sog. Pseudo- ψ -Metawolframat-Ion, das sich erst langsam in das eigentliche dodekamere Meta-Ion umwandelt. Diesen Prozeß konnten wir an Hand von UV-Absorptions-Messungen verfolgen und bestätigen. Mit Hilfe der Salzkryoskopie (Glaubersalzschmelze) ermittelte SOUCHAY für das ψ -Meta-Ion den Aggregationsgrad 6 und bezeichnete es auf Grund der Brutto-Bildungsgleichung

als $[\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21}]^{3\ominus}$, eine Formulierung, der sich später JANDER und KRÜERKE² und SZARVAS und KUKRI³ anschlossen. Da inzwischen jedoch starke Zweifel an der Zuverlässigkeit der Salzkryoskopie als Methode zur Molmassen-Bestimmung von komplexen Ionen aufgetaucht sind⁴, wurden von uns Ultrazentrifugen-Versuche zur Ermittlung der Größe des ψ -Meta-Ions durchgeführt. Wir wählten dabei den Weg über das ebenfalls von SOUCHAY¹ dargestellte feste Kalium- ψ -Metawolframat, dessen Analyse dasselbe charakteristische Verhältnis von $\text{K}_2\text{O} : \text{WO}_3 = 1 : 4$ ergab, wie es das entsprechende Metawolframat aufweist⁵, und das demgemäß vom Autor als $\text{K}_3[\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21}] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ beschrieben wurde.

¹ P. SOUCHAY, Ann. Chim. **18**, 61, 169 [1943].

² G. JANDER u. U. KRÜERKE, Z. anorg. allg. Chem. **265**, 244 [1951].

³ P. SZARVAS u. E. C. KUKRI, Z. anorg. allg. Chem. **305**, 55 [1960].

$\text{Sr}(\text{OH})_2$ lagen bei 595 (m), 900 (s), 3500 (s) und 3600 (s) cm^{-1} , die des $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei 595 (m), 1030 (s), 1700 (m), 2800 (s), 3500 (m) und 3600 (m) cm^{-1} ; bei dem durch Entwässern des Oktahydrates erhaltenen $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ handelt es sich also offensichtlich um das in der zitierten Arbeit⁴ mit A bezeichnete Produkt.

Herrn Prof. Dr. F. FEHÉR bin ich für sehr wertvolle Diskussionen sowie für die Überlassung von Institutsmitteln zu großem Dank verpflichtet. Herrn Dipl.-Chem. F. LEMMER danke ich für seine Hilfe bei der Durchführung der Einkristallaufnahmen.

Kalium- ψ -Metawolframat wurde entsprechend dem SOUCHAYSchen Verfahren folgendermaßen gewonnen: Zu einer Lösung von $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ p. a. (Merck) und ungefähr der gleichen Gewichtsmenge bidest. Wasser wurde unter Rühren mit Hilfe eines Magnetrührers aus einer Bürette tropfenweise 35–40-proz. Schwefelsäure zugefügt. Die Säure bewirkt die Fällung eines weißgelblichen, voluminösen Wolframtrioxid-Gels, das sich beim Rühren leicht wieder auflöst. Die Säurezugabe wurde fortgesetzt, bis kein Gel-Niederschlag mehr entstand (p_{H} 3–4). Nachdem das intermediär entstandene schwerlösliche Kaliumparawolframat durch Membranfiltration abgetrennt worden war, wurde die filtrierte Lösung mit einem Überschuß gesättigter KCl-Lösung versetzt. Der ausfallende weiße, pulverartige Niederschlag blieb einige Stdn. mit der Mutterlauge in Berührung, wurde dann abfiltriert, mit bidest. Wasser gewaschen und auf der Glasfritte im Luftstrom der Wasserstrahlpumpe getrocknet (eine scharfe Trocknung im Exsikkator verursacht bei Verbindungen dieser Art oft strukturelle Veränderungen der Substanz). Die Analyse des Präparates ergab die Werte

K_2O : 8,51% (ber. für $1,5 \text{H}_2\text{O} \cdot 6 \text{WO}_3 \cdot 7,5 \text{H}_2\text{O}$ oder ein ganzzahliges Vielfaches davon: 8,47%),
 WO_3 : 83,19% (ber. 83,43%),
 H_2O : 8,30% (ber. 8,10%),

und sicherte damit hinsichtlich der Zusammensetzung die Übereinstimmung unseres Produkts mit dem SOUCHAYSchen ψ -Metawolframat.

IR-Spektroskopische und ^1H -Breitlinien-NMR-Untersuchungen⁶ zeigten, daß im Kristallgitter dieses Poly-anions neben H_2O -Molekülen OH-Gruppen vorliegen. Weitere Strukturdaten fehlen, da die Substanz röntgenamorph auftritt.

Kalium- ψ -Metawolframat löst sich in Wasser relativ schwer und erst nach längerem Schütteln. Das UV-Absorptionsspektrum einer frisch angesetzten Lösung, das für einige Stdn. unverändert bleibt, weist eine charakteristische flache Schulter bei etwa $275 \text{ m}\mu$ auf.

⁴ R. S. TOBIAS, J. inorg. nuclear Chem. **19**, 348 [1961].

⁵ Diese Tatsache veranlaßte die Benennung „Pseudo(ψ)-Metawolframat“.

⁶ E. SCHWARZMANN, Naturwissenschaften **50**, 519 [1963].

Erste Molmasse-Bestimmungen an derartigen Lösungen wurden mit Hilfe der analytischen Ultrazentrifuge⁷ nach dem ARCHIBALD-Verfahren (Modifikation nach TRAUTMANN)⁸ durchgeführt. Zur Kontrolle wurde unter den gleichen Bedingungen eine Lösung des gut bekannten Kaliumsilio-12-wolframat $K_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot aq$ ^{9, 10} untersucht.

Die Konzentrationen wurden von $0,3 - 1,0 \cdot 10^{-2}$ g/ml variiert, die Meßtemperatur war $20,0^\circ C$. Als Lösungsmittel diente jeweils eine 0,2-m. KCl-Lösung, um Störungen durch spezifische Ladungseffekte auszuschließen.

Konzentrations-Abweichungen von der Einwaage durch nicht vollständiges Lösen der Substanz konnten durch Brechungsindex-Differenz-Messungen korrigiert werden. dn/dc wurde durch Referenzläufe bei niedrigen Umdrehungsgeschwindigkeiten mit einer Überschichtungszelle bestimmt und erwies sich für die jeweilige Substanz als praktisch konstant. Ebenso liegt die Konzentrations-Abhängigkeit der ermittelten apparenten Mol.-Gew. innerhalb der Fehlergrenzen der Meßgenauigkeit.

Bei partiellen spezifischen Volumina von $V_2 = 0,14 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ und $0,15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ergeben sich die Molmassen-Werte $M = 3280 \pm 10\%$ (theor. 2874) für das Silicowolframat-Anion und $M = 6450 \pm 10\%$ (ber. für $[W_{24}O_{72}(OH)_{12}]^{12-} = 4 \cdot [H_3W_6O_{21}]^{3-} : 5770$) für das ψ -Metawolframat-Anion. Auf Grund der Ergebnisse hat das ψ -Metawolframat mit Sicherheit etwa die doppelte Molmasse des Silicowolframat.

Die gemessenen Werte weichen in beiden Fällen in gleicher Richtung und um etwa den gleichen Betrag von den theoretisch erwarteten ab (Silicowolframat +14%; ψ -Metawolframat: +12%); in Anbetracht der mehrfach erprobten Verlässlichkeit des Standards Silicowolframat¹⁰ scheint diese Differenz im Meßverfahren begründet zu sein.

Unter der plausiblen Voraussetzung annähernder Molekulareinheitlichkeit¹¹ ist demnach das ψ -Metawolframat in Lösung ein 24-Wolframat. Damit ist zum ersten Male der hohe Aggregationsgrad 24 bei den Isopolywolframaten nachgewiesen worden.

Wir danken Herrn Dr. G. TRÄXLER und der Fa. Beckman Instruments GmbH, München, für ihre Hilfe bei den Ultrazentrifugen-Messungen.

⁷ Spinco Modell E mit Schlierenoptik; Rotor An-D; 4° , 12-mm-Zelle.

⁸ H. G. ELIAS, Angew. Chem. **73**, 209 [1961]; H. G. ELIAS, Ultrazentrifugen-Methoden, Beckman Instruments, München 1961.

⁹ M. C. BAKER, P. A. LYONS u. S. J. SINGER, J. Amer. chem. Soc. **77**, 2011 [1955].

¹⁰ J. S. JOHNSON, K. A. KRAUS u. G. SCATCHARD, J. phys. Chem. **64**, 1867 [1960].

¹¹ Das Vorliegen einer Mischung aus einem niederen und einem noch höheren Polymeren besitzt eine geringe Wahrscheinlichkeit.

Zur Kenntnis der Thiotrithiazyl-Verbindungen IV¹

MARGOT BECKE-GOEHRING und GERHARD MAGIN
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg
(Z. Naturforsch. **20 b**, 493—494 [1965]; eingegangen am 19. März 1965)

Wie schon lange vermutet² und jetzt durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen³, stellt das den Thiotrithiazyl-Verbindungen, S_4N_3X ($X =$ anionischer Rest), zugrunde liegende Kation $[S_4N_3]^+$ ein ebenes 7-gliedriges Ringsystem dar.

$[S_4N_3]^+$ läßt sich in das 8-gliedrige System des S_4N_4 überführen. Dies gelingt sowohl bei der vorsichtigen Hydrolyse über intermediär gebildetes Hydroxid, S_4N_3OH ⁴, wie auch bei der Umsetzung mit NH_3 über primär gebildetes Amid, $S_4N_3NH_2$ ¹. Diese Umsetzungen stellen aber nicht glatte Ringerweiterungs-Reak-

tionen dar; ein Teil des Thiotrithiazyl-Schwefels wird bei diesen Umsetzungen zu Schwefel niedriger Oxydationsstufe reduziert.

Wir versuchten, das 7-gliedrige Ringsystem des Thiotrithiazyl-Kations durch eine glatte Ringerweiterungs-Reaktion in das 8-gliedrige Käfigsystem des S_4N_4 ⁵ überzuführen. Hierzu erwies sich die Reaktion mit Aluminiumazid als besonders geeignet. Wir verwendeten zu der Reaktion S_4N_3Cl und eine Lösung von $Al[N_3]_3$ ⁶ in Tetrahydrofuran. Es mußte überschüssiges Azid eingesetzt werden. Sofort beim Eintragen des S_4N_3Cl in die Lösung von Aluminiumazid setzte eine Stickstoffentwicklung ein, die durch halbstündiges Erwärmen des Reaktionsgemisches auf $40 - 50^\circ$ noch vervollkommen wurde. Es konnte dann vom nicht umgesetzten S_4N_3Cl abfiltriert und die Tetrahydrofuranlösung bis zur Trockne eingedampft werden. Mit

¹ III. Mitt.: M. BECKE-GOEHRING u. H. P. LATSCHA, Z. anorg. allg. Chem. **333**, 181 [1964].

² M. GOEHRING u. D. SCHUSTER, Z. anorg. allg. Chem. **271**, 281 [1953].

³ J. WEISS, Angew. Chem. **74**, 216 [1962]; Z. anorg. allg. Chem. **333**, 314 [1964].

⁴ A. MEUWSEN u. O. JAKOB, Z. anorg. allg. Chem. **263**, 200 [1950].

⁵ Zur Konstitution von S_4N_4 vgl. M. BECKE-GOEHRING, Progr. inorg. Chem. Vol. I, 207 [1959]; B. D. SHARMA u. J. DONOHUE, Acta crystallogr. **16**, 891 [1963].

⁶ E. WIBERG u. H. MICHAUD, Z. Naturforsch. **9 b**, 495 [1954]. Das Reagenz muß frisch bereitet sein.