

wasserstoff ein. Nach 7-stdg. Kochen auf dem Wasserbade unter Rückfluß wurde von ausgeschiedenen braunen Flocken abfiltriert. Aus dem gelben Filtrat schied sich nach einigem Stehenlassen reine, nicht umgesetzte Thio-salicylsäure aus. Aus dem Filtrat hiervon wurde durch fraktioniertes Krystallisieren ein schwach gelblicher hygroskopischer Stoff (IV) erhalten, der nach dem Umkrystallisieren aus trockenem Benzol über Paraffin getrocknet wurde. Schmp. 84—86°. Ausb. 4.4 g. Er zersetzt sich sehr leicht in gewöhnlichem Äther, Benzol und in Alkohol durch Hydrolyse mit dem darin enthaltenen Wasser; in den trocknen Lösungsmitteln ist er beständig.

0.5081 g Sbst.: 0.1320 g Sb. — 0.3534 g Sbst.: 0.1133 g AgCl.

$C_{14}H_{10}O_4ClS_2Sb$  (463). Ber. Sb 26.28, Cl 7.65. Gef. Sb 25.97, C 7.75.

Aus der Mutterlauge krystallisierte als Nebenprodukt beim Einengen ein farbloser Stoff (V), der aus Chloroform umkrystallisiert wurde. Ausb. 2.5 g; Schmp. 117—120°.

0.4062 g Sbst.: 0.1431 g Sb. — 0.2150 g Sbst.: 0.1763 g AgCl.

$C_7H_5O_2Cl_2SSb$  (345.7). Ber. Sb 35.20, Cl 20.51. Gef. Sb 35.23, Cl 20.99.

### 143. Karl Friedrich Jahr und Erika Lothar: Zur Chemie der Peroxyverbindungen, I. Mitteil.: Über krystallisierte Peroxywolframate.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 14. März 1938.)

#### I) Zur Einführung.

Das Wasserstoffperoxyd<sup>1)</sup> ist eine der reaktionsfähigsten Verbindungen. Es kann, je nach dem Reaktionspartner und den Versuchsbedingungen, entweder als Oxydationsmittel oder als Reduktionsmittel reagieren. Darüber hinaus ist es aber auch imstande, substituierend zu wirken, indem es die für seinen Aufbau, H.O.O.H, charakteristische —O.O—Brücke, die „Peroxy“-Gruppe, in andere Verbindungen einzubauen vermag. Endlich kennt man noch mehr oder weniger lockere Anlagerungsverbindungen des Wasserstoffperoxyds, Verbindungen also, in die das Wasserstoffperoxyd als unverändertes Molekül eintritt. Soweit diese Körper in wäßriger Lösung existieren, kann man sie als Solvatverbindungen auffassen; soweit sie in krystallisiertem Zustand erhalten werden, handelt es sich offensichtlich um „Perhydrate“ mit Krystallwasserstoffperoxyd.

Die substituierende Eigenschaft des Wasserstoffperoxyds, also seine Fähigkeit, „Peroxy-Verbindungen“ mit den charakteristischen Gruppen —O.O— („Peroxy“-Gruppe) und —O.O.H („Perhydroxy“-Gruppe) zu bilden, macht sich den Metalloxyden und Metallsäuren der Elemente der 4., 5. und 6. Gruppe gegenüber besonders bemerkbar. Alle diese Verbindungen und ihre Salze, z. B. die Peroxytitansäure, das VanadinV-peroxy-sulfat, die Peroxychromsäuren und das ChromVI-peroxyd, die Peroxyuransäure und viele andere entstehen nur in wäßriger Lösung, und zwar fast ausschließlich durch direkte Einwirkung von Wasserstoffperoxyd. Ob etwa noch die Möglich-

<sup>1)</sup> vergl. die Monographie von Willy Machu, „Das Wasserstoffperoxyd und die Perverbindungen“, Verlag von Julius Springer, Wien 1937.

keit besteht, diese Verbindungen ebenso wie andere Peroxysäuren, z. B. die Perschwefelsäure und die Perborsäure, auch durch anodische Oxydation zu gewinnen, ist bisher nicht ausreichend untersucht worden.

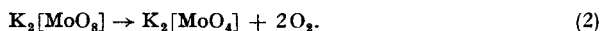
Wenn man das Schrifttum, soweit es sich mit den Peroxyverbindungen der Metallsäuren beschäftigt, genauer durchsieht, so bemerkt man, daß bisher nahezu ausschließlich präparative Methoden verwendet wurden, um die Chemie dieser Stoffe aufzuklären. Man versuchte vorwiegend, aus wasserstoffperoxydhaltigen Lösungen krystallisierte Verbindungen zu erhalten und die Zusammensetzung dieser Stoffe durch chemische Analyse zu ermitteln. Die auf Grund derartiger Untersuchungen geäußerten Vermutungen oder Behauptungen über die Struktur dieser Verbindungen sind daher im allgemeinen auch nur unzureichend mit Beweisgründen gestützt. Sehr selten wurde der Versuch gemacht, den Zustand der Lösungen zu untersuchen, bevor aus ihnen feste Peroxyverbindungen krystallisieren, also festzustellen, welche chemischen Individuen in wäßrigen, wasserstoffperoxydhaltigen Lösungen von Metallsäuren und metallsauren Alkalisalzen existenzfähig sind, und welche Umwandlungen in diesen Lösungen stattfinden. Derartige Untersuchungen sind aber unerläßlich, wenn man sich stichhaltige Vorstellungen über die Entstehungsweise und damit auch über den Aufbau der aus wasserstoffperoxydhaltigen Lösungen krystallisierenden Verbindungen machen und ihre genetischen Beziehungen zueinander aufklären will. Es ist daher das Ziel dieser Arbeitenreihe, die Untersuchung des Lösungszustandes der Peroxyverbindungen an geeigneten Beispielen in Angriff zu nehmen.

Gewählt wurden zunächst die Peroxysäuren, die sich vom sechswertigen Wolfram ableiten. Für diese Wahl waren zwei Gründe maßgebend: Erstens ist der Zustand wäßriger (wasserstoffperoxydfreier!) Wolframatlösungen durch G. Jander und seine Mitarbeiter<sup>2)</sup> bereits ausreichend untersucht worden und in allen Einzelheiten bekannt, so daß die in Aussicht genommenen Untersuchungen auf einer sicheren Grundlage aufgebaut werden konnten. Andererseits war aus dem Schrifttum zu ersehen, daß die Peroxyverbindungen der Wolframsäure sowohl in festem Zustand als auch in wäßriger Lösung nur vergleichsweise geringe Zerfallsgeschwindigkeiten aufweisen. Man konnte also hoffen, sie verhältnismäßig leicht handhaben zu können.

Alle Peroxyverbindungen, die sich von den Metallsäuren der 4., 5. und 6. Gruppe ableiten, sind nämlich instabil. Sie alle zerfallen, in festem Zustand wie in Lösung, von selbst — wenn auch mit sehr verschiedener Geschwindigkeit — in den Ausgangsstoff und in elementaren Sauerstoff. Die Bildung des Kaliumperoxymolybdats  $K_2[MoO_8]$  z. B., das vier „aktive“ (d. h. in vier —O.O-Gruppen gebundene) Sauerstoffatome enthält, vollzieht sich nach folgendem Reaktionsschema (1):



Der Zerfall des Kaliumperoxymolybdats wird durch folgende Gleichung (2) wiedergegeben:



<sup>2)</sup> G. Jander, D. Mojert u. Th. Aden, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **180**, 129 [1929]; K. Fr. Jahr u. H. Witzmann, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **208**, 145 [1932].

Unter Rückbildung des Ausgangsstoffes,  $K_2MoO_4$ , entwickelt sich Sauerstoff. Faßt man beide Gleichungen in eine zusammen (3), so sieht man, daß das Kaliummolybdat in der Gesamtbilanz der Reaktion:



überhaupt nicht mehr in Erscheinung tritt; diese beschreibt lediglich den Zerfall des Wasserstoffperoxyds in Wasser und Sauerstoff. Das Kaliummolybdat spielt hier also die Rolle eines Katalysators: Es beschleunigt den Zerfall des Wasserstoffperoxyds, indem es in der Lösung mit ihm zusammen ein Peroxymolybdat bildet, das schneller zerfällt als das Wasserstoffperoxyd selbst.

Dieses einfache Beispiel zeigt, daß die Untersuchung des Lösungszustandes der Peroxyverbindungen auch die Möglichkeit in sich birgt, zur Aufklärung typischer, im einzelnen oft sehr verwickelt erscheinender Vorgänge der homogenen Katalyse neue, wertvolle Erkenntnisse beizutragen.

## II) Über kristallisierte Peroxywolframate.

In der vorliegenden Veröffentlichung möchten wir nun zunächst eine kritische Übersicht über die bisher bekanntgewordenen festen Peroxywolframate geben, deren Kenntnis für die Chemie ihrer Lösungen von Bedeutung ist.

Mit der Darstellung kristallisierter Peroxywolframate haben sich schon viele Chemiker<sup>3)</sup> beschäftigt, z. B. Bärwald, Möller, Péchard, Kellner, Melikoff, Pissarjewsky, Rosenheim und andere. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen gehen aber oft weit auseinander, und es ist schwer, das Richtige vom Unrichtigen zu scheiden. Die Unbeständigkeit der Verbindungen, die Schwierigkeit, sie genau zu analysieren, und der besonders an den älteren Veröffentlichungen auffallende Mangel an präzisen Angaben über die Versuchsbedingungen, der die Reproduzierbarkeit der Versuche erschwert, werden für das auf diesem Wissensgebiet herrschende Chaos verantwortlich gemacht werden müssen. Im folgenden sollen nun kurz alle diejenigen Angaben zusammengestellt werden, die besonders zuverlässig erscheinen und möglichst von mehreren Autoren bestätigt wurden. Dabei sind grundsätzlich alle diejenigen Verbindungen übergangen worden, die nicht direkt aus wasserstoffperoxydhaltiger Lösung erhalten wurden, sondern vielmehr z. B. durch Umkristallisieren schon erhaltener Peroxywolframate oder durch andere unübersichtliche Manipulationen<sup>4)</sup> als „Zersetzungsprodukte“ gewonnen wurden. Selbstverständlich bleiben auch die festen Zwischenprodukte, die bei der spontanen oder durch Wärmezufuhr erreichten Zersetzung kristallisierter Peroxywolframate gelegentlich gefaßt werden konnten, außerhalb des Rahmens der folgenden Betrachtungen.

### 1) Bemerkungen zur Nomenklatur.

Ehe jedoch mit der Besprechung der einzelnen Salztypen begonnen werden kann, erscheint es notwendig, die Frage der Nomenklatur<sup>5)</sup> zu er-

<sup>3)</sup> vergl. den Abschnitt „Wolfram“ in Gmelins Handb. d. Anorgan. Chemie, 8. völlig neu bearb. Aufl., Berlin 1933, sowie A begg-Auerbach, Handb. d. Anorgan. Chemie, 4. Bd., I [2], Leipzig 1921, S. 840ff.

<sup>4)</sup> vergl. hierzu die Ausführungen von G. J ander u. K. Fr. Jahr, Kolloid-Beih. 41, 13ff. [1935].

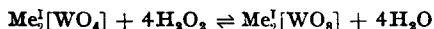
<sup>5)</sup> vergl. hierzu W. Machu, l. c., S. 10ff. Die von uns gewählte Bezeichnungsweise entspricht den von der Internat. Anorgan. Nomenklaturkommission soeben beschlossenen Richtsätzen, für deren Mitteilung wir Hrn. Prof. H. Remy bestens danken.

örterern. Eine einheitliche und zweckmäßige, dem gesamten experimentellen Befund voll gerecht werdende Benennung der Peroxyverbindungen existiert nämlich bisher noch nicht, und es dürfte sich wohl empfehlen, für diese Stoffe zunächst nur solche Bezeichnungen zu wählen, die sich lediglich auf ihre Zusammensetzung, nicht aber auf ihre Struktur beziehen. Die Analyse der Peroxywolframate ergibt direkt nur die Verhältniszahlen, in denen das Metall-oxyd, das Wolframtrioxyd und der „aktive“, d. h. peroxydisch gebundene Sauerstoff zueinander stehen<sup>6)</sup>. Im folgenden wird daher zunächst von den die einzelne Verbindung aufbauenden Bestandteilen (Alkalioxyd, Wolframtrioxyd, aktiver Sauerstoff) jeweils diejenige Anzahl im Namen genannt werden, die mit den anderen zusammen das einfachste, durch die Analyse gebotene ganzzahlige Verhältnis ergibt. So wird z. B. die Verbindung  $1 \text{ K}_2\text{O} \cdot 1 \text{ WO}_3 \cdot 4 \text{ O}_{\text{akt.}}$  aq als Kalium-tetraperoxy(1:1)wolframat und das Salz  $1 \text{ K}_2\text{O} \cdot 2 \text{ WO}_3 \cdot 4 \text{ O}_{\text{akt.}}$  aq als Kalium-tetraperoxy(1:2)wolframat bezeichnet werden. Diese Nomenklatur, die bewußt irgend welche Angaben über eine vermeintliche Struktur der Verbindungen vermeidet, schließt von vornherein jedes Mißverständnis darüber, welche Verbindung gemeint ist, aus.

## 2) Alkali-tetraperoxy(1:1)wolframate.

Aus Alkalimonowolframatlösungen, denen Wasserstoffperoxyd in großem Überschuß zugefügt wurde, konnten, zumal wenn die Lösungen schwach alkalisch reagierten und bei niedrigen Temperaturen gehalten wurden, gelbe Peroxywolframate von ein und demselben Typus gewonnen werden. Es wurden die Salze  $\text{K}_2\text{WO}_8$  aq,  $\text{Na}_2\text{WO}_8$  aq,  $\text{Rb}_2\text{WO}_8$  aq,  $\text{BaWO}_8$  aq sowie das analoge Guanidiniumsalz dargestellt.

Die Verbindungen entstehen offenbar durch Eintritt von Wasserstoffperoxyd in die Monowolframsäure,  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , und enthalten pro Atom Wolfram 4 Atome aktiven Sauerstoff. Sämtliche vier Sauerstoffatome der Monowolframsäure sind also peroxydiert, und man könnte daher diese Verbindungen — über die stöchiometrische Benennung hinausgehend — auch als „Tetraperoxymonowolframate“ bezeichnen. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen, die P. Melikoff und L. Pissarjewsky<sup>7)</sup> zum Teil schon in Händen, aber noch nicht richtig analysiert hatten, wurde von A. Rosenheim, A. Hakki und O. Krause<sup>8)</sup> endgültig sichergestellt. Diese Tetraperoxymonowolframate dürften sich nach dem Reaktionsschema:

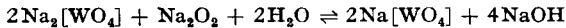


bilden. Selbst in trockenem Zustand und bei niedrigen Temperaturen sind sie nur sehr beschränkt haltbar, beim Erhitzen oder Zerreiben explodieren sie. Bei Einwirkung von Wasser aber zersetzen sie sich unter lebhafter Sauerstoffentwicklung. Die präparative Darstellung und Abtrennung von der Mutterlauge muß daher möglichst rasch vorgenommen werden. Interessant, aber noch völlig ungeklärt ist die Beobachtung, daß die gelben Lösungen der Tetraperoxymonowolframate durch Zugabe überschüssiger Lauge entfärbt

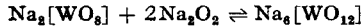
<sup>6)</sup> Vom Wassergehalt der Verbindungen mag in diesem Zusammenhang zunächst abgesehen werden. <sup>7)</sup> B. **31**, 632 [1898].

<sup>8)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **209**, 188 [1932].

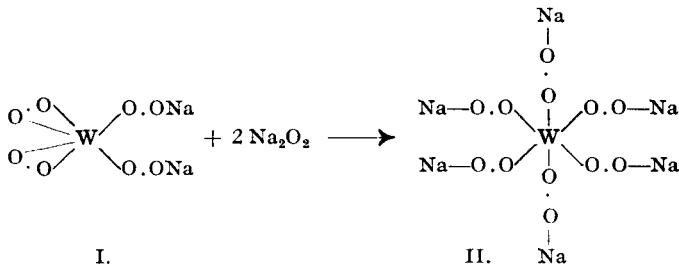
werden. Nach E. Piñerua Alvarez<sup>9)</sup> soll sich hierbei in Natriumwolframatlösungen nach der Formulierung:



ein farbloses Peroxywolframat bilden, das nach der Formulierung von Alvarez dem Persulfat  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  entsprechen würde und angeblich, gemischt mit wasserhaltigem Natriumperoxyd, als amorphes Produkt präparativ zugänglich sein soll. Quantitative Angaben fehlen jedoch leider gänzlich. Wahrscheinlicher ist wohl, daß das gelbe Tetraperoxymonowolframat etwa nach dem Schema:



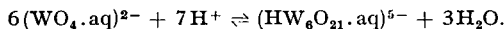
2 Mol. Natriumperoxyd an die beiden mit dem Wolframatom verbundenen Peroxy-Gruppen anlagert:



Nimmt man an, daß die gelbe Farbe der Verbindung I durch die Gegenwart der beiden an ein und dasselbe Wolframatom gebundenen Peroxy-Gruppen ( $-\text{O}-\text{O}-$ ) bedingt ist, so versteht man, daß die Verbindung II, die diese Gruppen nicht mehr enthält, trotz ihres höheren Gehaltes an aktivem Sauerstoff farblos ist.

### 3) Existieren krystallisierte Peroxyhexawolframate?

Säuert man neutrale Wolframatlösungen mehr und mehr an, so vollzieht sich in ihnen ein charakteristischer Polymerisations- bzw. Kondensationsvorgang<sup>10)</sup>, in dessen Verlauf sich die Monowolframsäure-Ionen unter der Einwirkung der Wasserstoffionen in die Ionen einer Isopolysäure, der Hexawolframsäure, umwandeln:



Die Salze dieser Hexawolframsäure sind die „Parawolframate“. Noch stärker saure Salze der gleichen Hexawolframsäure sind die „Triwolframate“ und die „Tetra“- oder „Metawolframate“, wie die folgende Übersicht veranschaulicht<sup>4)</sup>

Parawolframate	$\text{Me}_5^1[\text{HW}_6\text{O}_{21} \cdot \text{aq}]$
Triwolframate	$\text{Me}_4^2[\text{H}_2\text{W}_6\text{O}_{21} \cdot \text{aq}]$
Metawolframate	$\text{Me}_3^3[\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21} \cdot \text{aq}]$

Es würde daher nicht wundernehmen, wenn die im Schrifttum beschriebenen, aus angesäuerten, wasserstoffperoxydhaltigen Wolframatlösungen

<sup>9)</sup> Chem. News **94**, 269 [1906].

<sup>10)</sup> G. Jander u. Mitarbeiter, loc. cit. Eine zusammenfassende Darstellung findet sich bei G. Jander u. K. Fr. Jahr, Kolloid-Beih. **41**, 1 ff. [1935].

gewonnenen Peroxywolframate ebenfalls eine Zusammensetzung hätten, die sie als peroxydierte Hexawolframate der genannten Salztypen erscheinen lassen müßte.

Tatsächlich hat jedoch bisher nur ein einziger Autor, Béla Kellner<sup>11)</sup>, Peroxywolframate des Rubidiums und Caesiums beschrieben, die dem Säure-Basen-Verhältnis der Para- bzw. Metawolframate entsprechen. Es handelt sich um die drei Verbindungen der Tafel 1.

Tafel 1.

1.	$5\text{Cs}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 24\text{O}_{\text{akt.}} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ .....	schwer lösl.	gelb
2.	$5\text{Rb}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 3\text{O}_{\text{akt.}} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .....	schwer lösl.	farblos
3.	$3\text{Cs}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 2\text{O}_{\text{akt.}} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .....	schwer lösl.	farblos

Alle drei Körper sind in Wasser schwer löslich, ebenso wie die entsprechenden Hexawolframate. Die Salze (2.) und (3.) enthalten nur sehr wenig aktiven Sauerstoff und sind farblos, so daß die Vermutung nahe liegt, daß diese Verbindungen normale Para- bzw. Metawolframate waren, die bei der Krystallisation Wasserstoffperoxyd eingeschlossen bzw. mitgerissen hatten. Salz (1.) dagegen ist im Gegensatz zu allen anderen aus sauren Lösungen bisher gewonnenen Peroxywolframate gelb. Sein Gehalt an aktivem Sauerstoff ist sehr hoch (2  $\text{O}_{\text{akt.}}$  pro 1  $\text{WO}_3$ ). „Die Formel ist auch darum interessant, weil das Verhältnis von Sauerstoff zu Krystallwasser 3:2 ist. Es ist das einzige Perwolframat, das mehr Sauerstoff als Wasser enthält. . . . Das Caesiumperwolframat liefert damit auch einen Beweis, daß keine Wasserstoffsperoxyd-, sondern eine Sauerstoffanlagerung vorliegt. Denn es könnte angenommen werden, daß Sauerstoff nicht als solcher, sondern mit einem Molekül Wasser zusammen als Wasserstoffsperoxyd gebunden ist. Da aber in diesem Salz 24 Atome Sauerstoff auf 16 Moleküle Wasser vorhanden sind, muß der Sauerstoff als solcher gebunden sein.“ Nach diesen Angaben<sup>12)</sup> müßte angenommen werden, daß das fragliche Salz (1) tatsächlich ein echtes Peroxyhexawolframat gewesen ist.

Da jedoch dieses Caesiumsalz das einzige Peroxyhexawolframat darstellt, das in der Literatur bisher überhaupt beschrieben wurde, so muß die Existenz krystallisierter Salze peroxydierter Hexawolframsäuren vorläufig noch als zweifelhaft gelten.

#### 4) Alkali-tetraperoxy(1:2)wolframate und verwandte, sauerstoffärmere Peroxywolframate.

In allen anderen, von den verschiedensten Autoren angegebenen Peroxywolframate finden wir stets das Säure-Basen-Verhältnis 1  $\text{Me}_2\text{O} : 2\text{WO}_3$  wieder. Der Gehalt dieser Verbindungen an aktivem Sauerstoff wird dagegen sehr verschieden angegeben. Die maximale Menge an peroxydisch gebundenem Sauerstoff findet sich in dem Salztypus  $\text{Me}'_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3 \cdot 4\text{O}_{\text{akt.}} \cdot \text{aq}$ . Ein Kalium-, ein Barium- und ein Guanidiniumsalz dieser Zusammensetzung wurden von A. Rosenheim, M. Hakki und O. Krause<sup>8)</sup> dargestellt und sorgfältig analysiert, nachdem das Kaliumsalz bereits von B. Kellner<sup>13)</sup> beschrieben worden war. Tafel 2 bietet eine Zusammenstellung der Peroxywolframate vom Typus  $\text{Me}'\text{O} \cdot 2\text{WO}_3 \cdot x\text{O}_{\text{akt.}} \cdot \text{aq}$ .

<sup>11)</sup> Dissertat. Berlin (Univers.) 1909.

<sup>12)</sup> B. Kellner, l. c., S. 24.

<sup>13)</sup> l. c., S. 11 ff., S. 15.

Tafel 2.

$K_2O \cdot 2WO_3 \cdot 4O_{akt} \cdot aq$	$Li_2O \cdot 2WO_3 \cdot 2O_{akt} \cdot aq$
$BaO \cdot 2WO_3 \cdot 4O_{akt} \cdot aq$	$Na_2O \cdot 2WO_3 \cdot 1O_{akt} \cdot aq$
$MgO \cdot 2WO_3 \cdot 3O_{akt} \cdot aq$	$SrO \cdot 2WO_3 \cdot 1O_{akt} \cdot aq$
$CaO \cdot 2WO_3 \cdot 2.66O_{akt} \cdot aq$	$BaO \cdot 2WO_3 \cdot 1O_{akt} \cdot aq$

Im Gegensatz zu den Tetraperoxymonowolframaten der Zusammensetzung  $Me_2[WO_8] \cdot aq$  sind die in Tafel 3 zusammengefaßten Verbindungen des Wasserstoffperoxyds sämtlich farblos und relativ beständig. B. Kellner beschreibt das Kaliumsalz  $K_2O \cdot 2WO_3 \cdot 4O_{akt} \cdot 4H_2O$  folgendermaßen:

„Das Kaliumperwolframat ist sehr beständig, verwittert nicht und verliert keinen Sauerstoff. In verschlossener Flasche hatte es sich nach zehn Monaten nicht verändert und behielt seinen Titwert. Da es sehr beständig ist und sich leicht rein darstellen läßt, wäre es sehr geeignet zur Einstellung einer Permanganatlösung. Zu diesem Zweck habe ich es bei meiner Arbeit öfter benutzt. Wenn mit Kaliumtetroxalat auch eingestellt wurde, stimmen die beiden Methoden sehr gut überein.“

Daß es sich bei dieser Verbindung um eine echte Peroxyverbindung handelt und nicht nur um ein Perhydrat, konnte ebenfalls B. Kellner schon feststellen. Er schreibt:

„Die Formel könnte vielleicht auch so beschrieben sein:  $K_2O \cdot 2WO_3 \cdot 4H_2O_2$ , und das wäre eine einfache Wasserstoffsuperoxydanlagerung. Das ist aber nicht der Fall, denn das Salz kann bei 100° vollständig entwässert werden, ohne Sauerstoff zu verlieren. Dann wäre die Formel  $K_2O \cdot 2WO_3 \cdot 4O_{akt}$ .“

Ferner schreibt Kellner:

„Das Kaliumperwolframat ist im Wasser löslich, eine Alkohol-Äther-Mischung fällt es aus. Die wäßrige Lösung ist farblos, nicht gelb. Das Salz reagiert schwach sauer, weil die Sauerstoffaufnahme die Acidität der Wolframsäure verstärkt. . . . In alkalischer Lösung zersetzt es sich unter Sauerstoffentwicklung, in Schwefelsäurelösung nur bei stärkerem Erhitzen. Mit Salzsäure zersetzt es sich unter Chlorentwicklung. Im reinen Wasser gelöst, entwickelt es langsam Sauerstoff und zersetzt sich mit der Zeit. Aus Wasser läßt es sich auch nicht ohne weiteres umkrystallisieren, vielmehr erst nach Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd.“

Diese Zitate dürften wohl zur Genüge erkennen lassen, daß das beschriebene Peroxywolframat eine verhältnismäßig sehr beständige Verbindung darstellt. Man kann daher vermuten, daß auch in wäßriger Lösung dem Salztypus  $Me_2O \cdot 2WO_3 \cdot 4O_{akt}$  eine besondere Bedeutung zukommt. Die Ergebnisse der Wasserstoffionen-Konzentrationsmessungen, die wir an verschieden stark angesäuerten Natriumperoxywolframatlösungen durchgeführt haben, bestätigen diese Vermutung in vollem Umfang<sup>14)</sup>.

Daß aber andererseits auch die Alkali-tetraperoxy(1:2) wolframate in wäßriger Lösung unter Sauerstoffabgabe von selbst zerfallen, geht ebenfalls schon aus den oben zitierten Angaben Kellners hervor. Es ist daher auch die Vermutung nicht von der Hand zu weisen, daß die in Tafel 2 aufgeführten, sauerstoffärmeren Salze bereits Zersetzungsprodukte der Alkali-tetraperoxy-(1:2) wolframate darstellen.

##### 5) Eigene Versuche zur Darstellung krystallisierter Peroxywolframate aus angesäuerten Wolframatlösungen.

Da im Rahmen dieser Arbeit vor allem diejenigen Peroxywolframate interessierten, die aus angesäuerten Lösungen gewonnen werden können, wurde

<sup>14)</sup> Über diese Messungen wird in dieser Zeitschrift demnächst berichtet werden.

zunächst versucht, eine Kaliumparawolframatlösung (Vers. 1) und eine Kaliummetawolframatlösung (Vers. 2) nach Zusatz von überschüssigem Wasserstoffperoxyd zur Krystallisation zu bringen.

Versuche 1 und 2: Es wurden je 10 g (30.7 Millimole)  $K_2WO_4$  in 50 ccm Wasser gelöst. Dann wurden langsam je 19.3 ccm (35.4 MM) bzw. 24.8 ccm (45.5 MM) eines genau 30%  $H_2O_2$  enthaltenden Perhydrols (Merck, Spezialsorte für die Tropen) in einem Guß in die beiden Polywolframatlösungen hineingebracht. In der ersten Lösung (Vers. 1) verhielten sich die molaren Mengen der Reaktionsteilnehmer  $K_2WO_4$ ,  $HNO_3$  und  $H_2O_2$  wie 6 : 6.92 : 24.2, in der zweiten Lösung (Vers. 2) wie 6 : 8.9 : 24.2. Beide Versuche führten zu intensiv gelben Lösungen, die langsam Sauerstoff entwickelten; sie wurden über  $P_2O_5$  im Vakuum konzentriert. Während sich nun aber aus der stärker sauren Lösung (Vers. 2) nur ein amorph erscheinendes, in seiner ganzen Beschaffenheit an Wolframsäurehydrat erinnerndes, farbloses Produkt abschied, das nicht näher untersucht wurde, bildeten sich in der dem Säure-Basen-Verhältnis der Parawolframate entsprechenden Lösung (Vers. 1) lange, glänzende, gut ausgebildete und in strahlenförmigen Aggregaten angeordnete, farblose Krystalle, die durch eine Glasfilternutsche filtriert, mit wenig kaltem, salpetersäurehaltigem Wasser und mit Aceton gewaschen und über konz. Schwefelsäure getrocknet wurden. Die  $[H^+]$  der Mutterlauge dieser Krystalle lag über  $10^{-1.7}$ .

Die Analyse des so gewonnenen Peroxywolframats geschah in folgender Weise: Der Gehalt an  $WO_3$  wurde durch Fällung als Mercurowolframat und Wägung des verglühten Niederschlags ermittelt. Das  $K_2O$  wurde im Filtrat der Mercurowolframatfällung nach Entfernung des überschüssigen Mercuronitrats mit  $H_2S$  als  $K_2SO_4$  bestimmt. Der aktive Sauerstoff endlich wurde durch jodometrische und manganometrische Titration ermittelt. Beide Titrationsreaktionen verlaufen in der Nähe des Endpunkts nur noch sehr langsam, ein Umstand, der für den Gehalt an aktivem Sauerstoff leicht zu niedrige Werte vortäuscht. Die Analyse des nach der obigen Vorschrift in zwei Ansätzen erhaltenen Salzes ergab folgende Zahlen (Tafel 3):

Tafel 3.

Ansatz 1				Ansatz 2			
$K_2O$	$WO_3$	Oakt.		$K_2O$	$WO_3$	Oakt.	
		mang.	jod.			mang.	jod.
13.34%	66.74%	8.98%	8.98%	13.58%	66.63%	9.08%	8.94%
13.34%	66.34%	9.07%	9.02%	13.92%	67.21%		8.98%
Zusammensetzung:				Zusammensetzung:			
1.00 $K_2O$ · 2.03 $WO_3$ · 3.98 Oakt. · aq				1.00 $K_2O$ · 1.98 $WO_3$ · 3.85 Oakt. · aq			

Das analysierte Peroxywolframat ist also identisch mit dem oben erwähnten, bereits von B. Kellner und A. Rosenheim beschriebenen Kaliumtetraperoxy(1:2)wolframat und zeigt alle bereits ausführlich besprochenen Eigenschaften dieser Verbindung. Zur Kontrolle der Identität des nach der obigen Vorschrift erhaltenen Salzes mit dem von A. Rosenheim<sup>8)</sup> beschriebenen „Per-Di wolframat“ wurde dessen Darstellung nach den Angaben Rosenheims, der vom festen Kaliumparawolframat ausging, genau wieder-



holt. Tatsächlich wurde eine Verbindung erhalten, die in ihrer Zusammensetzung (1.00  $K_2O$ .2.03  $WO_3$ .3.86  $O_{akt.}$ .aq) und in ihren Eigenschaften mit der oben beschriebenen völlig übereinstimmte.

Schließlich sei noch erwähnt, daß aus einer dem Säure-Basen-Verhältnis der Parawolframate entsprechenden, salpetersauren Kaliumwolframatlösung bei noch größerem Überschuß an Wasserstoffperoxyd (6 Mol.  $K_2WO_4$  : 7 Mol.  $HNO_3$  : 30 Mol.  $H_2O_2$ !) nach anfänglicher Abscheidung der beschriebenen Nadeln ein farbloser, amorph erscheinender, an  $WO_3$ .aq erinnernder Niederschlag ausfiel. Die  $[H^+]$  der über dieser Fällung stehenden Mutterlauge betrug etwa  $10^{-1}$ . Damit konnte eine Beobachtung bestätigt werden, die bereits B. Kellner<sup>11)</sup> in seiner Dissertation folgendermaßen beschrieben hat: „...Dieselben Krystalle bilden sich auch mit 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd, doch ist die Ausbeute viel geringer. ... Aus der Mutterlauge fällt nach einigen Tagen ein amorphes Pulver, das auch Sauerstoff enthält, aber keine einheitliche Zusammensetzung hat.“

### 6) Zusammenfassung und Schlußfolgerungen.

Die kritische Würdigung der in der chemischen Literatur verstreuten Angaben über die Existenz und Zusammensetzung krystallisierter Peroxywolframate führt im Zusammenhang mit dem Ergebnis der eigenen präparativen und analytischen Untersuchungen zu folgendem vorläufigen Gesamtbild:

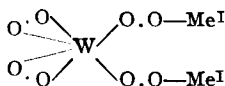
1) Aus neutralen oder schwach alkalischen, wasserstoffperoxyd-reichen Alkaliwolframatlösungen krystallisiert ein einheitlicher Salztyp der Zusammensetzung  $1 Me_2O$ . $1 WO_3$ . $4 O_{akt.}$ .aq. Es sind die gelben Alkali-tetraperoxy-(1:1)wolframate. In stärker alkalischer Lösung wandeln sich diese gelben Salze, wahrscheinlich unter Anlagerung von Natriumperoxyd, in farblose Verbindungen um.

2) Aus schwach sauren, wasserstoffperoxyd-reichen Alkaliwolframatlösungen krystallisiert ein zweiter, einheitlicher Salztyp, die Alkali-tetraperoxy(1:2)wolframate der Zusammensetzung  $Me_2O$ . $2 WO_3$ . $4 O_{akt.}$ .aq. Diese Verbindungen sind sämtlich farblos und im festen Zustand sehr viel beständiger als die gelben Peroxywolframate. In beiden Salztypen ist der gesamte aktive Sauerstoff wahrhaft peroxydisch gebunden<sup>15)</sup>.

3) Sichere Anhaltspunkte für die Existenz krystallisierter, insbesondere sauerstoffreicher, Peroxyhexawolframate oder anderer Peroxypolywolframate sind bisher nicht bekannt geworden. Gewisse Beobachtungen an wasserstoffperoxyd-armen Lösungen von Alkalipolywolframatzen zwingen jedoch zu der Annahme, daß in diesen Lösungen peroxydierte Polywolframsäuren existieren. Wir werden diese Beobachtungen später mitteilen.

4) Über die Konstitution der Peroxywolframate können heute noch keine sicheren Angaben gemacht werden. Die im folgenden entwickelten Vorstellungen dürfen nur als Arbeitshypothese gewertet werden.

Stellt man sich die Alkali-tetraperoxy(1:1)wolframate als Abkömmlinge der Monowolframsäure,  $H_2WO_4$ , vor, so ergibt sich für sie die Formulierung  $Me_2[WO_8]$ .aq und nebenstehender Aufbau. Sämtliche Sauerstoff-

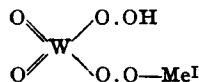


<sup>15)</sup> Wir berichten über diese Frage in unserer II. Mittel.

atome der Monowolframsäure sind also peroxydiert, und man kann annehmen, daß die Gegenwart der beiderseitig an das Wolframatom gebundenen Peroxygruppen(—O.O—) die gelbe Farbe dieses Salztyps bedingt. Die Auffassung, daß die Alkali-tetraperoxy(1:1)wolframate Salze einer Tetraperoxy-monowolframsäure sind, zwingt ferner zu der Annahme, daß sie in wäßriger Lösung in einfach molekularer Verteilung vorliegen.

Die Alkali-tetraperoxy(1:2)wolframate wurden von A. Rosenheim<sup>6)</sup> ohne nähere Begründung als Salze einer „Per-Diwoframsäure“ betrachtet und unter Berücksichtigung der unrichtigen<sup>16)</sup> Beobachtung, daß nur die Hälfte ihres aktiven Sauerstoffs wahrhaft peroxydisch gebunden sei, formuliert. Es liegt jedoch kein Grund dafür vor, für diesen Verbindungstyp einen unnötig komplizierten Aufbau anzunehmen. Die Auffassung, daß die Alkali-tetraperoxy(1:2)wolframate Salze einer Diperoxy-monowolframsäure sind, ist vielmehr für die Erklärung und Formulierung dieser Verbindungen völlig ausreichend. Der gesamte aktive Sauerstoff der Alkali-tetraperoxy-(1:2)wolframate ist wahrhaft peroxydisch gebunden; da diese Salze jedoch im Gegensatz zu den gelben Alkali-tetraperoxy(1:1)wolframat-arten farblos sind, kann vielleicht angenommen werden, daß ihr Per-Sauerstoff in Gestalt von Perhydroxy- (nicht Peroxy-) Gruppen vorliegt. Dieser Salztyp ist daher am einfachsten als  $\text{Me}^I[\text{HWO}_6] \cdot \text{aq}$  zu formulieren und durch nebenstehendes Strukturbild wiederzugeben.

Wenn die Alkali-tetraperoxy(1:2)wolframate tatsächlich die Alkalisalze einer einbasischen Diperoxy-monowolframsäure sind, so müssen auch sie — ebenso wie die Alkali-tetraperoxy(1:1)wolframate — in wäßriger Lösung einfach molekular verteilt sein.



Durch Molekulargewichtsbestimmungen, die nach der Dialysen-Methode von H. Brintzinger<sup>17)</sup> an wasserstoffperoxyreichen Alkaliwolframatlösungen verschiedener  $[\text{H}^+]$  durchgeführt wurden, konnte diese Annahme vollauf bestätigt werden. Wir werden diese Versuche demnächst mitteilen.

#### 144. Karl Friedrich Jahr und Erika Lothar: Zur Chemie der Peroxyverbindungen, II. Mittel.: Über die Bindungsart des aktiven Sauerstoffs der Alkali-tetraperoxy(1:2)wolframate. Ein Beitrag zur Beurteilung der „Riesefeld-Probe“.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald.]  
(Eingegangen am 14. März 1938.)

Sowohl die jodometrische und manganometrische Titration der Peroxyverbindungen in saurer Lösung wie die wohl noch genauere Methode ihrer thermischen Zersetzung — hier wird die entwickelte Sauerstoffmenge gasvolumetrisch ermittelt — geben uns lediglich über den Gesamtgehalt an aktivem Sauerstoff Auskunft. Über die Art seiner Bindung, insbesondere über die Frage, ob es sich um „peroxydisch“ oder um „perhydratisch“ gebundenen Sauerstoff handelt, vermögen diese Methoden nichts auszusagen. Um exaktere Vorstellungen über Aufbau und Struktur der einzelnen Verbindungen entwickeln zu können, ist aber die Kenntnis eines Verfahrens zur Unterscheidung beider Bindungsarten unerläßlich.

<sup>16)</sup> vergl. unsere II. Mittel. <sup>17)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **232**, 415 [1937].