

## Das Polywolframation Y, ein Dekawolframation

The Polytungstate Y, a Decatungstate

EKKEHARD BIRKHOFF, JOACHIM FUCHS,  
WOLFGANG SCHILLER und HANS-PETER STOCK

Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität  
Berlin

(Z. Naturforsch. 26 b, 365–366 [1971]; eingegangen am 6. Februar 1971)

Das von GLEMSER und Mitarbb.<sup>1</sup> entdeckte Polywolframation Y entsteht beim raschen Ansäuern einer Alkaliwolframat-Lösung auf eine Azidifikation  $x > 1,5$ . Es zeichnet sich durch ein charakteristisches UV-Spektrum aus, das neben einer Schulter bei  $\sim 260 \text{ m}\mu$  eine ausgeprägte Absorptionbande bei  $\sim 320 \text{ m}\mu$  zeigt. Aufgrund von Messungen der Sedimentationsgeschwindigkeit mit der Ultrazentrifuge an  $0,02 \text{ M}$  Natriumwolframat-Lösungen der Azidifikation 2,0, die ein Mol.-Gew. von  $M=3010$  ergaben, formulieren die Autoren das Polywolframation Y als Dodekawolframation  $\text{W}_{12}\text{O}_x(\text{OH})_y^z$ .

CHAUVEAU und Mitarbb.<sup>2</sup> erhielten durch Fällung eisgekühlter Natriumwolframat-Lösung ( $x=2,0$ ) mit gesättigter Kaliumchlorid-Lösung ein amorphes, gelblich gefärbtes Kaliumsalz, dessen wäßrige Lösung die Eigenschaften des Polywolframations Y zeigt. Bezugnehmend auf die obengenannte Mol.-Gew.-Bestimmung und auf die Elementaranalyse formulieren sie dieses Kaliumpolywolframat Y als Pentakalium-hydrogendodekawolframat-4-wasser,  $\text{K}_5\text{HW}_{12}\text{O}_{39} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ .

Nach eigenen Untersuchungen mit der Ultrazentrifuge (Gleichgewichtsmethode) enthalten Kalium-Polywolframat-Y-Lösungen stets ein Gemisch von leichteren ( $M=2630$ ) und schwereren Teilchen. Das Mischungsverhältnis hängt vom Alter der Lösung ab. Das Mol.-Gew.  $M=2630$  entspricht dem eines Dekawolframations, bei dem schwereren Teilchen handelt es sich vermutlich um das  $\psi$ -Metawolframation. Der Unterschied zu dem Befund von GLEMSER und Mitarbb. ist wohl auf die Methode zurückzuführen. Die Trennung zweier derartiger Komponenten, wie sie sich beim Sedimentationsgleichgewicht zeigt, ist in diesem Falle kaum bei einem Sedimentations-Geschwindigkeitsversuch zu erwarten; der letztere wird nur einen Mittelwert ergeben.

UV-Messungen an verschieden gealterten Polywolframat-Y-Lösungen beweisen, daß dieses Teilchen in wäßriger Lösung nur kurzzeitig beständig ist und mit einem anderen Anion im Gleichgewicht steht (Abb. 1). Das IR-Spektrum des Kaliumpolywolframats Y ist im Bereich der W-O-Schwingungen identisch mit dem der kürzlich von JAHR und FUCHS<sup>3</sup> dargestellten (1:5)-Wolframate. Diese werden durch Hydrolyse von Wolfram(VI)-säuretetraalkylester in Gegenwart von Trialkylaminen, und, wie sich jetzt gezeigt hat, auch

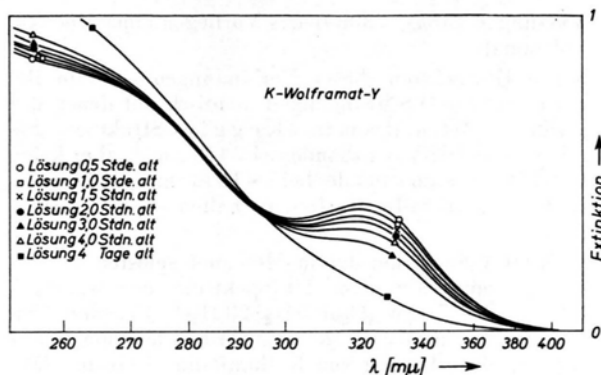


Abb. 1. UV-Spektren verschieden gealterter Lösungen des Kaliumpolywolframats Y ( $c=0,02 \text{ M}$  an  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $d=0,1 \text{ cm}$ ).

durch Fällung von Natriumpolywolframat-Y-Lösung mit neutralen Trialkylammoniumazetat- oder Tetraalkylammoniumhalogenid-Lösungen (Alkyl = Propyl, Butyl, Pentyl, *iso*-Pentyl) erhalten. Es sind wasserfreie Salze der Zusammensetzung  $(\text{HNR}_3)_2\text{O} \cdot 5 \text{WO}_3$  bzw.  $(\text{NR}_4)_2\text{O} \cdot 5 \text{WO}_3$ . Ihr IR-Spektrum zeigt keine OH-Absorptionsbande bei  $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ . Das UV-Absorptionsspektrum des Tetrabutylammoniumsalzes in Aceton weist die für das Polywolframation Y charakteristische Bande bei  $320 \text{ m}\mu$  auf. Ultrazentrifugen-Untersuchungen in Aceton deuten ebenso wie die Bestimmungen des Sedimentations-Gleichgewichtes an wäßrigen Polywolframat-Y-Lösungen auf das Vorliegen eines Dekawolframations  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ . Das Kaliumpolywolframat Y hat demnach nicht die Zusammensetzung  $\text{K}_5\text{HW}_{12}\text{O}_{39} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  ( $K_{\text{ber.}}=6,31\%$ ,  $\text{WO}_3_{\text{ber.}}=89,8\%$ ), sondern  $\text{K}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  ( $K_{\text{ber.}}=5,84\%$ ,  $\text{WO}_3_{\text{ber.}}=90,2\%$ ). Nur auf analytischer Grundlage ist eine Entscheidung zwischen beiden Formeln nicht möglich, zumal das gefällte Kaliumsalz stets etwas Natrium enthält ( $K_{\text{gef.}}=5,50\%$ ,  $\text{WO}_3_{\text{gef.}}=90,2$ ).

Polywolframate mit dem von CHAUVEAU und Mitarbb. für das Polywolframation Y angenommenen Base-Säure-Verhältnis\*\* (5:24) lassen sich jedoch auf anderem Wege darstellen. Sie haben aber zum Polywolframation Y keine strukturelle Beziehung. Bei der Umsetzung einer Trialkylammoniumacetat-Lösung mit einer „echten“ Metawolframat-Lösung, die man durch Auflösen des kristallisierten Natriummetawolframats,  $\text{Na}_6\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2 \cdot 28 \text{H}_2\text{O}$  erhält, fallen Salze aus, die nach Umkristallisieren aus Methanol Trialkylamin und Wolfram im Verhältnis 5:12 enthalten. Sie sind löslich in Methanol, Äthanol und Aceton, die Pentyl- und *iso*-Pentylverbindung auch in Chloroform. Mol.-Gew.-Bestimmungen mit der Ultrazentrifuge an Lösungen des Tripentylammoniumsalzes in Chloroform ( $M_{\text{gef.}}=4048$ ) beweisen ebenso wie dampfdruckosmetrische

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. FUCHS, Institut für Anorgan. Chemie d. F.U. Berlin, D-1000 Berlin 33, Fabekstr. 34–36.

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

<sup>1</sup> O. GLEMSER, W. HOLZNAGEL, W. HÖLTJE u. E. SCHWARZMANN, Z. Naturforsch. 20 b, 725 [1965].

<sup>2</sup> F. CHAUVEAU, M. BOYER u. B. LE MEUR, C. R. Acad. hebd. Séances Sci. 268, 479 [1969].

<sup>3</sup> J. FUCHS u. K. F. JAHR, Z. Naturforsch. 23 b, 1380 [1968].

\*\* Als Base-Säure-Verhältnis bezeichnet man das Verhältnis  $\text{M}_2\text{O} : \text{WO}_3$ .

Messungen ( $M_{\text{gef.}} = 3880$ ) das Vorliegen eines Dodekawolframats.

Die IR-Spektren dieser Verbindungen sind im Bereich der W—O-Schwingungen identisch mit denen der „echten“ Metawolframate (K e g g i n - Struktur). Sie zeigen eine OH-Valenzbande bei  $3470 \text{ cm}^{-1}$ , aber keine HOH-Deformationsbande bei  $\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$ . Die Salze sind somit kristallwasserfrei, enthalten aber OH-Gruppen.

Das UV-Spektrum der in Methanol gelösten Verbindungen entspricht dem UV-Spektrum der wäßrigen Lösung des  $\text{Na}_6\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2 \cdot 28 \text{ H}_2\text{O}$ . Bei der Umsetzung des in Aceton gelösten Tributylammoniumsalzes mit einer Lösung von Kaliumjodid in Aceton fällt wasserfreies „echtes“ Kaliummetawolframat  $\text{K}_6\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2$ .

Die Verbindungen sind also zweifellos „saure“ Salze der Metawolframsäure  $\text{H}_6[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]$  und somit  $[\text{HNR}_3]_5\text{HW}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2$  zu formulieren. Das Auftreten dieser „protonierten“ Metawolframate ist offenbar

<sup>4</sup> M. T. POPE u. G. M. VARGA, Chem. Commun. **1966**, 653.

durch den großen Raumbedarf der Trialkylammoniumionen bedingt.

Interessant ist die Art der Wasserbindung in diesen Salzen. Vom „echten“ Metawolframate,  $\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}$  weiß man, daß sich die beiden Wasserstoffatome im zentralen Hohlraum des Polyanions befinden<sup>4, 5</sup>. Das dritte OH-Proton in den Trialkylammoniumsalzen wird dagegen vermutlich andersartig (peripher) gebunden sein. PMR-Messungen, die diese Frage klären könnten, werden in Kürze durchgeführt.

Das farblose Tributylammoniumsalz,  $[\text{HN}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_5\text{HW}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2$  ( $\text{WO}_3$  ber. 73,6%,  $\text{WO}_3$  gef. 73,7%; Cber. 19,0%, Cgef. 18,9%; Nber. 1,85%, Ngef. 1,81%; Hber. 3,8%, Hgef. 3,8%) wird ebenso wie das gelbe Tributylammoniumpolywolframat Y,  $[\text{NH}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$  ( $\text{WO}_3$  ber. 74,8%,  $\text{WO}_3$  gef. 74,85%; Cber. 18,6%, Cgef. 18,6%; Hber. 3,6%, Hgef. 3,7%; Nber. 1,8%, Ngef. 2,1%) zur Zeit röntgenographisch untersucht.

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

<sup>5</sup> V. J. SPICYN, H. J. LUNK, V. F. CUVAEV u. J. D. KOLLI, Z. anorg. allg. Chem. **370**, 191 [1969].

### Fluorcyclotriphosphazene vom Typ $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{X}^*$

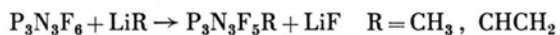
Fluorcyclotriphosphazenes of the Type  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{X}$   
(X =  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CHCH}_2$ ,  $\text{SCH}_3$ ,  $\text{SC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{OC}_6\text{H}_5$ )

E. NIECKE, H. THAMM und O. GLEMSER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen  
(Z. Naturforsch. **26 b**, 366—367 [1971]; eingegangen am 14. Januar 1971)

Im Rahmen unserer Untersuchungen über den Substituenteneinfluß auf die Bindungsverhältnisse im Phosphazenenring cyclischer Fluortriphosphazene haben wir eine Reihe von Fluorcyclotriphosphazenen mit einer exocyclischen P—C-, P—S- und P—O-Bindung synthetisiert.

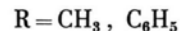
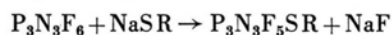
Wie MOELLER und Mitarbb. zeigen konnten, reagieren Organolithium-Verbindungen mit  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_6$  unter LiF-Bildung und Substitution des Phosphazenenringes<sup>2-4</sup>. In gleicher Weise gelingt die Methylierung bzw. Vinylierung des Fluorphosphazenenringes, die gemäß



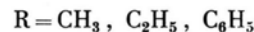
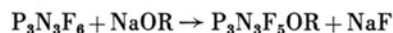
zu den entsprechenden Monosubstitutionsprodukten Methyl- (1) und Vinylpentafluorcyclotriphosphazenen (2) führt.

Äthylmerkaptid setzt sich bekanntlich mit  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_6$  zu Äthylmerkaptidfluorcyclotriphosphazenen um<sup>5</sup>. Über-

trägt man die nucleophile Substitution des Hexafluorcyclotriphosphazens auf einige weitere Merkapptide sowie auf Alkoholate, so lassen sich bei  $-40^\circ \text{C}$  in Äther als Lösungsmittel gemäß



bzw.



die monosubstituierten Verbindungen Methylmerkaptid- (3), Phenylmerkaptid- (4), Methoxy- (5), Äthyl- (6) und Phenylloxipentafluorcyclotriphosphazenen (7) gewinnen.

Die Pentafluorcyclotriphosphazene (1) — (7) sind bei Raumtemperatur wasserklare Flüssigkeiten, die sich unter vermindertem Druck unzersetzt destillieren lassen. Die Zusammensetzung der Verbindungen wird durch das Ergebnis der Elementaranalyse und durch die Aufnahme eines Massenspektrums bewiesen.

Im IR-Spektrum beobachtet man in einem Bereich von  $1260-1285 \text{ cm}^{-1}$  die charakteristischen Absorptionen der asym. PNP-Ringvalenzschwingungen. Die <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren sind aufgrund der komplizierten Kopplungsverhältnisse von komplexer Struktur. Die den Spektren zu entnehmenden Daten für  $\delta^1\text{H}$ ,  $\delta^{19}\text{F}$  und  $\delta^{31}\text{P}$  sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. O. GLEMSER, Anorgan.-Chem. Institut d. Universität, D-3400 Göttingen, Hospitalstr. 8—9.

\* X =  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CHCH}_2$ ,  $\text{SCH}_3$ ,  $\text{SC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{OC}_6\text{H}_5$ <sup>1</sup>  
<sup>1</sup> VI. Mitteilung über Fluorcyclotriphosphazene, V. Mitt.: E. NIECKE, H. THAMM u. O. GLEMSER, Chem. Ber. **103**, 2864 [1970].

<sup>2</sup> T. MOELLER u. F. TSANG, Chem. and Ind. **1961**, 347.

<sup>3</sup> T. MOELLER u. F. TSANG, Chem. and Ind. **1962**, 361.

<sup>4</sup> T. MOELLER, A. FAILLI u. F. TSANG, Inorg. nuclear chem. Letters **1**, 49 [1965].

<sup>5</sup> E. NIECKE, O. GLEMSER u. H. W. ROESKY, Z. Naturforsch. **24 b**, 1187 [1969].

Ver- bindung	$\delta^1\text{H}$ [ppm] (a)			$\delta^{19}\text{F}$ [ppm] (b)	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm] (c)		
	( $\text{CH}_3$ )	( $\text{CH}_2$ )	( $\text{CH}$ )		( $\equiv\text{PF}_2$ )	( $\equiv\text{PF}$ )	
1	-1,77	—	—	70,6	53,9	-8,1	-46,2
2	—	-4,94	-6,52	71,4	67,4	-9,6	-9,8
3	-2,51	—	—	70,7	40,2	-6,3	-47,9
4	—	—	—	70,2	46,8	-7,3	-44,1
5	-3,85	—	—	71,2	69,5	-9,7	-13,5
6	-1,38	-4,24	—	70,9	66,3	-9,6	-12,5
7	—	—	—	70,7	67,9	-9,4	-9,2

Tab. 1. Chemische Verschiebungen  $\delta^1\text{H}$ ,  $\delta^{19}\text{F}$  und  $\delta^{31}\text{P}$  der Pentafluorocyclotriphosphazene (bezogen auf TMS (a),  $\text{CFCl}_3$  (b) und 85-proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (c) als externen Standard, Zentrum des Multipletts (d)).

Ver- bindung		1	2	3	4	5	6	7
Analysen [in %]								
C	ber.	4,89	9,35	4,34	21,2	4,60	8,73	23,0
	gef.	5,10	9,78	4,48	21,3	4,82	8,96	23,4
H	ber.	1,22	1,16	1,09	1,47	1,16	1,82	1,55
	gef.	1,32	1,31	1,18	1,50	1,30	1,96	1,77
F	ber.	38,8	36,9	34,3	28,0	36,4	34,5	29,4
	gef.	38,9	36,3	34,0	28,3	35,9	35,0	28,9
N	ber.	17,2	16,3	15,2	12,4	16,1	15,3	13,0
	gef.	16,9	16,5	15,0	12,3	15,9	15,1	12,7
P	ber.	37,9	36,2	33,5	27,4	35,6	33,8	28,9
	gef.	37,6	36,4	33,3	27,1	35,2	33,4	28,2
S	ber.	—	—	11,6	9,43	—	—	—
	gef.	—	—	11,9	9,65	—	—	—

Tab. 2. Analysenergebnisse der Pentafluorocyclotriphosphazene.

### Arbeitsvorschrift

#### a) $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{CH}_3$ (1)

Als Reaktionsgefäß dient ein 250-ml-Kolben mit aufgesetztem Rückflußkühler und Tropftrichter. Zu 0,1 Mol  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_6$ , gelöst in 100 ml Äther, tropft man unter Rühren und Kühlung (Eisbad) die äquimolare Menge einer 2 M ätherischen Lösung von  $\text{LiCH}_3$ . Man entfernt das Kühlbad, bringt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur und rührt 24 Stdn. bei dieser Temperatur. Anschließend werden die bei 25 °C/0,1 Torr flüchtigen Produkte in eine Kühlfalle gezogen, der Falleninhalte weitgehend vom Äther befreit und die verbleibende Flüssigkeit fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 13 g = 53%, Sdp. (°C/Torr): 65/280.

#### b) $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{CHCH}_2$ (2)

0,1 Mol  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_6$  werden in 100 ml Äther gelöst und unter Rühren bei 0 °C mit der äquivalenten Menge einer 2 M Lösung von  $\text{LiCH}_2\text{CH}_3$  in THF versetzt. Man

rührt die Lösung 5 Stdn. bei dieser Temperatur und filtriert anschließend bei Raumtemperatur unter einer inerten  $\text{N}_2$ -Atmosphäre vom entstandenen LiF ab. Die Reinigung der Substanz an einer 15-cm-Füllkörperkolonne liefert 8,5 g (34%) einer farblosen Flüssigkeit. Sdp. (°C/Torr): 30–32/50.

#### c) $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{SCH}_3$ (3), $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{SC}_6\text{H}_5$ (4), $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{OCH}_3$ (5), $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ (6) und $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{OC}_6\text{H}_5$ (7)

Eine Lösung von 0,1 Mol  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_6$  in 150 ml Äther wird unter Rühren bei -40 °C mit einer Aufschlämmung von 0,1 Mol NaSR bzw. NaOR in Äther versetzt. Nach einigen Stdn. wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gebracht und das entstandene NaF unter einer Schutzatmosphäre durch Filtration abgetrennt. Anschließend wird fraktioniert destilliert. Ausbeute: 16 g = 62% 3, 15,5 g = 65% 4, 15 g = 57% 5, 16,5 g = 60% 6 und 20 g = 63% 7. Sdp. (°C/Torr): 54/60 3, 50–52/0,6 4, 112/760 5, 42/30 6 und 46/0,8 7.