Über Isopolywolframatfeststoffe und deren Beziehung zu Isopolywolframationen in wäßriger Lösung*

Concerning Solid Isopolytungstates and their Relation to Isopolytungstate Ions in Aqueous Solution*

VASILE CORDIS**, KARL-HEINZ TYTKO und OSKAR GLEMSEK

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. **30b**, 834–841 [1975]; eingegangen am 25. März/30. Juni 1975)

Isopolyanions, Isopolytungstates, Fingerprint Raman Spectroscopy, Reaction Mechanisms

A classification and characterization of the solid isopolytungstates obtainable from acidified aqueous solutions is given and the relation of the solid isopolytungstates to the isopolytungstate ions in the corresponding solutions is studied. As distinguished from the molybdate system all the polytungstate ions forming a solid exist in solution as well. The reasons for the non-occurrence of insoluble solids of species absent from solution are discussed. For setting up a reaction scheme on the polytungstates only very few of the large number of papers on this subject give evidentiary informations.

Einleitung

Wir haben kürzlich dargelegt¹, welche Informationen die verschiedenen auf dem Gebiet der Isopoly-metallate eingesetzten Untersuchungsmethoden über die Polymetallationen selbst und über ihre Bildungs- und Weiterreaktionen zu liefern vermögen. Danach ist (gegenwärtig) eine befriedigende Klärung der in den Metallatlösungen ablaufenden Reaktionen und auftretenden Spezies durch Untersuchungen an Lösungen allein nicht möglich. Nur Röntgenstrukturuntersuchungen an Feststoffen vermögen mit der erforderlichen Sicherheit die stöchiometrischen Koeffizienten der Brutto-Bildungsgleichungen und damit die Formeln der Polymetallationen zu liefern. Um diese Informationen auf die in der Lösung auftretenden Reaktionen und Spezies übertragen zu können, erwies sich der Vergleich der

von Feststoff und Lösung aufgenommenen Raman-spektren nach dem Fingerabdruckprinzip als ausgezeichnete Methode.

Die vorliegende Arbeit dient wie die vorausgegangene über Isopolymolybdate¹ dem Zweck, das experimentelle Vergleichsmaterial zu theoretischen Untersuchungen über die beim Ansäuern von wäßrigen Metallatlösungen ablaufenden Reaktionen und auftretenden Strukturen von Polymetallationen bereitzustellen. Sie befaßt sich im wesentlichen mit ramanspektroskopischen Untersuchungen an Isopolywolframat nach der Fingerabdruckmethode. Über die Auswertung von Lösungsspektren (hauptsächlich nach der Methode der Intensitätsdifferenzen-Diagramme)² wird in einer folgenden Arbeit berichtet.

Isopolywolframate als Feststoffe³

Wegen der Zielsetzung der Arbeit beschränken wir uns auf die aus angesäuerten wäßrigen Wolframatlösungen darstellbaren Polywolframate. Andere, neuere Darstellungsmethoden sind: die kontrollierte Hydrolyse von Wolframsäureestern^{4–7}, die Umsetzung von WO_3 oder $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit organischen Basen^{8,9}, der Austausch zwischen organischen und anorganischen Kationen^{10,9}.

* Auszugsweise vorgetragen auf der XV. International Conference on Coordination Chemistry, Moskau 1973.

** Stipendiat der Alexander von Humboldt-Stiftung. Jetzige Anschrift: Institutul de Chimie, Str. Donath 65–103, Cluj, Rumänien.

Sonderdruckanforderungen an Dr. K. H. TYTKO, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, D-3400 Göttingen, Tammannstraße 4, BRD.

Für das Wolframatssystem beschreibt die ältere Literatur¹¹ eine Vielzahl von aus wäßriger Lösung dargestellten festen Isopolywolframat. Viele dieser vorgeschlagenen Spezies sind wie bei den Isopoly-molybdaten unzureichend charakterisiert.

Da durch eine große Zahl von Arbeiten bekannt ist, daß – im Unterschied zum Molybdatssystem – in angesäuerten Wolframatlösungen neben schnellen auch langsame bis sehr langsame Reaktionen ablaufen¹², haben wir bei unseren Versuchen die Darstellungsbedingungen etwa in folgender Weise variiert. Die frisch auf verschiedene Z -Werte angesäuerten Lösungen wurden möglichst schnell durch Variation der Konzentration, durch Kühlung oder durch Zugabe eines geeigneten, mit dem Polywolframat ein schwerlösliches Salz bildenden Kations zur Kristallisation gebracht. Um sich schnell bildende, in Lösung aber nur bei höherer Temperatur existierende Spezies zu erfassen, wurden für kurze Zeit erhitzte und dann abgeschreckte Lösungen in gleicher Weise behandelt. Sodann wurden auch durch mehr oder weniger langes Stehen bei Raumtemperatur oder durch längeres Erhitzen gealterte Lösungen durch Eindunsten oder durch Zugabe eines geeigneten, mit dem Polymetallation ein schwerlösliches Salz bildenden Kations zur Kristallisation gebracht. Die erhaltenen Produkte haben wir an Hand der Ramanspektren, die systematisch von jeder Fällung aufgenommen wurden, auf ihre Einheitlichkeit untersucht. Durch chemische Analysen, IR-Spektren, Thermogravimetrie, wurden die Präparate weiter charakterisiert, um sie mit den in der Literatur beschriebenen zu vergleichen. Bezüglich der eingesetzten Kationen wurde nicht systematisch verfahren. Die Wolframat-Einsatzkonzentrationen lagen zwischen etwa 0,2 und 2 mol l⁻¹. Im folgenden sind die erhaltenen Produkte nach steigendem Z^+ -Wert geordnet.

Monowolframate $A_2WO_4 \cdot xH_2O$ ($Z^+ = 0/1 = 0$)
[(1:1)-Wolframate]

Diese kristallisieren aus Lösungen mit $pH \gtrsim 9$, wo Z praktisch 0 ist, und enthalten das diskrete tetraedrische^{13,14} WO_4^{2-} -Ion. Das Lithiumsalz kristallisiert ohne H_2O ¹⁵, das Natriumsalz mit 2 H_2O ¹¹. Das Ammoniumsalz ist im Gegensatz zum Ammoniummolybdat nicht darstellbar¹¹. Dies beruht offenbar darauf, daß der Existenzbereich des WO_4^{2-} -Ions in der Lösung fast 2 pH-Einheiten höher liegt als der des MoO_4^{2-} -Ions und dementsprechend der NH_3 -Zersetzungsdruck noch sehr viel größer ist als der des Ammoniummonomolybdates. Die Raman-

spektren des Lithium- und des Natriumsalzes sind in Abb. 1a aufgeführt.

Hexawolframate $A_3[HW_6O_{20}(OH)_2] \cdot xH_2O$
($Z^+ = 7/6 = 1,17$) [(5:12)-Wolframate,
Parawolframate A]

In frisch angesäuerten Wolframatlösungen mit $Z \approx 1,17$ (pH etwa 6–7, je nach der Wolframatkonzentration) liegt nach Intensitätsdifferenzen-Diagrammen von Ramanspektren eine (spektroskopisch) einheitliche Polywolframatspezies vor², die auf Grund von Knicken („breaks“) in Konzentrationsproportionalen Titrationskurven, Molmassebestimmungen mit der Ultrazentrifuge und der mathematischen Analyse von potentiometrischen Titrationskurven (Referenzen in¹²) als 7,6-Ion angesprochen und üblicherweise als „ $HW_6O_{21}^{5-}$ “ (r ist unbekannt!) formuliert wird. Salze dieses Ions, das auch als Parawolframat-A-Ion bezeichnet wird, konnten unter den Bedingungen, die sonst die Isolierung von Polymetallaten aus wäßriger Lösung erlauben, nicht erhalten werden. Offenbar ist ihre Löslichkeit extrem groß. Feststoffe können jedoch auf folgenden Wegen aus den in Frage stehenden Lösungen isoliert werden:

- Durch Eingießen in flüssige Luft wird die Lösung verfestigt und aus der festen Masse bei tiefer Temperatur unter Hochvakuum das Wasser heraussublimiert. Das Produkt enthält quantitativ das Salz der zum Ansäuern verwendeten Mineralsäure (Produkt II).
- Durch Zusatz von Aceton wird ein mit dem Salz der zum Ansäuern verwendeten Mineralsäure verunreinigtes Salz abgeschieden, das nach der Analyse einen Z^+ -Wert von $\approx 1,17$ besitzt¹⁶ (Produkt I).
- Auf Zusatz von Tetrabutylammoniumchlorid entsteht ein Niederschlag, der nach der Analyse einen Z^+ -Wert von $\approx 1,17$ besitzt.

Ihre Ramanspektren sind in Abb. 1b aufgeführt.

Durch kontrollierte Hydrolyse des Wolframsäure-tetraäthylesters in Äthanol bei Gegenwart von Ammoniak, Piperidin oder Pyridin dargestellte kristalline Polywolframate zeigen nach Auflösen in Wasser das gleiche Verhalten wie die (frisch) auf $Z \approx 1,17$ angesäuerte Lösung und werden daher als Salze des Parawolframat-A-Ions angesehen⁵. Nach der Analyse dieser Produkte ist r auf 2 oder 3 einzuschränken, womit das Parawolframat-A-Ion als $H_3W_6O_{22}^{5-}$ oder $HW_6O_{21}^{5-}$ zu formulieren wäre. Auf Grund theoretischer Untersuchungen zu den Bildungsmechanismen und Strukturen der Polymetallationen wurde die Formel $[HW_6O_{20}(OH)_2]^{5-17}$ abgeleitet¹⁸.

Dodekawolframate $A_{10}[H_2W_{12}O_{42}] \cdot xH_2O$
($Z^+ = 14/12 = 1,17$)
[(5:12)-Wolframate, Parawolframate B¹⁹]

Aus bei Raumtemperatur einige Tage gealterten Wolframatlösungen mit $Z \approx 1,17$ kristallisieren Do-

Abb. 1. Ramanspektren der aus angesäuerten wäßrigen Wolframatlösungen darstellbaren Isopolywolframatfeststoffe und der korrespondierenden Lösungen (Lösungen der Feststoffe und Lösungen, aus denen die Feststoffe erhalten wurden).

- a) Monowolframate ($Z^+ = 0$), c) Para-B-Wolframate ($Z^+ = 1,17$), e) Metawolframate ($Z^+ = 1,50$),
 b) Para-A-Wolframate ($Z^+ = 1,17$), d) ψ -Metawolframate ($Z^+ = 1,50$), f) Polywolframate Y ($Z^+ = 1,60$).

dekawolframate mit dem Ion $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$. Das Lithiumsalz kristallisiert mit 32¹¹, das Natriumsalz mit 27^{11,20}, das Kaliumsalz mit 9^{11,21}, das Ammoniumsalz mit 10, 6 und 4 (die letzten beiden nur bei höherer Temperatur)^{11,22}, das Magnesiumsalz mit 38^{11,23} und das Bariumsalz mit 27 H₂O¹¹. Die Löslichkeit dieser Verbindungen reicht vom unlöslichen Magnesiumsalz²³ bis zum sehr hygroskopischen Lithiumsalz¹¹. Röntgenstrukturanalysen liegen von den Ammoniumsalzen mit 10 und 4 H₂O²⁴⁻²⁶, vom Natriumsalz^{27,28}, vom Dinatriumoktaammoniumsalz mit 12 H₂O²⁹ und vom Magnesiumsalz²³ vor. Danach enthalten alle Salze das gleiche aus WO₆-Oktaedern aufgebaute diskrete Ion obiger Formulierung. Das Ion wurde früher auch als $\text{H}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{46}^{10-}$ formuliert. Die Ramanspektren einiger der oben genannten Salze zeigt Abb. 1 c.

Polywolframate $\text{A}_2\text{O} \cdot 4\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($Z^+ = 1,50$) [*(1:4)*-Wolframate, ψ -Metawolframate]³⁰

Aus Wolframatlösungen mit $Z \approx 1,5$ (pH etwa 3–4) können bald nach dem Ansäuern durch Zugabe von Kalium- oder Bariumionen relativ schwer lösliche röntgenamorphe Substanzen der Formel

$\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{BaO} \cdot 4\text{WO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ gefällt werden^{21,31-33} (nach³² und³³ weicht das $\text{K}_2\text{O}/\text{WO}_3$ -Verhältnis von 1:4 etwas ab, so daß der Z^+ -Wert 1,57³² bzw. 1,46³³ statt 1,50 beträgt). Man bezeichnet sie als Pseudo(ψ)-Metawolframate. Das Natriumsalz ist wegen seiner großen Löslichkeit schwer darzustellen³¹. Über den Aggregationsgrad der in den korrespondierenden Lösungen vorliegenden Polywolframationen herrscht in der Literatur noch keine Einigkeit. Mittels der nicht ganz zuverlässigen Salzkryoskopie wurde zunächst eine 6-fache Wolframataggregation festgestellt³¹. Unter-

suchungen mit der Ultrazentrifuge (Archibald-Verfahren) ergaben dann jedoch eine 24-Aggregation²¹. Dieser Aggregationsgrad wurde zwischenzeitlich ohne direkte Messung auch von anderer Seite postuliert³⁴, später aber mit der Ultrazentrifuge (Sedimentationsgleichgewichts- und Sedimentationsgeschwindigkeitsverfahren) ein solcher von 12 gefunden³⁵. Wir fanden mit dem Sedimentationsgleichgewichtsverfahren jedoch erneut einen Aggregationsgrad von 24 (± 3). Auf Grund einer molekularsiebchromatographischen Untersuchung wurde jetzt ebenfalls eine 24-Aggregation für das ψ -Metanion postuliert³⁶. Die Ursache für diese Differenzen ist noch nicht geklärt. Nach ^1H -NMR-Untersuchungen besitzt das ψ -Metawolframation noch H-Atome³⁷. Das Ramanspektrum des Kaliumsalzes ist in Abb. 1d aufgeführt.

Dodekawolframate $A_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$
($Z^+ = 18/12 = 1,50$)
[(3:12)-Wolframate, Metawolframate]

Die „echten“ Metawolframate kristallisieren aus einige Monate bei Raumtemperatur (oder aus durch mehrstündiges Erhitzen auf $\geq 80^\circ\text{C}$) gealterten Lösungen mit $Z \approx 1,5$, sind jedoch auf diesem Wege wegen ihrer großen Löslichkeit nur schwer rein zu erhalten²¹. Das Natriumsalz kristallisiert mit 21 H_2O ²¹, das Kaliumsalz mit 11 H_2O ²¹. Eine Röntgenstrukturanalyse wurde noch nicht durchgeführt, doch ist aus der Isomorphie³⁸ mit dem strukturell bekannten 12-Wolframatophosphation³⁹ auf das Vorliegen von diskreten, aus WO_6 -Oktaedern aufgebauten $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ -Ionen zu schließen. Eine Bestätigung für diese Formel und Struktur ergibt sich aus den übereinstimmenden UV-Spektren der Lösungen des Metawolframat-, des Dodekawolframatophosphat- und des Dodekawolframosilications²¹, denn für letzteres konnte durch Röntgenstrukturanalyse an der wäßrigen Lösung die Struktur des gelösten Ions bestimmt werden⁴⁰. Die Ramanspektren des Natrium- und Kaliumsalzes sind in Abb. 1e aufgeführt.

Dekawolframate $A_4\text{W}_{10}\text{O}_{32} \cdot x\text{H}_2\text{O}$
($Z^+ = 16/10 = 1,60$)
[(1:5)-Wolframate, Polywolframate Y]

Aus frisch auf $Z \gtrsim 1,6$ (pH etwa 1–3) angesäuerten (Natrium-)Wolframatlösungen kann man mit Kalium-³², Trialkylammonium-, Tetraalkylammonium-(alkyl = propyl, butyl, pentyl, isopentyl) und Tetraphenylphosphoniumionen^{9,10} die gelblichen Dekawolframate fällen, die aber gewöhnlich mit dem ψ -Metawolframat verunreinigt sind. Reine Produkte werden erhalten, wenn man die frisch angesäuerte Lösung fast auf Siedetemperatur erhitzt, sehr rasch auf 0°C abkühlt und dann erst durch Zugabe der fällenden Ionen die Salze zur Abscheidung bringt³². Das Kaliumsalz kristallisiert mit 4 H_2O ^{32,10}, das Tributylammoniumsalz ohne H_2O ¹⁰. Das Natriumsalz läßt sich offenbar wegen zu großer

Löslichkeit nicht darstellen. Nach der Röntgenstrukturanalyse des Tributylammoniumsalzes liegen in diesem diskrete, aus WO_6 -Oktaedern aufgebaute $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ -Ionen vor⁴¹. Das Ion wurde bis vor kurzem auch noch als Dodekawolframation formuliert^{21,32,35,42}. Die Ramanspektren des Kalium- und des Tributylammoniumsalzes sind in Abb. 1f aufgeführt.

Lösungen der Isopolywolframatfeststoffe

Eine systematische Untersuchung der in Wolframatlösungen in Abhängigkeit vom Ansäuerungsgrad auftretenden Polywolframationen² soll in einer weiteren Arbeit erfolgen. Hier werden nur Lösungen der Isopolywolframatfeststoffe betrachtet, und zwar einerseits die frisch hergestellten Lösungen der zuvor isolierten Verbindungen (soweit löslich) und andererseits die Lösungen, aus denen diese erhalten wurden. Im letzten Fall wurde der Z -Wert der Lösung so gewählt, daß er dem Z^+ -Wert des Feststoffes entsprach.

Die Ramanspektren beider Arten von Lösungen sind identisch, von zwei Ausnahmen abgesehen. Das Kation zeigt keinen Einfluß. Sie sind in den Abb. 1a–f zusammen mit den entsprechenden Festkörperspektren aufgeführt. Die Ausnahmen betreffen die Lösungen, aus denen die Para-B-Wolframate und die Polywolframate Y kristallisieren. Im ersten Fall entsprechen die Ramanspektren einer Überlagerung des Para-B- mit dem Para-A-Ion, und zwar um so mehr, je schwerer löslich die Para-B-Wolframate sind. Nur die hochkonzentrierten Lithiumsalzlösungen ließen keine Para-A-Anteile mehr erkennen. Im zweiten Fall liegt eine Überlagerung des Polywolframat-Y-Ions mit dem ψ -Metawolframation vor.

Diskussion

Vergleichen wir zunächst die Spektren der Feststoffe gleichen Z^+ -Wertes und gleichen Alterungsgrades, so sehen wir, daß die Spektren der normalen Wolframate, der Para-B-Wolframate, der Metawolframate und der Polywolframate Y unter sich jeweils gut bis befriedigend übereinstimmen. Das gleiche ist auch für die ψ -Metawolframate zu erwarten. Ähnlich wie beim Natriumheptamolybdat-14-Hydrat¹ ist beim Parawolframat-B-27-Hydrat eine Aufspaltung der intensivsten Bande zu beobachten. Dieses wurde auch schon von AVESTON⁴³ gefunden und mit Kristallgittereffekten erklärt. Für dieses Parawolframat ist die Identität seines Anions^{27,28} mit denen in mehreren anderen Para-B-

Wolframaten^{23-26, 29} röntgenstrukturanalytisch gesichert. Die Beobachtungen für das Molybdat- und Wolframatssystem zusammenfassend kann man sagen, daß bei experimentell nachgewiesenem Vorliegen der gleichen Isopolymetallatspezies in verschiedenen Feststoffen eine allgemeine Übereinstimmung der Spektren vorhanden ist, daß aber doch an einzelnen Stellen Bandenaufspaltungen und/oder geringe Unterschiede in Bandenlage und Intensitätsverhältnis auftreten können. (Bei Heteropolymetallaten fanden wir immer eine vollkommene Übereinstimmung⁴⁴.) Umgekehrt können wir bei dem gerade angedeuteten Grad an Übereinstimmung in den Ramanspektren zweier Substanzen schließen, daß in diesen das gleiche Polymetallation vorliegt. Andererseits ist bei unterschiedlichen Polymetallattypen die Unterschiedlichkeit der Spektren sofort zu erkennen. Bei den Para-A-Wolframaten ist die Übereinstimmung weniger zufriedenstellend, doch liegen hier, wie schon dargelegt wurde, besonders ungünstige Verhältnisse in bezug auf die Isolierung von Feststoffen vor.

Vergleichen wir nun die Festkörperspektren mit den Lösungsspektren, so finden wir – insbesondere bei Berücksichtigung der Unterschiede schon in den Festkörperspektren – eine gute bis sehr gute Übereinstimmung bei den Monowolframaten, den Para-B-Wolframaten, den ψ -Metawolframaten, den Metawolframaten und den Polywolframaten Y. Hier können wir das Auftreten der gleichen Spezies in Feststoff und Lösung als gesichert ansehen. Auch bei den Para-A-Wolframaten können wir noch das gleiche Polyanion für Feststoffe und Lösung annehmen, doch ist aus dieser Tatsache für die Lösung kein Nutzen zu ziehen, da über die Feststoffe außer den Analysenwerten keine über den Rang von Fingerabdrücken hinausgehende Informationen vorhanden sind.

Durch die Schwerlöslichkeit eines Polywolframats wird im Wolframatssystem im Unterschied zum Molybdatssystem¹ die Bildung neuer, in der Lösung nicht auftretender Polywolframatspezies nicht bewirkt. Die wenigen schwerer oder schwer löslichen Polywolframate (Kalium- und Barium- ψ -metawolframat, Kaliumdekawolframat und Dekawolframate mit organischen Kationen, Magnesium- und Barium-parawolframat B) sind – worauf auch ihre bald nach Zugabe des fällenden Kations eintretende Fällung deutet – die Folge des Zusammentretens von Kationen und diskreten, in der Lösung bereits vor-

liegenden Polyanionen zum Kristallgitter unter Freisetzung einer offenbar höheren Gitterenergie. Die im Wolframatssystem weniger stark als im Molybdatssystem ausgeprägte Neigung zur Bildung schwerlöslicher Salze von in der Lösung nicht in nennenswertem Maße auftretenden Ionen ist nach unserer Theorie über die Bildungsmechanismen und Strukturen der Polymetallationen^{18, 45-49} einfach zu erklären. Nach dieser Theorie ist die Bildung von Isopolymetallationen eine Folge des Auftretens verschiedenartiger Komplexbildungsreaktionen, wobei der für die Diskussion unseres Problems entscheidende Schritt die Aufweitung der tetraedrischen zur oktaedrischen Sauerstoffkoordination unter Addition eines zweizähnigen Liganden an eine reaktionsbereite MO_4 -Gruppe ist. Infolge der geringeren Neigung des Molybdäns zu dieser Komplexbildungsreaktion erfordert ein gleich großer Umsatz zu Polymetallationen (gleicher Z-Wert) im Molybdatfall eine etwa 50–100mal größere Konzentration an protonierten Monometallationen im Gleichgewicht als im Wolframatfall⁵⁰. Diese höhere Konzentration an protonierten (und daher aggregationsfähigen) Monometallationen im Molybdatssystem gibt in Lösung thermodynamisch nicht begünstigten Polymetallatspezies, die aus monomeren Einheiten aufgebaut werden, eine im Vergleich zum Wolframatssystem größere Wahrscheinlichkeit, durch die Schwerlöslichkeit ihrer Salze doch noch zum Zuge zu kommen. Aber auch aus niedrigaggregierten Baueinheiten aufzubauende Polymetallationen haben im Molybdatssystem eine größere Chance. Zwar sind die Gleichgewichtskonzentrationen der thermodynamisch nicht begünstigten kleinen Polyionen im Molybdat- und Wolframatssystem auf Grund der größeren Konzentration an protonierten Monomeren im Molybdatssystem in ähnlicher Größe zu erwarten, doch ist der erforderliche Abbau der Hauptreaktionsprodukte der Lösung im Wolframatfall schwieriger, da die Polywolframate ja ganz allgemein stabiler sind.

Wie oben festgestellt wurde, wird durch die Schwerlöslichkeit eines Polywolframats die Bildung neuer, in der Lösung nicht auftretender Polywolframatspezies nicht bewirkt. Nach dem früher¹ gefundenen Zusammenhang zwischen dem Auftreten oder Nichtauftreten einer Polymetallatspezies in einem Feststoff und in seiner Lösung, der – meist nicht ohne weiteres feststellbaren – Löslichkeit der Feststoffe und der erforderlichen Zeit für ihre Bil-

dung erfordert dies, daß alle Polywolframatfeststoffe bald nach Einstellen der für die Kristallisation erforderlichen Bedingungen (Konzentration, Temperatur, Kation) auskristallisieren, was ja auch beobachtet wurde.

Wir haben versucht, die aus angesäuerten wäßrigen Wolframatlösungen darstellbaren Isopolywolframatfeststoffe hinsichtlich der existierenden Polywolframationen möglichst vollständig zu erfassen. Bei der vorn angedeuteten Art der Variation der Darstellungsbedingungen war es jedoch möglich, daß nur unter ganz bestimmten Bedingungen auftretende Spezies übersehen werden, denn eine systematische, genügend kleine Variation von so vielen Parametern, wie Ansäuerungsgrad, Zeit, Temperatur, Ionenmedium bzw. Kation und Konzentration, war wegen des erforderlichen Aufwands nicht mehr möglich. So konnten SOUCHAY und Mitarbeiter^{51, 55} aus Lösungen mit $Z \approx 1,5$ (a) bei einem ganz bestimmten Alterungsgrad und (b) durch Anwendung eines bestimmten Kations (Cs^+) noch ein weiteres, als Polywolframat X bezeichnetes Polywolframat erhalten, allerdings nur im Gemisch mit dem ψ -Metawolframat und/oder dem Metawolframat⁵². Für die Existenz weiterer, in der älteren Literatur¹¹ beschriebenen Polywolframate fanden wir keine Anzeichen.

Bevor wir abschließend das Reaktionsschema für das System $\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-}$ (wäßriges Medium) aufstellen, wollen wir kurz noch einmal das Problem des Parawolframat-A-Ions anschneiden. Aus den Feststoffanalysen kennen wir lediglich $Z^+ \approx 1,17$, was mit $q = 6$ (die Molmassebestimmung an der Lösung ergab $q = 6$ bis $8^{21, 43}$) zu $p/q = 7/6$ führt. Wenn man bedenkt, welche Schwierigkeiten bei der genauen Ermittlung von Z^+ bei den einfach darzustellenden und gut kristallisierenden Parawolframat B und Heptamolybdaten zu überwinden waren^{31, 20, 53–55}, wird man nicht umhin können, für die schwieriger zugänglichen Parawolframate A auch noch z. B. $Z^+ = 1,143$ und $1,125$ als möglich zu erachten, was $p/q = 8/7$ bzw. $9/8$ bedeuten würde. Leider ist auch durch Untersuchungen an Lösungen² – hierüber soll in einer folgenden Arbeit berichtet werden – keine Klärung dieses Problems zu erwarten. Wir wollen somit festhalten, daß das Parawolframat-A-Ion bis jetzt *experimentell* weder

hinsichtlich p und q und erst recht nicht hinsichtlich r einwandfrei charakterisiert ist. Gleichwohl herrscht in der Literatur weitgehend Einigkeit über das Vorliegen eines 7,6-Ions¹². Nur NEU und SCHWINGWEILL⁸ fassen das Para-A-Ion als 8,7-Ion auf. Unter Zugrundelegen eines Kondensationsmechanismus mit schrittweisem Aufbau der MO_6 -Oktaeder ist für den Fall, daß in einem System $\text{H}^+/\text{MO}_4^{2-}$ Knappheit an H^+ -Ionen herrscht ($Z \lesssim 1,1$) und daß H_2MO_4 als protonierte monomere Spezies in der Lösung nicht auftritt, die Existenz eines 7,6-Poly-metallations $[\text{HM}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{5-}$ (und dessen mögliche Strukturen) vorausgesagt und dieses mit dem Parawolframat-A-Ion identifiziert worden¹⁸. Die drei OH-Gruppen dieses Ions könnten für die außerordentlich große Löslichkeit der Parawolframate A verantwortlich sein. Allerdings sind die Metawolframate, die wohl im Innern des M–O-Gerüsts^{56, 37}, aber nicht peripher OH-Gruppen besitzen, ebenfalls sehr gut löslich.

Das in Abb. 2 dargestellte Reaktionsschema für das System $\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-}$ (wäßriges Medium) basiert nur auf Untersuchungen an Feststoffen (Röntgenstrukturanalyse, ersatzweise chemische Analyse) und dem ramanpektroskopischen Vergleich (Fingerabdruckprinzip) von Feststoffen und ihren Lösungen. Die nur mit ihrem Trivialnamen bezeichneten Spezies (Para-A-Wolframat-, ψ -Metawolframation) sind die schwer kristallisierbaren. Der Versuch, diese Trivialnamen unter kritischer Sichtung der Literatur und durch eigene Untersuchungen² gegen die Formeln der Spezies auszutauschen, wird in einer folgenden Arbeit unternommen. Das Ergebnis sei hier vorweggenommen: Die derzeit bekannten experimentellen Untersuchungen erlauben keinen Austausch der Trivialnamen gegen irgendwelche Formeln, wenn der den anderen Formulierungen des Reaktionsschemas zugrundeliegende Sicherheitsgrad beibehalten werden soll. Bei b tritt nach SOUCHAY und Mitarbeitern das Polywolframation X auf. Im Feld a sind nur kurzlebige und andere thermodynamisch wenig begünstigte Spezies nachzuweisen.

Wir danken der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Stipendium an V.C.

Abb. 2. Reaktionsschema für das System H^+/WO_4^{2-} in wäßrigen Medien. (Im Feld a treten nur kurzlebige und andere thermodynamisch wenig begünstigte Spezies auf, bei b das Polywolframat-X-Ion.)

— Feststoffe; □ Substanzen mit bekannter Struktur; in Klammern: p/q bzw. Z^+ .

- ¹ K. H. TYTKO u. B. SCHÖNFELD, Z. Naturforsch. **30b**, 471 [1975]. (In Tab. I dieser Arbeit sind in der Spalte „chemische Analyse von Feststoffen“ die Kreise jeweils eine Zeile nach unten zu verschieben).
- ² K. H. TYTKO, B. SCHÖNFELD, V. CORDIS u. O. GLEMSER, Vortrag auf der XV. International Conference on Coordination Chemistry, Moskau 1973.
- ³ Bezüglich der Definition der Größen p , q und r , P , Z und Z^+ sowie wegen der Nomenklatur siehe¹ (Reaktionsgleichung, Fußnote 3, Fußnote 22).
- ⁴ K. F. JAHR u. J. FUCHS, Angew. Chem. **78**, 725 [1966].
- ⁵ K. F. JAHR, J. FUCHS, P. WITTE u. E. P. FLINDT, Chem. Ber. **98**, 3588 [1965].
- ⁶ K. F. JAHR, J. FUCHS u. R. OBERHAUSER, Chem. Ber. **101**, 477 [1968].
- ⁷ J. FUCHS u. K. F. JAHR, Z. Naturforsch. **23b**, 1380 [1968].
- ⁸ F. NEU u. M. J. SCHWING-WEILL, Bull. Soc. chim. France **1968**, 4821.
- ⁹ J. FUCHS, Z. Naturforsch. **28b**, 389 [1973].
- ¹⁰ E. BIRKHOLZ, J. FUCHS, W. SCHILLER u. H. P. STOCK, Z. Naturforsch. **26b**, 365 [1971].
- ¹¹ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Wolfram (System-Nr. 54), Berlin 1933.
- ¹² K. H. TYTKO u. O. GLEMSER, Isopolymolybdates and Isopolytungstates, in: Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Vol. 19 (Herausgeber: H. J. EMELÉUS u. A. G. SHARPE), New York u. London, im Druck.
- ¹³ D. L. KEPERT, Progr. Inorg. Chem. **4**, 199 [1962].
- ¹⁴ F. A. COTTON u. G. WILKINSON, Anorganische Chemie, S. 875, Weinheim (Bergstraße) 1967.
- ¹⁵ Das auf andere Weise zugängliche Lithiumsalz $7 Li_2WO_4 \cdot 4 H_2O$ besitzt eine andere Struktur. Es enthält im Zentrum der primitiv kubischen Elementarzelle eine aus WO_6 -Oktaedern aufgebaute $W_4O_{16}^{8-}$ -Gruppe und auf den Kantenmitten WO_4^{2-} -Tetraeder⁵⁷.
- ¹⁶ C. M. WOLFF u. J. P. SCHWING, C. R. Acad. Sci. C **272**, 1974 [1971].
- ¹⁷ Die nach unserer Theorie über die Bildungsmechanismen und Strukturen der Polymetallationen aciden H-Atome sind einzeln, die nicht-aciden als OH-Gruppe formuliert¹⁸. Wenn eine Formel diese Aussage beinhalten soll, ist sie in eckigen Klammern geschrieben. (Die Abweichung von unserer früheren¹⁸ Schreibweise des Parawolframat-A-Ions mit 3 OH-Gruppen ist nur formal. Dort wurden die H-Atome der $M(O_6)H$ -Säurefunktion als nicht-acid gezählt, denn bei den zu ihrer Deprotonierung erforderlichen hohen pH-Werten treten keine Polymetallationen mehr auf.)
- ¹⁸ K. H. TYTKO u. O. GLEMSER, Z. Naturforsch. **26b**, 659 [1971].
- ¹⁹ Das Parawolframat-B-Ion wurde 1943 entdeckt und so benannt³¹. Seit einiger Zeit wird es von einigen Autoren auch als Parawolframat-Z-Ion bezeichnet.
- ²⁰ K. SADDINGTON u. R. W. CAHN, J. Chem. Soc. **1950**, 3526.

- 21 O. GLEMSE, W. HOLZNAGEL, W. HÖLTJE u. E. SCHWARZMANN, Z. Naturforsch. **20b**, 725 [1965].
- 22 M. HÄHNERT, Z. Anorg. Allg. Chem. **318**, 222 [1962].
- 23 Y. H. TSAI u. J. V. SILVERTON, Z. Kristallogr. **137**, 256 [1973].
- 24 G. WEISS, Z. Anorg. Allg. Chem. **368**, 279 [1969].
- 25 R. ALLMANN, Acta Crystallogr. B **27**, 1393 [1971].
- 26 H. D'AMOUR u. R. ALLMANN, Z. Kristallogr. **136**, 23 [1972].
- 27 I. LINDQVIST, Acta Crystallogr. **5**, 667 [1952].
- 28 W. N. LIPSCOMB, Inorg. Chem. **4**, 132 [1965].
- 29 H. D'AMOUR u. R. ALLMANN, Z. Kristallogr. **138**, 5 [1973].
- 30 Die ψ -Metawolframate werden häufig auch als (3:12)-Wolframate formuliert, wohl weil sie, vom Kristallwasser abgesehen, die gleiche analytische Zusammensetzung wie die Metawolframate besitzen und diese auch als (3:12)-Wolframate bezeichnet werden. Obwohl an und für sich zulässig und bei entsprechenden Werten für x sogar zu rechtfertigen, ist es doch besser, den gekürzten Bruch (1:4) zu benutzen, da eine Erweiterung des Bruches auch zur Einarbeitung weiterer Information – des Aggregationsgrades – vorgenommen wird und so mit der Formulierung der ψ -Metawolframate als (3:12)-Wolframate leicht ein Aggregationsgrad von 12 suggeriert wird. Ein gebrochener oder gerundeter Wert für x kann in der Regel in Kauf genommen werden, da der Kristallwassergehalt bei den kristallwasserreichen Substanzen erfahrungsgemäß etwas schwankt.
- 31 P. SOUCHAY, Ann. Chim., Serie 11, **18**, 61, 73, 169 [1943].
- 32 F. CHAUVEAU, M. BOYER u. B. LE MEUR, C. R. Acad. Sci. C **268**, 479 [1969].
- 33 V. F. ČUVAEV, H. J. LUNK u. V. I. SPICYN, Doklady Akad. Nauk SSSR **180**, 133 [1968].
- 34 M. BOYER u. P. SOUCHAY, C. R. Acad. Sci. C **268**, 2073 [1969].
- 35 M. BOYER u. P. SOUCHAY, Rev. Chim. minérale **8**, 591 [1971].
- 36 H. M. ORTNER, Analytic. Chem. **47**, 162 [1975].
- 37 V. I. SPICYN, H. J. LUNK, V. F. ČUVAEV u. I. D. KOLLI, Z. Anorg. Allg. Chem. **370**, 191 [1969].
- 38 R. SIGNER u. H. GROSS, Helv. Chim. Acta **17**, 1076 [1934].
- 39 J. F. KEGGIN, Proc. Roy. Soc. A **144**, 75 [1934].
- 40 H. A. LEVY, P. A. AGRON u. M. D. DANFORD, J. Chem. Phys. **30**, 1486 [1959].
- 41 J. FUCHS, H. HARTL u. W. SCHILLER, Angew. Chem. **85**, 417 [1973].
- 42 P. SOUCHAY, M. BOYER u. F. CHAUVEAU, Kungl. Tekniska Högskolans Handlingar, Nr. 259 (1972), Contributions to Coordination Chemistry in Solution, S. 159, Stockholm 1972.
- 43 J. AVESTON, Inorg. Chem. **3**, 981 [1964].
- 44 B. SCHÖNFELD u. K. H. TYTKO, unveröffentlicht.
- 45 K. H. TYTKO u. O. GLEMSE, Chimia **23**, 494 [1969].
- 46 K. H. TYTKO, Angew. Chem. **83**, 935 [1971]; Angew. Chem. Int. Ed. **10**, 860 [1971].
- 47 K. H. TYTKO, Vortrag und Abstracts I. Meeting International Society for the study of Solute-Solute-Solvent Interactions, Marseille 1972.
- 48 K. H. TYTKO, Z. Naturforsch. **28b**, 272 [1973].
- 49 K. H. TYTKO, Vorträge in Göteborg, Stockholm und Umeå 1974; Vortrag auf der Gordon Research Conference on Inorganic Chemistry, New Hampton (N. H.) 1974.
- 50 Bei den Berechnungen wurden die von SASAKI und Mitarbeitern für 25 °C und 3 M Na(ClO₄) als Ionenmedium ermittelten Brutto-Bildungskonstanten für das Molybdat-⁵⁸ und Wolframat-System⁵⁹ zugrunde gelegt, doch wurde für das Wolframat-System (a) die Konstante für die Spezies (2,1) abgeändert, da sie offensichtlich zu groß ist und zu Widersprüchen mit anderen Experimenten führt, und (b) noch die Spezies (1,1) aufgenommen. Die Bildungskonstanten dieser beiden Monomerenspezies wurden in Anlehnung an die Untersuchungen von SCHWARZENBACH und Mitarbeitern^{60,61} zu $\log \beta_{1,1} = 3,8$ und $\log \beta_{2,1} = 7,9$ abgeschätzt.
- 51 P. SOUCHAY, F. CHAUVEAU u. B. LE MEUR, C. R. Acad. Sci. C **270**, 1401 [1970].
- 52 Durch einen Trick gelang den Autoren auch die Reindarstellung eines Polywolframates X⁶²: sie reduzierten eine ψ -Metawolframatlösung unter definierten Bedingungen an der Quecksilberkathode, ließen nun das reduzierte ψ -Metawolframat sich in das reduzierte Polywolframat-X-Ion umwandeln, oxydierten es zum Polywolframat-X-Ion und brachten es dann als Cäsiumsalz zu Fällung, nachdem zuvor noch in geringer Menge gebildete Zersetzungsprodukte des ψ -Meta- und Poly-X-Ions durch Fällung als Kaliumsalze entfernt worden waren.
- 53 R. H. VALLANCE, J. Chem. Soc. **1931**, 1421.
- 54 I. LINDQVIST, Acta Chem. Scand. **2**, 88 [1948].
- 55 H. J. STURDIVANT, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 630 [1937].
- 56 M. T. POPE u. G. M. VARGA, Chem. Commun. **1966**, 653.
- 57 A. HÜLLEN, Naturwissenschaften **51**, 508 [1964]; Angew. Chem. **76**, 588 [1964]; K. F. JAHR u. J. FUCHS, Angew. Chem. **78**, 725 [1966]; S. V. BORISOV, R. F. KLEVTSOVA u. N. V. BELOV, Kristallografija **13**, 1980 [1968]; Soviet physics, Crystallography **13**, 852 [1969].
- 58 Y. SASAKI u. L. G. SILLÉN, Acta Chem. Scand. **18**, 1014 [1964].
- 59 R. ARNEK u. Y. SASAKI, Acta Chem. Scand. A **28**, 20 [1974].
- 60 G. SCHWARZENBACH u. J. MEIER, J. Inorg. Nucl. Chem. **8**, 302 [1958].
- 61 G. SCHWARZENBACH, G. GEIER u. J. LITTLER, Helv. Chim. Acta **45**, 2601 [1962].
- 62 M. BOYER, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. **31**, 441 [1971].