Über Tetraphenylphosphonium-Isopolywolframate

Tetraphenylphosphonium-Isopolytungstates

ROGER GRASE¹ und JOACHIM FUCHS

Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **32b**, 1379–1389 [1977]; eingegangen am 22. August 1977)

Isopolytungstates, Preparation, Vibrational Spectra, UV

From acidified sodium tungstate solutions mixtures of polytungstates are precipitated by addition of tetraphenylphosphonium ions. By separation with selective organic solvents five different polytungstates were obtained two of them represent a novel polyanion type. Their base to acid ratio is 2:11 respectively 1:6. The other three compounds were identified analytically and by their vibrational spectra as hexatungstate, $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2\text{W}_6\text{O}_{19}$, as decatungstate, $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$, as well as dodecatungstate, $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_5\text{H}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}$, with "Keggin-structure".

The preparation of these compounds is reported and their IR, Raman and UV spectra are discussed.

Einleitung

Der Einsatz organischer Basen hat sich auf dem Gebiet der Isopolymetalle als sehr vorteilhaft erwiesen; bisher unbekannte Isopolyanionen konnten dadurch aufgefunden werden².

Polysaure Salze mit organischen Kationen sind in Wasser meist schwerlöslich, so daß sie sich leicht aus den Metallatlösungen ausfällen lassen. Sie werden auf diesem Wege zwar meist nur in Form von Gemischen erhalten, die sich aber in der Regel aufgrund unterschiedlicher Löslichkeit der Einzelkomponenten in organischen Solventien auftrennen lassen. Durch Umkristallisieren aus wasserfreien Lösungsmitteln können so selbst in Wasser instabile Verbindungen rein erhalten werden. Als Kationen wurden bisher besonders erfolgreich Tri- und Tetra-butylammoniumionen eingesetzt. Durch röntgenographische und schwingungsspektroskopische Untersuchungen von Salzen mit diesen Kationen wurden die Strukturen der Isopolyanionen $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-3}$, $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-4}$, $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-5}$, $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-6}$ und $\text{HV}_4\text{O}_{12}^{3-7}$ aufgeklärt. In Fortsetzung dieser Arbeiten wurde jetzt untersucht, welche Isopolymetallate aus angesäuerten wäßrigen Wolframatlösungen durch das

besonders großvolumige Tetraphenylphosphoniumion fällbar sind.

Das Tetraphenylphosphoniumion wurde bereits mehrfach in der präparativen und analytischen Chemie dieses Übergangsmetalls eingesetzt. So wurde die Struktur des Thiotriwolframatons $\text{W}_3\text{S}_9^{2-}$, durch Untersuchung seines Tetraphenylphosphoniumsalzes ermittelt⁸. Auch die Fällbarkeit von Wolframationen mit Tetraphenylphosphoniumbromid wurde bereits beobachtet⁹ und sogar als geeignet für eine gravimetrische Wolframbestimmung beschrieben¹⁰. Eine systematische Untersuchung der Fällungsprodukte in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration der Metallatlösungen stand jedoch noch aus.

Reaktionen angesäuerter Wolframatlösungen mit dem Tetraphenylphosphoniumion (TPP)

Beim Versetzen einer Natriumwolframatlösung mit einer wäßrigen TPP-bromidlösung tritt auch nach längerer Zeit keine Reaktion ein. Die in neutraler Lösung vorliegenden Monowolframationen bilden mit diesem Kation demnach keine schwerlösliche Verbindung. Erst nach Ansäuern der Wolframatlösung bilden sich schwerlösliche Isopolywolframate. Untersucht wurden die Reaktionen von 0,04 M Natriumwolframatlösungen, die auf Azidifikatio-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. JOACHIM FUCHS, Freie Universität Berlin, Fachbereich 21-Chemie-WE 1, Institut für Anorganische Chemie, Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33.

nen* von $p = 0,1$ bis $10,0$ frisch angesäuert waren, mit $0,04$ M wäßriger TPP-bromidlösung.

In Lösungen mit $p = 0,1$ tritt erst nach einigen Stunden eine Trübung auf, nach einigen Tagen setzen sich geringe Mengen eines farblosen Niederschlags ab. Bei $p = 0,4$ trübt sich die Lösung bereits nach wenigen Minuten, in Lösungen mit $p > 1,0$ kommt es sofort zu einer Ausflockung, die sich mit zunehmendem Säuregrad immer schneller absetzt. Bereits die Fällungsmenge läßt deutlich erkennen, daß in den Lösungen verschiedenen Säuregrades unterschiedliche Verbindungen entstehen. Tab. I zeigt die unter sonst gleichen Bedingungen erhaltenen Mengen an Fällung (bei Einsatz von $735,4$ mg W in Form von $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) in Abhängigkeit vom Ansäuerungsgrad.

Tab. I. Fällungsmenge an TPP-isopolywolframat bei Umsetzung von $0,4$ M Natriumwolframatlösungen mit $0,04$ M TPP-bromidlösung in Abhängigkeit von der Azidifikation p .

Azidifikation [p]	Fällungsmenge [mg]
0,2	6
0,4	7
0,6	20
0,8	78
1,0	832
1,2	994
1,4	1311
1,6	1439
1,8	1424
2,0	1441
⋮	⋮
10,0	1440

* Azidifikation $p = \text{H}^+/\text{WO}_4^{2-}$.

Es lassen sich mindestens drei Bereiche erkennen. Oberhalb $p = 1,8$ bleibt die Fällungsmenge konstant, offenbar entsteht hier eine einheitliche Verbindung. Das gleiche scheint für den Bereich mit $p < 0,4$ zu gelten. Im mittleren Ansäuerungsgebiet ist mit Gemischen zu rechnen.

Schwingungsspektroskopische Untersuchung der Fällungen

Die IR-Spektren der bei verschiedenen Ansäuerungsgraden erhaltenen Gemische von TPP-Isopolywolframat wurden im Bereich von 95 bis 4000 cm^{-1} , die Ramanspektren bis 1200 cm^{-1} registriert. Um die Banden des TPP-Ions eindeutig zuordnen zu können, wurden ferner die Spektren des verwendeten TPP-bromids aufgenommen. Tab. II zeigt die IR-, Tab. III die für die Veränderung der Zusammensetzung der Fällung charakteristischen Ramanbanden der Proben.

Bei der geringsten Azidifikation von $p = 0,1$ weist das IR-Spektrum auf ein bisher unbekanntes Isopolywolframat hin. Es ist durch zwei besonders intensive und scharfe Banden bei 967 und 914 cm^{-1} gekennzeichnet. Daneben tritt als besonderes Charakteristikum eine Bande bei 1008 cm^{-1} auf. Die IR-Banden aller bisher bekannten Isopolywolframate liegen unterhalb 1000 cm^{-1} . Im Deformationsschwingungsbereich liegen zwei Banden mit gleicher Intensität bei 403 und 379 cm^{-1} sowie eine Bande geringer Intensität bei 340 cm^{-1} . Diese Dreiergruppe von Absorptionsbanden ist für das neue Isopolywolframat charakteristisch. – Auch das

Tab. II. Charakteristische IR-Banden (cm^{-1}) der TPP-Isopolywolframatgemische in Abhängigkeit von der Azidifikation bei $c = 0,04$ M (nur Anionenbanden) (schwache Banden und Schultern sind eingeklammert).

Az.		Wellenzahlen												
0,1	1008	967			914	813	(800)			403	379	340		
0,2	1009	969			914	881	814	(798)		402	378	340		
0,4	1007	963			914	881	811	(800)		402	379	340		
0,6		(972)	(950)	941	(914)	880		793	(420)	405	378	(243)		
0,7		(971)	(950)	943	(914)	881		795	(420)	403	376	244		
0,8		(970)	(951)	941		880		790	(419)	403	377	243		
1,0		973	(950)	943		880		796	(444)	(415)	407	377	244	
1,2		974		945		882		804	445	(422)	406	377	243	
1,4		974	951	(941)		883	805	(586)	444		403	(377)	243	
1,6		(975)	956			888	804	(587)	(444)	435	402	335	(255)	(244)
1,8			956			889	805	588		435	401	335	256	
2,0			956			889	804	588		436	402	335	256	
2,2			956			889	805	589		436	405	335	255	
3,0			956			889	803	588		434	401	334	255	
4,0			955			887	803	588		434	401	334	255	
5,0			957			889	805	588		435	402	335	256	
6,0			954			887	800	588		434	400	334	255	
10,0			957			890	802	586		433	399	334	255	

Tab. III. Raman-Frequenzen (cm^{-1}) der Polyanionen von TPP-Isopolywolframatfällungen aus 0,04 M Natriumwolframatlösungen verschiedener Azidifikation.

Az.		Wellenzahlen									
0,1	989	972		914	891		557		212		140 106
0,2	989	972		(914)	890		555		212		140 102
0,6	(988)	973	956 943		886 (850)		530		(349) (232)		155
0,7		973	958 945		887 (855)		532				157
0,8		973	956 945		887 (856)		535		(349) (231)		156
1,0		972	947		887 (852)	(561)			(348) (235) (228)	(181)	154
1,2		972	946		888 (851)	(562)			(348) (235) 228	(181)	153
1,4	(980)	973	956		888	838	561	505 (429) (351) 235 (228)		181	153
1,6	981	(972)	957		891	832 595	(561)	425	226	197 180	152
1,8	981		957		892	832 594		422	229	198	153
2,0	981		953		890	830 590	(590)	422	227	196	152
2,2	982		957		893	834 595	530	427	228	198	154
3,0	982		958		892	833 593	(527)	(423)	228	198	154
4,0	981		956		893	833 594		(425)	228	198	152
5,0	982		957		893	833 595	(527)	(424)	228	198	153
6,0	983		957		893	832 598		(428)	230	198	154
10,0	983		960		893	833 598		(424)		198	155

Ramanspektrum zeigt Banden, die bisher nicht bei Polywolframat beobachtet wurden.

Schon bei Steigerung der Azidifikation auf $p = 0,2$ zeigen schwache Banden oder Schultern bei 940 bis 950 cm^{-1} sowie bei 881 cm^{-1} einen Anteil einer anderen Polywolframatpezies an. Bei $p = 0,6$ hat sich das Mischungsverhältnis ganz zu deren Gunsten verschoben. Das bei dieser Azidifikation dominierende Polyanion bleibt Hauptbestandteil der Fällungen bis etwa $p = 1,4$. Die Schwingungsspektren der in diesem Azidifikationsbereich gefällten Proben ähneln stark den Spektren der sog. „echten“ Metawolframate. Gewisse Intensitätsunterschiede der IR-Banden in den Bereichen 940 bis 952 cm^{-1} und 785 bis 797 cm^{-1} bei verschiedenen Fällungsproben lassen darauf schließen, daß hier zwei unterschiedliche, aber einander strukturell sehr nahestehende Spezies nebeneinander vorliegen. Die Spektren der einen dieser beiden Verbindungen sind nahezu identisch mit denen des Tributylammonium(5:24)-wolfrats¹¹, $[\text{HN}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_5\text{H}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}^*$, das kürzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse als Metawolframat mit „Kegginstruktur“ identifiziert wurde¹².

Oberhalb der Azidifikation $p = 1,0$ (bis 1,6) tritt eine weitere Komponente in Erscheinung. IR-Banden bei 974, 813 und 444 cm^{-1} sowie Ramanbanden bei 561, 235 und 181 cm^{-1} deuten auf ein Hexa-

wolframat mit dem Anion $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ ^{5,13}. Aus allen Lösungen mit $p > 1,6$ fällt nur noch eine einzige Verbindung, deren Anion anhand der IR- und Ramanbanden leicht als Dekawolframation, $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$, identifiziert werden kann^{2,4}.

Darstellung reiner Tetraphenylphosphonium-isopolywolframate

Während die Darstellung des TPP-dekawolframats, das über einen breiten Azidifikationsbereich als einzige Verbindung auftritt, unproblematisch ist, wird die Reindarstellung der anderen TPP-wolframate durch die Überlagerung der Fällungsbereiche stark behindert. Bei den aus Lösungen niedriger Azidifikation erhältlichen Verbindungen wirkt sich zusätzlich die äußerst geringe Ausbeute sehr erschwerend aus. Durch Anwendung selektiv wirkender organischer Lösungsmittel erwies sich jedoch eine Trennung in allen Fällen als möglich. Wie aufgrund der Spektren zu erwarten, lassen sich insgesamt 5 Verbindungen darstellen (s. Experimentelles). Die Vermutung, daß es sich bei der einen im Azidifikationsbereich $p \approx 0,6$ bis $\approx 1,4$ auftretenden Verbindung um ein (5:24)-Wolframat handelt, wurde analytisch bestätigt. Die zweite in diesem Bereich auftretende Spezies wurde als (2:11)-Wolframat identifiziert. Die bei sehr geringer Ansäuerung auftretende Verbindung weist das Base-Säure-Verhältnis 1:6 auf. Sie soll, solange ihre Struktur (und Anionen-größe) noch unbekannt ist, als Iso-(1:6)-wolframat bezeichnet werden. Aus ihrem Schwingungsspektrum (s. u.) kann geschlossen werden, daß die Verbindung

* Polysäure Salze unbekannter Struktur werden zweckmäßig durch ihr „Base-Säure-Verhältnis“, charakterisiert, d.h. durch das Verhältnis von (möglicherweise hypothetischem) basischem Oxid, z.B. $[\text{HN}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_2\text{O}$ oder $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2\text{O}$ zum sauren Oxid, z.B. WO_3 .

keine dem $W_6O_{19}^{2-}$ entsprechende Kompaktstruktur besitzt. Eine starke IR-Bande bei 914 cm^{-1} weist auf eckenverknüpfte Koordinationspolyeder hin. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, daß das Anion nicht hexamer, sondern höher aggregiert ist. Unbekannt sind auch noch Struktur und Anionengröße des (2:11)-Wolframations. Polyanionen mit 11 Wolframatomen sind bisher nur bei Heteropolywolframat bekannt ($PW_{11}O_{39}^{7-}$, $SiW_{11}O_{39}^{8-}$, $GaW_{11}O_{39}^{9-}$)^{14,15}. Röntgenographische Untersuchungen^{16,17} haben gezeigt, daß diese Anionen strukturell dem „echten“ Metawolframat (Keggin-Struktur)¹⁸ sehr nahe verwandt sind. Da die Spektren des (2:11)-Wolframats ebenfalls auf eine Verwandtschaft zu diesem Anion schließen lassen, ist die Annahme naheliegend, daß das (2:11)-Wolframat diesen Heteropolyverbindungen isostрукturell aufgebaut ist. Allerdings müßte in diesem Falle das Isopolywolframat 4 Mole Strukturwasser enthalten, da zum Aufbau der Struktur 39 Sauerstoffatome notwendig sind. Die Analyseergebnisse entsprechen am besten einem Monohydrat (s. u.), könnten aber auch noch für ein Tetrahydrat im Bereich der Fehlergrenze liegen. Prinzipiell wäre aber auch ein wasserärmeres, aus 22 WO_6 -Oktaedern aufgebautes Polywolframat, $H_4W_{22}O_{74}^{8-}$, denkbar, das durch Kondensation zweier Undekawolframationen entstehen könnte. Die Spektren geben darüber keine genügende Auskunft, da die „Keggin-Struktur“ selbst bereits eckenverknüpfte WO_6 -Oktaeder enthält.

Die bei der Fällung aus angesäuerten Natriumwolframatlösungen mit TPP-bromid erhaltenen 5 Isopolywolframate treten in folgenden Ansäuerungsbereichen auf (Abb. 1):

Abb. 1. Fällungsbereiche von TPP-isopolywolframat.

Mit dem TPP-hexawolframat, $[P(C_6H_5)_4]_2W_6O_{19}$, wurde erstmalig ein Salz mit dem Anion $W_6O_{19}^{2-}$ aus wäßriger Lösung erhalten. Man sollte erwarten, daß sich mit steigender Azidifikation die relative* Ladung der Polyanionen vermindert. Dies ist jedoch, wie Abb. 1 zeigt, nicht der Fall. So fällt das Hexawolframat aus schwächer saurer Lösung als

das Dekawolframat, obwohl für seine Bildung mehr H^+ verbraucht werden:

Wahrscheinlich ist eine geringere Löslichkeit des Hexawolframats in Wasser verbunden mit einer geringeren Stabilität in saurer Lösung dafür verantwortlich.

Schwingungsspektren reiner TPP-isopolywolframate

Die Spektren des Tributylammonium-dekawolframats und des Tributylammonium (5:24)-wolframats wurden bereits publiziert². Vom Tetrabutylammoniumhexawolframat liegt eine vollständige Normalkoordinatenanalyse vor⁵. Die Spektren der analogen TPP-salze sollen deshalb nur tabellarisch erfaßt werden. Die Tabn. IV, V und VI enthalten neben den Banden dieser Salze Raman-Lösungsspektren sowie die Banden der analogen Tri- bzw. Tetrabutylammoniumverbindungen.

Die IR- und Ramanspektren des (2:11)-Wolframats zeigen mit denen des (5:24)-Wolframats sowohl im Bereich der Valenz- wie auch der Deformationsschwingungen große Ähnlichkeit. Es seien deshalb nur die Unterschiede diskutiert. Während beim (5:24)-Wolframat die Valenzschwingungs-

Tab. IV. Schwingungsspektren des Tetraphenylphosphonium- und des Tributylammonium-dekawolframats.

[P(C ₆ H ₅) ₄] ₄ W ₁₀ O ₃₂			[HN(C ₄ H ₉) ₃] ₄ W ₁₀ O ₃₂	
IR	Raman	Raman in DMSO	IR	Raman
987 sh	979 vs 965 w	983 p	990 w	984 vs 968 m
955 sh	953 m	957 ¹		953 m
950 vs	948 m		950 vs, br	
885 s	892 w 831 m	892 834	890 s	893 w 834 w
800 vs, br			800 vs, br	
585 m, br	587 w, br 524 w	595 p	580 s	608 w, br 587 w, sh 524 w
434 vs 401 vs 345 sh	425 w	427	435 s 397 vs	423 w
335 s			331 vs	
254 s	259 m	265	253 w	261 m
222 w	229 s	228 p	223 w 212 w	229 s
189 w	198 s 155 m 134 sh 119 m 73 s	153 139	189 m	199 s 155 m 139 w 118 w 75 s

* Ladung, bezogen auf die Zahl der W-Atome.

Tab. V. Schwingungsspektren des Tetraphenylphosphonium- und des Tetrabutylammonium-hexawolframats.

[P(C ₆ H ₅) ₄] ₂ W ₆ O ₁₉			[N(C ₄ H ₉) ₄] ₂ W ₆ O ₁₉		
IR	Raman	Raman in DMSO	IR	Raman	Zuordnung vgl. ⁵
	1002 vs 976 s	1002 p 978		992 vs 968 m	ν_1 A _{1g} ν_4 E _g
975 vs	840 w	840	977 vs	836 w	ν_{12} F _{1u} ν_6 E _g
811 vs, br	660 vw, br		812 vs	658 vw	ν_{13} F _{1u} ν_8 F _{2g}
586 s	562 m 505 w	560 m 505	586 m	557 m 501 w	ν_{14} F _{1u} ν_2 A _{1g} ν_5 E _g
445 s 367 s	236 s	235 p	444 s 369 w	230 s	ν_{15} F _{1u} ν_{16} F _{1u} ν_3 A _{1g}
223 m	220 m 181 s	224 180	226 w	215 m 178 s	ν_{17} F _{1u} ν_{11} F _{2g} ν_7 E _g
172 w	128 s		174 w	122 s	ν_{18} F _{1u} ν_{10} F _{2g}

Tab. VI. Schwingungsspektren des Tetraphenylphosphonium- und des Tributylammonium(5:24)-wolframats.

[P(C ₆ H ₅) ₄] ₅ H ₃ W ₁₂ O ₄₀		[HN(C ₄ H ₉) ₄] ₅ H ₃ W ₁₂ O ₄₀	
IR	Raman	IR	Raman
	976 s		971 s
952 sh	959 m	952 sh	952 s
942 s	945 sh 887 m	940 s	
880 vs		875 vs	883 m
785 vs, br	858 sh		865 sh
	532 w, br 428 vw	775 vs, br 735 sh	
420 sh		424 sh	
399 m		392 m	
376 m		370 m	
329 sh	348 w		348 w
	233 m 203 s 157 s 85 m	328 sh 243 w, br	235 s 200 m 163 m 86 s

bande terminaler Sauerstoffatome im IR-Spektrum ihr Maximum bei 942 cm⁻¹ hat, und nur eine Schulter bei 952 cm⁻¹ erkennbar ist, liegt beim (2:11)-Wolframat das Maximum bei 952 cm⁻¹ mit einer Schulter bei 945 cm⁻¹. Dies spricht für eine geringfügige Verkürzung der terminalen W-O-Bindungen beim Übergang vom (5:24)- zum (2:11)-Wolframat. Die Frequenz der Valenzschwingung kantenverbrückender Sauerstoffatome liegt beim (2:11)-Wolframat mit 799 cm⁻¹ um 14 Wellenzahlen höher

als beim (5:24)-Wolframat, was auf eine Vergrößerung des mittleren Bindungswinkels in

zurückgeführt werden kann.

Im Ramanspektrum ist das TPP-(2:11)-wolframat im Bereich der totalsymmetrischen Schwingungen terminaler Sauerstoffatome durch eine intensive, gegenüber dem (5:24)-Wolframat aufgespaltene Raman-Streulinie mit Intensitätsmaxima bei 981 und 974 cm⁻¹ gekennzeichnet. Dies deutet auf verschiedene Bindungslängen in den W-O-Bindungen

Tab. VII. Schwingungsspektren des TPP-(2:11)-wolframats.

IR-Banden [cm ⁻¹]	Ramanbanden [cm ⁻¹]
	981 s 974 s
952 s 945 sh 888 s	
799 vs, br	892 w 852 sh
420 sh 401 m 376 m 360 sh 243 w, br	535 w, br
	231 m 198 m ^a 153 w 85 m

^a Koinzidiert mit einem Kation-Peak.

der endständigen Sauerstoffatome mit unterschiedlichem π -Bindungsanteil hin. Die Schulter des (5:24)-Wolframat bei 950 cm^{-1} entfällt, dafür tritt ein schwacher Peak bei 957 cm^{-1} auf. Die Bande im Schwingungsbereich verbrückender Sauerstoffatome ist im (2:11)-Wolframat mit 892 cm^{-1} um 5 Wellenzahlen höher.

Das (2:11)-Wolframat zeigt ebenso wie das (5:24)-Wolframat, aber im Gegensatz zum Deka- und Hexawolframat, OH-Valenz- und Deformationsschwingungen. Die letztere liegt bei diesen Verbindungen bei 1630 cm^{-1} , die Valenzschwingung findet sich beim (2:11)-Wolframat bei 3460 , beim (5:24)-Wolframat bei 3495 cm^{-1} . Die Abbn. 2 und 3

zeigen die Spektren, Tab. VII die Bandenlagen für das Anion des TPP-(2:11)-wolframats.

Stark abweichend von den Spektren sämtlicher bisher bekannter Polywolframate sind die des Iso-(1:6)-wolframats. Auf einige Charakteristika wurde bereits hingewiesen. Die intensivste Raman-Streulinie liegt mit 990 cm^{-1} zwischen den Werten, die für das Deka- und das Hexawolframat beobachtet wurden. Die Bande kann den Valenzschwingungen terminaler Sauerstoffatome in W-O-Bindungen zugeordnet werden, deren Bindungslänge bei etwa $1,7\text{ Å}$ liegen sollte. Oberhalb dieser Frequenz wird im IR-Spektrum eine für Isopolywolframationen sehr hohe Absorptionsbande bei 1008 cm^{-1} gefun-

Abb. 2. IR-Spektrum des TPP-(2:11)-wolframats.

Abb. 3. Ramanspektrum des TPP-(2:11)-wolframats.

den. Bei Zuordnung dieser Bande zu Schwingungen endständiger Sauerstoffatome sollten in dem Anion W–O–Bindungen mit noch größerer Kraftkonstante, entsprechend einem höheren π -Bindungsanteil, auftreten. Die Ramanbande mittlerer Intensität bei 973 cm^{-1} entspricht der IR-Absorptionsbande bei 967 cm^{-1} und ist nach den Zuordnungsregeln von R. MATTES¹⁹ ebenfalls auf Schwingungen von Sauerstoffatomen an freien Oktaederecken gegen die zentralen Wolframatome der jeweiligen Koordinationspolyeder zurückzuführen.

Im Unterschied zu den bisher bekannten IR-Spektren von Isopolywolframationen wird beim Iso-(1:6)-wolframat die intensivste IR-Bande (914 cm^{-1}) im Bereich der Schwingungen eckenver-

brückender Sauerstoffatome beobachtet, was einer relativen Erhöhung der Anzahl von W–O–W-Brücken im Iso-(1:6)-wolframat gegenüber dem $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ und dem $\text{H}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{5-}$ entsprechen kann. Die Schwingung verursacht auch eine sehr schwache Ramanlinie bei 915 cm^{-1} . Die IR-Absorptionsbande oberhalb von 800 cm^{-1} , die den Schwingungen kantenverbrückender Sauerstoffatome zuzuschreiben ist, ist stark verbreitert. Sie erreicht ihr Maximum bei 812 cm^{-1} und weist bei 799 cm^{-1} eine Schulter auf. Die Verbreiterung der Bande wird wahrscheinlich durch das Auftreten von

mit etwas unterschiedlichen Bindungswinkeln her-

Abb. 4. IR-Spektrum des Tetraphenylphosphonium-iso-(1:6)-wolframats.

Abb. 5. Ramanspektrum des Tetraphenylphosphonium-iso-(1:6)-wolframats.

vorgerufen. Bei 553 cm^{-1} wird eine Bande beobachtet, die IR- und ramanaktiv ist. Im niederfrequenten Bereich ist das Polyanion insbesondere durch die IR-Banden bei 402 , 379 und 341 cm^{-1} und durch einen intensiven Raman-Peak bei 211 cm^{-1} gekennzeichnet. Die Abbn. 4 und 5 zeigen die vollständigen Spektren, Tab. VIII die für das Anion charakteristischen Banden.

Tab. VIII. Schwingungsspektren des Tetraphenylphosphonium-iso-(1:6)-wolframats $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2\text{H}_2\text{W}_6\text{O}_{20}$.

IR-Banden [cm^{-1}]	Ramanbanden [cm^{-1}]
1008 w	990 vs
967 m	973 s
914 vs	915 vw
	892 w
875 vw	882 w
812 s, br	
799 sh	
553 w	554 w
	538 w, br
402 m	
379 m	
363 w	
341 m	345 vw, br
292 w, br	
278 w, br	
240 vw, br	
	211 s
	167 sh
	139 sh
	105 m
	77 m

UV-Spektren

Die UV-Spektren der TPP-isopolywolframate wurden an 10^{-4} M Lösungen in Acetonitril aufgenommen. Wegen der recht starken Absorption des Kations im Bereich zwischen 250 und 280 nm (mit drei Maxima bei 262 , 268 und 276 nm) sind Unterschiede nur im langwelligen Gebiet erkennbar. Abb. 6 zeigt die Spektren von TPP-bromid, TPP-dekawolframat, TPP-hexawolframat und TPP-iso-(1:6)-wolframat. Die Spektren des (5:24)- und des (2:11)-Wolframats sind von dem des letzteren praktisch nicht unterscheidbar. Besonders charakteristisch ist im Dekawolframatspektrum eine Bande bei 324 nm . Im Hexawolframat ist der Anstieg der Extinktionskurve zu kürzeren Wellenzahlen verschoben, er beginnt erst bei etwa 340 nm . Unterhalb 300 nm verstärkt sich die Absorption und deutet die für das Hexawolframat charakteristische Bande bei 275 nm an²⁰.

Die Spektren der anderen TPP-wolframate sind wenig ausgeprägt. Die Lösungen ergeben gegenüber der Lösung des TPP-bromids im Bereich von 400 bis 280 nm einen nach kürzeren Wellenlängen zunehmenden Anstieg der Extinktionswerte und tragen dazu bei, daß das Absorptionsminimum im Gebiet bei 250 nm bei höheren Extinktionswerten liegt.

Die Extinktionskoeffizienten der Absorptionsbanden der untersuchten TPP-isopolywolframate liegen in der Größenordnung von $10^4\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$. Absorptionsbanden, die auf $d \rightarrow d$ -Übergänge zurückzuführen sind, weisen dem Paritätsverbot entsprechend um zwei bis drei Zehnerpotenzen kleinere Extinktionskoeffizienten auf und sind für Wolfram-(VI)-ionen mit einer $5d^0$ -Elektronenkonfiguration nicht anzunehmen. Wahrscheinlich werden die Absorptionsbanden der Isopolywolframationen durch Elektronenübergänge zwischen den als Liganden fungierenden Sauerstoffatomen und den Wolfram-Atomen verursacht und sind als Charge-Transfer-Banden zu betrachten. Diese Elektronenübergänge aus den p-Orbitalen des Sauerstoffs in die freien d-Orbitale des Wolframs können in Übereinstimmung mit der Laporte-Regel als intensitätsstarke Absorptionen im UV-Bereich auftreten. Ob an den Übergängen bevorzugt terminale oder verbrückende Sauerstoffatome beteiligt sind, läßt sich noch nicht entscheiden.

Konzentrations-, Zeit- und Temperatureinfluß auf die Fällung von TPP-Isopolywolframat

Die Gleichgewichte in angesäuerten Wolframatlösungen sind nicht nur abhängig von der Wasserstoffionenkonzentration, sondern daneben laufen Alterungsvorgänge ab. Eine Temperaturerhöhung hat zumindest insofern einen Einfluß, als sie diese Alterungsvorgänge beschleunigt. Auch die Gesamtkonzentration an Wolframat ändert die Gleichgewichtslage; bei hoher Verdünnung sollten niedrig aggregierte Anionen begünstigt sein. Aus diesen Gründen wurden Fällungen mit TPP-bromid unter veränderten Bedingungen untersucht. Frisch auf die Azidifikation $p=0,1$ angesäuerte Natriumwolframatlösungen der Konzentrationen $0,005$, $0,01$, $0,02$, $0,03$ und $0,04\text{ M}$ wurden mit TPP-bromidlösungen der jeweils gleichen Konzentration gefällt. Die Spektren der Fällungen zeigen, daß zwar keine neuen Komponenten auftreten, sich jedoch das Mischungsverhältnis zwischen (5:24)-, (2:11)- und

Abb. 6. UV-Spektren von Tetraphenylphosphoniumbromid (a), TPP-dekawolframat (b), TPP-hexawolframat (c) und TPP-iso-(1:6)-wolframat (d).

Hexawolframat ändert. Die letztere Verbindung tritt nur in den aus 0,03 und 0,04 M Lösungen gefällten Proben in Erscheinung. Auffallend ist eine relative Zunahme der Fällungsmenge mit steigender Verdünnung.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden auf die Azidifikation 1,0 bzw. 2,0 angesäuerte 0,04 M Lösungen unterschiedliche Zeiten stehengelassen, bevor mit TPP-bromid gefällt wurde. Auf Fällungen aus Lösungen mit $p=1,0$ hat die Alterung nur geringfügigen Einfluß. Hauptbestandteil ist jeweils das (5:24)-Wolframat. Die Beimengung an (2:11)-Wolframat nimmt jedoch mit zunehmender Alterung zu. Stärkeren Einfluß hat die Alterung auf Lösungen mit $p=2,0$. Während bei Fällungen aus kurzzeitig gealterten Lösungen das Dekawolframat stark dominiert, ist es in den Spektren von Fällun-

gen, die nach mehrwöchigem Stehen der angesäuerten Lösungen bereitet wurden, kaum noch nachweisbar. Dominierender Bestandteil ist dann das (2:11)-Wolframat, das aus frisch angesäuerten Lösungen dieser Azidifikation überhaupt nicht erhältlich ist.

Untersucht wurden ferner Fällungen aus Lösungen mit $p=1,0, 2,0, 3,0$ und $5,0$ die 2 h am Sieden gehalten worden waren. Das IR-Spektrum der aus einer Lösung mit $p=1,0$ erhaltenen Fällung zeigt neben den Banden des (5:24)-Wolframats interessanterweise auch die des sonst nur bei niedrigem Ansäuerungsgrad auftretenden Iso-(1:6)-wolframats. Möglicherweise kann sich dessen Anion beim Kochen aus dem echten Metawolframation bilden.

Das Fällungsprodukt aus Lösungen, die bei Azidifikationen von 2,0 bis 5,0 gekocht werden, ist

nach den IR-Spektren das Dekawolframat. In diesem Ansäuerungsbereich bewirkt eine Temperaturerhöhung keine Umwandlung wie die Alterung bei Raumtemperatur, sondern eher eine quantitative Bildung und Ausfällbarkeit mit TPP-Ionen.

Quantitative Bestimmung von W-(VI) als TPP-dekawolframat

Die quantitative Fällbarkeit von Wolframat(VI) mit TPP-Ionen wurde bereits von R. RIPAN und C. CALU¹⁰ beschrieben. Die Autoren gehen allerdings davon aus, daß sich bei der Fällung aus saurer Lösung ein „echtes“ Metawolframat,

bildet. Der von ihnen angegebene gravimetrische Faktor ist falsch, auch sichern die angegebenen Versuchsbedingungen keine quantitative Fällung. Ein Metawolframat der o.a. Zusammensetzung wurde bei der vorliegenden Untersuchung nicht beobachtet.

Eine gravimetrische Wolfram-(VI)-bestimmung ist jedoch nach folgender Vorschrift durch Fällung von TPP-dekawolframat, $[P(C_6H_5)_4]_4W_{10}O_{32}$, möglich: Die verdünnte alkalische oder neutrale Wolframatlösung wird mit verdünnter Salzsäure auf einen pH-Wert von ungefähr 2 gebracht.

Die Lösung wird direkt nach dem Ansäuern 30 min am Rückfluß gekocht und anschließend bei etwa 70 °C mit einem Überschuß von 1,6-proz. wäßriger TPP-bromidlösung versetzt. Der leicht filtrierbare Niederschlag von TPP-dekawolframat wird nach dem Erkalten abgesaugt und mit dest. Wasser gewaschen. Nach einstündigem Trocknen bei 100 °C wird der Niederschlag ausgewogen.

Der gravimetrische Faktor beträgt für W 0,4958, für WO_3 0,6253. Bei einer Reihe von Kontrollbestimmungen an Natriumwolframatlösungen waren die Abweichungen vom theoretischen Gehalt <0,2%. Durch welche Begleitelemente die Bestimmung gestört wird, wurde noch nicht untersucht.

Experimentelles

Tetraphenylphosphonium-dekawolframat

Ber. C 31,10 H 2,17 P 3,34 W 49,58,
Gef. C 31,47 H 2,16 P 3,23 W 49,91.

100 ml einer 0,04 M Natriumwolframatlösung werden durch Zugabe von 300 ml 0,04 M Salzsäure auf die Azidifikation $p=3,0$ angesäuert und anschließend mit 100 ml einer 0,04 M wäßrigen TPP-bromidlösung gefällt. Der gelbliche Niederschlag

wird nach Absaugen mit Wasser und Methanol gewaschen und bei 100 °C getrocknet. Durch Umkristallisieren aus heißem Acetonitril erhält man die Verbindung in Form von schwach gelblichen Kristallen. Sie ist unlöslich in Methanol, Äthanol, Aceton, Äther und Chloroform, leicht löslich in Nitrobenzol und Dimethylsulfoxid. Gegenüber starker Natronlauge ist das Salz sehr resistent. Ein alkalischer Abbau gelingt erst durch eine Natriumhydroxidschmelze.

Tetraphenylphosphonium-hexawolframat

Ber. C 27,63 H 1,93 P 2,96 W 52,88,
Gef. C 27,78 H 2,10 P 3,06 W 52,66.

Für die Reindarstellung geht man zweckmäßigerweise von Lösungen der Azidifikation $p=1,4$ (140 ml 0,04 M HCl) aus. Der Niederschlag nach Fällung mit TPP-bromid wird mit Wasser gewaschen und bei 80 °C getrocknet. Das Substanzgemisch wird in 100 ml Methanol gegeben, einige Zeit zum Sieden erhitzt und filtriert. Der unlösliche gelbliche Rückstand besteht aus Dekawolframat. Der methanolische Auszug wird etwas eingeeengt und bei Raumtemperatur zur Kristallisation gebracht. Die kleinen farblosen Kristalle können aus DMSO umkristallisiert werden.

Tetraphenylphosphonium(5:24)-wolframat

Ber. C 31,70 H 2,28 P 3,41 W 48,50,
Gef. C 30,44 H 2,22 P 3,34 W 47,52.

Die Verbindung läßt sich aus einem Fällungsgemisch, das aus Lösungen der Azidifikation $p=1,0$ erhalten wurde, isolieren. Der mit Wasser und Methanol gewaschene Niederschlag wird zunächst bei 85 °C getrocknet, dann in wenig DMSO gelöst. Es wird dann so lange Methanol zugegeben, bis sich eine beim Eintropfen entstandene Fällung gerade noch löst. Ein evtl. verbleibender geringfügiger Niederschlag wird abfiltriert. Durch Zugabe eines großen Überschusses an Methanol wird eine farblose Substanz ausgefällt, während Hexawolframat in Lösung bleibt.

Das Umfällen muß mehrfach wiederholt werden, wobei die Probe jedesmal zunächst sorgfältig getrocknet werden muß, weil sich sonst beim Lösen in DMSO ein Öl bildet. Die farblose, mikrokristalline Verbindung ist unlöslich in Methanol und Aceton, aber leicht löslich in DMSO, DMFA, Äthylenchlorid, Nitrobenzol und Acetonitril.

Tetraphenylphosphonium(2:11)-wolframat

Ber. für (I) C 28,74 H 2,21 P 3,09 W 50,41,
Ber. für (II) C 29,13 H 2,09 P 3,13 W 51,09,
Gef. C 29,14 H 2,13 P 2,95 W 51,07.

Es wird am besten aus Lösungen mit $p=0,7$ ausgegangen. Die Fällung wird zunächst in DMSO gelöst. Durch Zugabe von Methanol wird das (5:24)-

Wolframat, das den Hauptanteil darstellt, ausgefällt. Nach sorgfältigem Filtrieren wird zur Lösung Äther gegeben. Der jetzt ausfallende Niederschlag wird nach Waschen mit Äther bei 100 °C getrocknet. Die Verbindung ist im Gegensatz zum (5:24)-Wolframat in Methanol löslich.

Tetraphenylphosphonium-iso-(1:6)-wolframat

$[P(C_6H_5)_4]_2H_2W_6O_{20}$ (2113,89)

Ber. C 27,40 H 2,01 P 2,94 W 52,43,

Gef. C 27,40 H 1,65 P 3,03 W 52,33.

Die Verbindung wird aus Lösungen mit $p = 0,2$ gewonnen. Wegen der äußerst geringen Ausbeute müssen die Fällungen von mindestens 10 Ansätzen, die sich nach mehrtägigem Stehen gebildet haben, vereinigt werden. Die Abtrennung von (5:24)- und (2:11)-Wolframat, die in dieser Fällung bereits vorhanden sind, gelingt auf folgendem Wege: das Filtrat wird nach mehrstündigem Trocknen bei 75 °C in Nitromethan gelöst. Nach Abfiltrieren von

Ungelöstem wird durch Zugabe von Methanol eine weiße, pulverige Substanz erhalten. Sie ist unlöslich in Methanol und Äther, aber löslich in Äthylenchlorid, Acetonitril und besonders in Nitromethan.

Analytisches

Die IR-Spektren wurden an Nujol-Suspensionen mit den Geräten IR-11 (Wellenzahlbereich $\leq 600 \text{ cm}^{-1}$) und IR-7 ($> 600 \text{ cm}^{-1}$) der Fa. Beckman aufgenommen, die Ramanspektren mit dem Gerät Cary 82 unter Verwendung eines Argon-Lasers als Lichtquelle (Wellenlänge 488 nm). Die spektralphotometrischen Untersuchungen wurden mit dem Beckman-Gerät DK 1 in Quarzküvetten von 0,2 cm Länge vorgenommen. Die Mikroanalysen wurden von der Firma Alfred Bernhardt, 5251 Elbach, durchgeführt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

- ¹ R. GRASE, Dissertation, Freie Universität Berlin 1976.
- ² J. FUCHS, Z. Naturforsch. **28b**, 389 [1973].
- ³ G. HENNING u. A. HÜLLEN, Z. Kristallogr. **130**, 162 [1969].
- ⁴ J. FUCHS, H. HARTL u. W. SCHILLER, Angew. Chem. **85**, 417 [1973]; J. FUCHS, H. HARTL, W. SCHILLER u. U. GERLACH, Acta Crystallogr. **B 32**, 740 [1976].
- ⁵ R. MATTES, H. BIERBÜSSE u. J. FUCHS, Z. Anorg. Allg. Chem. **385**, 230 [1972].
- ⁶ J. FUCHS u. H. HARTL, Angew. Chem. **88**, 386 [1976].
- ⁷ J. FUCHS, S. MAHJOUR u. J. PICKARDT, Angew. Chem. **88**, 385 [1976].
- ⁸ E. KÖNIGER-AHLBORN u. A. MÜLLER, Angew. Chem. **87**, 598 [1975].
- ⁹ M. SHINAGAWA, H. MATSUO u. H. NEZU, Japan Analyst, **20** [1956].
- ¹⁰ R. RIPAN u. C. CALU, Talanta **14**, 887 [1967].

- ¹¹ J. FUCHS u. R. REINHARDT, noch unveröffentlicht.
- ¹² E. BIRKHOLZ, J. FUCHS, W. SCHILLER u. H.-P. STOCK, Z. Naturforsch. **26b**, 365 [1971].
- ¹³ J. FUCHS u. K. F. JAHR, Z. Naturforsch. **23b**, 1380 [1968].
- ¹⁴ P. SOUCHAY, Polyanions et Polycations, Gauthier-Villars, Paris 1963.
- ¹⁵ T. J. R. WEAKLEY (und dort angegebene Literatur); Struct. Bonding (Berlin) **18**, 142 [1974].
- ¹⁶ H. T. EVANS (Jr.), Persp. Struct. Chem. **4**, 1 [1971].
- ¹⁷ K. Y. MATSUMOTO u. Y. SASAKI, Bull. Chem. Soc. Jpn. **49**, 156 [1976].
- ¹⁸ J. F. KEGGIN, Nature (London) **131**, 908 [1933]; Pro. Roy. Soc. A **144**, 75 [1934].
- ¹⁹ R. MATTES, Habilitationsschrift, Universität Münster 1972.
- ²⁰ M. BOYER u. B. LE MEUR, C. R. Acad. Sci. C **281**, 58 [1975].