

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

71. Jahrg. Nr. 6. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 1127–1382 — 6. Juni

181. Karl Friedrich Jahr und Erika Lothar: Zur Chemie der Peroxyverbindungen, III. Mittel.: Über den Lösungszustand der Peroxywolframate (Messungen der $[H^+]$ wasserstoffperoxydhaltiger Natriumwolframat-Lösungen).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald.]
(Eingegangen am 21. April 1938.)

Wie die Erfahrungen, die bei der Untersuchung¹⁾ der kristallisierten Peroxywolframate gewonnen wurden, in voller Deutlichkeit erkennen lassen, sind für die Art der Verbindung, die in wasserstoffperoxydhaltigen Wolframatlösungen vorzugsweise entsteht, in hohem Grade die jeweils herrschenden Versuchsbedingungen maßgebend, und zwar — abgesehen von der Temperatur — vor allem die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer. Diese sind: 1) Das Wolframat, 2) das Wasserstoffperoxyd und 3) das Wasserstoff- bzw. Hydroxylion. Daß auch die $[H^+]$ von wesentlicher Bedeutung sein muß, hat schon die Erfahrung gezeigt, daß bei gleich großem Überschuß an Wasserstoffperoxyd aus Lösungen geringer Acidität Tetraperoxymonowolframate, $Me_2[WO_6].aq.$, aus sauren Lösungen dagegen Hydrogen-diperoxy-monowolframate, $Me^+[HWO_6].aq.$, kristallisieren. Noch deutlicher zeigen die folgenden Beobachtungen den entscheidenden Einfluß der $[H^+]$.

1) Grundlegende Beobachtungen.

Schon gleich zu Beginn der hier beschriebenen Experimentaluntersuchung wurde beobachtet, daß sich die $[H^+]$ wäßriger Alkaliwolframat- und Alkali-polywolframat-Lösungen sehr wesentlich ändert, wenn eine neutral reagierende Lösung von Wasserstoffperoxyd zugegeben wird. In welcher Richtung und in welchem Ausmaß diese p_H -Änderung erfolgt, hängt einmal von der Menge des zugesetzten Wasserstoffperoxyds, vor allem aber von der ursprünglichen $[H^+]$ der Wolframatlösung, oder mit anderen Worten davon ab, ob die Lösung vor dem Wasserstoffperoxydzusatz vorwiegend Mono- oder Hexawolframat-ionen enthält. Wir beobachteten:

a) Monowolframatlösungen werden nach Zusatz von Wasserstoffperoxyd in geringem Überschuß stärker alkalisch: Das p_H von 0.025-m. Natriummonowolframat beträgt 7.6. Enthält aber die gleiche Lösung noch

¹⁾ K. Fr. Jahr u. E. Lothar, B. 71, 894, 903 [1938].

2.5 Mol. Wasserstoffperoxyd, bezogen auf ein Mol. Natriummonowolframat (ist sie also zugleich 0.0625-*m.* an H_2O_2), so beträgt ihr p_{H} 10.8! Die Lösung ist also unter der Einwirkung des Wasserstoffperoxyds stark alkalisch geworden.

b) Hexawolframatlösungen werden nach Zusatz von Wasserstoffperoxyd stärker sauer: Das p_{H} einer an WO_3 0.025-*m.* Lösung von Natriumparawolframat, $\text{Na}_5[\text{HW}_6\text{O}_{21}] \cdot \text{aq}$, beträgt 6.3. Enthält aber diese Lösung zugleich zwei Mol. Wasserstoffperoxyd auf ein Mol. WO_3 (ist sie also zugleich 0.05-*m.* an H_2O_2), so beträgt ihr p_{H} 2.95! Ganz analog verhält sich eine an WO_3 0.025-*m.* Lösung von Natriummetawolframat, $\text{Na}_3[\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21}] \cdot \text{aq}$, mit dem p_{H} 3.9: Beträgt ihr Gehalt an Wasserstoffperoxyd vier Mol. H_2O_2 auf ein Mol. WO_3 (ist die Lösung also 0.1-*m.* an H_2O_2), so mißt man das p_{H} 3.0. Para- und Metawolframatlösungen werden also unter der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd deutlich saurer.

Monowolframat- und Hexawolframatlösungen verhalten sich demnach gegen Wasserstoffperoxyd ganz verschieden. Wir haben es hier geradezu mit einer neuen, höchst charakteristischen Reaktion zur Unterscheidung der beiden, in ihren chemischen Eigenschaften sonst so ähnlichen Ionenarten zu tun!

Da bei diesen Versuchen sowohl zu den Mono- wie zu den Hexawolframatlösungen nur reinstes, zuvor genau neutralisiertes Wasserstoffperoxyd (Perhydrol Merck, p. a., p_{H} 7.0) hinzugefügt worden war, können die beobachteten, charakteristischen Änderungen der $[\text{H}^+]$ nur dadurch erklärt werden, daß das Wasserstoffperoxyd selbst mit den Monowolframationen unter Freiwerden von Hydroxylionen, mit den Hexawolframationen aber unter Entstehung von Wasserstoffionen reagiert hat. Diese Schlußfolgerung eröffnet nun zugleich die Möglichkeit, durch eine systematische Untersuchung der Wasserstoffionen-Konzentrationsänderungen, die in Wolframatlösungen unter der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd vor sich gehen, neue Aufschlüsse über die Entstehung echter Peroxyverbindungen der Wolframsäure in wäßriger Lösung zu gewinnen.

Im folgenden soll nun ein kurzer Überblick über die wichtigsten Ergebnisse unserer zahlreichen, dieses Ziel verfolgenden p_{H} -Messungen an Natriumperoxywolframatlösungen gegeben werden. Die Messungen verteilen sich im wesentlichen auf zwei Gruppen von Reihenversuchen: In der ersten Gruppe wurden drei Lösungsreihen untersucht, in denen das einmal gewählte molare Verhältnis von $\text{Na}_2\text{O} : \text{WO}_3$ jeweils konstant erhalten, die Konzentration an H_2O_2 aber variiert wurde. In der zweiten Gruppe von Reihenversuchen wurde dagegen die Konzentration an H_2O_2 jeweils konstant gehalten, das molare Verhältnis von $\text{Na}_2\text{O} : \text{WO}_3$ dagegen durch Zusatz steigender Perchlorsäuremengen zu den einzelnen Lösungen innerhalb der Grenzen 1:1 (Na_2WO_4) und 0:1 (H_2WO_4) variiert. Die p_{H} -Messungen selbst wurden unter Verwendung eines Doppelkeil-Colorimeters nach Bjerrum-Arrhenius mit Hilfe von Farbindicatoren durchgeführt.

2) Über die Änderung des p_{H} von Natriummono- und Natriumhexawolframat-Lösungen in Abhängigkeit von deren Konzentration an Wasserstoffperoxyd.

a) Versuchsreihe I.

In einer ersten Versuchsreihe waren sämtliche Lösungen 0.025-*m.* an Natriummonowolframat, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; das Mol.-Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{WO}_3$ betrug hier also stets 1:1. Variiert wurde lediglich die Konzentration an

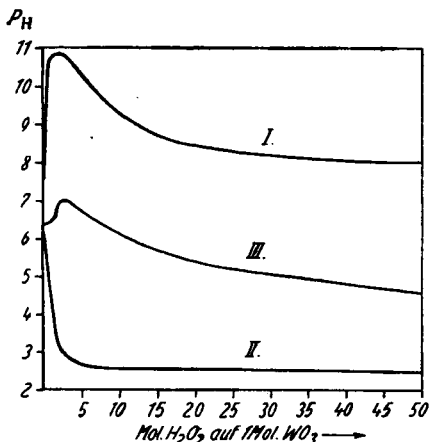
Wasserstoffperoxyd, und zwar derart, daß das Molverhältnis $H_2O_2:Na_2WO_4$ innerhalb der Grenzen 0:1 und 50:1 wechselte. Tafel 1 enthält die wichtigsten Angaben über die Versuche und ihre Ergebnisse.

Tafel 1.

Lösung Nr.	Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. Na_2WO_4	Farbe der Lösung	pH	farblos nach	nach 5 Tagen: Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. Na_2WO_4	pH
1	0	farblos	7.6	—	0	7.6
2	0.5	farblos	10.6	—	—	—
3	1.0	farblos	10.75	—	0.11	—
4	1.5	schwach gelblich	10.85	—	—	—
5	2.0					
6	2.5	deutlich	10.8	4 Min.	0.17	—
7	5.0	gelb	10.25	8 Min.	0.15	7.95
8	7.5	die Farbintensität nimmt zu	9.7	15 Min.	0.22	—
9	10.0			20 Min.	0.46	7.7
10	15.0	stark gelbe	8.7	15 Stdn.	0.20	—
11	20.0	Farbe von etwa gleicher Intensität	8.6	15 Stdn.	0.41	7.75
12	40.0					
13	50.0	8.1	über 40 Stdn.	0.50	—	—
			8.0	—	—	7.7

Das p_H sämtlicher Lösungen wurde sofort nach deren Bereitung gemessen. Alle Lösungen entwickelten lebhaft Sauerstoff. Infolgedessen enthielten sie, wie durch jodometrische Titration ermittelt wurde, schon nach 5 Tagen nur noch einen geringen Rest an Wasserstoffperoxyd (0.1—0.5 Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. Na_2WO_4 !). Die in den einzelnen Lösungen ansteigende Konzentration an Wasserstoffperoxyd machte sich zunächst in deren zunehmender Gelbfärbung bemerkbar. Mit der Zeit verschwand jedoch in allen Lösungen wieder die gelbe Farbe, und zwar im gleichen Maße, in dem, parallel mit der Sauerstoffentwicklung, die Konzentration an Wasserstoffperoxyd abnahm.

Außerordentlich charakteristisch ist nun die Abhängigkeit des p_H der einzelnen Lösungen von ihrem Gehalt an Wasserstoffperoxyd. Kurve I der Abbild. 1 gibt diese Funktion graphisch wieder. Man erkennt ein steiles Ansteigen des p_H der Lösungen bei nur geringen Konzentrationen an Wasserstoffperoxyd. Nach Zusatz von 2 Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. Na_2WO_4 erreicht der p_H -Wert ein Maximum (10.9). Bei höheren Konzentrationen an H_2O_2 nimmt das p_H wieder ab, um schließlich bei sehr großem Überschuß an Wasserstoffperoxyd langsam auf 8 zurückzusinken. Im Laufe der Zeit sinkt



Abbild. 1. Die Abhängigkeit der $[H^+]$ verschiedener Natriumwolframatlösungen von deren Konzentration an H_2O_2 .

der p_H -Wert in allen Lösungen, entsprechend der Abnahme ihres Gehalts an Wasserstoffperoxyd; er liegt nach 5 Tagen nur noch unwesentlich über dem der wasserstoffperoxydfreien, 0.025-*m.* Na_2WO_4 -Lösung (7.6).

Wenn auch an dieser Stelle auf die Erklärung des charakteristischen Maximums der betrachteten Kurve noch nicht näher eingegangen werden kann, so mag doch schon darauf hingewiesen werden, daß offenbar zwei miteinander konkurrierende Reaktionen für das Zustandekommen dieses eigenartigen Kurvenverlaufs verantwortlich gemacht werden müssen: Geringe Wasserstoffperoxyd-Konzentrationen scheinen eine Reaktion zu begünstigen, die unter Freiwerden von Hydroxylionen verläuft, und für deren Ablauf in Lösungen mit 2 Mol. H_2O_2 pro 1 Mol. Na_2WO_4 optimale Bedingungen herrschen. Bei höheren Wasserstoffperoxyd-Konzentrationen verschiebt sich die Lage der chemischen Gleichgewichte offenbar mehr und mehr zugunsten einer zweiten Reaktion, die ohne wesentliche Änderung der $[\text{H}^+]$ zur Bildung einer an aktivem Sauerstoff reicheren, gelb gefärbten Peroxyverbindung führt.

b) Versuchsreihe II.

In einer zweiten Versuchsreihe waren ebenfalls sämtliche Lösungen 0.025-*m.* an $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, zugleich aber auch 0.029-*m.* an HClO_4 . Das Molverhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{WO}_3$ betrug hier also stets 5:12 und entsprach demnach der Zusammensetzung des Natriumparawolframats, $\text{Na}_5[\text{HW}_6\text{O}_{21}]$. Variiert wurde wieder nur die Konzentration an Wasserstoffperoxyd, und zwar zwischen 0 und 100 Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. WO_3 . In Tafel 2 sind die wichtigsten Versuchsdaten zusammengestellt worden. Kurve II der Abbild. 1 gibt die Abhängigkeit des p_H der Lösungen von ihrer Konzentration an H_2O_2 graphisch wieder.

Tafel 2.

Lösung Nr.	Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. WO_3	p_H , sofort gemessen	p_H nach 9 Tagen
1	0	6.3	—
2	1	4.7	5.05
3	2	2.95	4.95
4	4	2.8	4.85
5	8	2.65	4.85
6	10	2.55	4.85
7	20	2.55	4.75
8	100	2.25	4.5

Auch diese Lösungen, die im Gegensatz zur ersten Lösungsreihe anfangs sämtlich farblos waren, zersetzten sich unter Sauerstoffentwicklung, jedoch erheblich langsamer. Dabei nahmen sie eine schwach gelbe Farbe an. Die Lösungen behielten schließlich einen bleibenden Rest von 0.2—0.4 Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. WO_3 .

Wie Abbild. 1, Kurve II zeigt, nimmt hier das p_H der Lösungen mit steigender Konzentration an H_2O_2 sehr rasch ab, ändert sich aber in Lösungen, die mehr als 2 Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. WO_3 enthalten, nur noch unwesentlich. Ein Maximum des p_H ist hier nicht zu beobachten. Es hat den Anschein, als ob etwa 12 Mol. Wasserstoffperoxyd mit je einem Mol. Natriumparawolframat, $\text{Na}_5[\text{HW}_6\text{O}_{21}]$, unter Freiwerden von Wasserstoffionen reagieren und eine farblose Peroxyverbindung bilden.

c) Versuchsreihe III.

Während die Versuchsreihe I Monowolframationen, die Reihe II Hexawolframationen betraf, sollte nun festgestellt werden, in welcher Weise sich bei Zusatz steigender Mengen von Wasserstoffperoxyd das p_H von Wolframatlösungen änderte, die beide Ionen nebeneinander enthielten. Eine derartige Lösung erhält man z. B.²⁾, wenn man eines der im Natriummonowolframat, $Na_2[WO_4]$, enthaltenen beiden Natriumatome durch Zugabe der äquivalenten Perchlorsäuremenge neutralisiert.

In der dritten Versuchsreihe waren sämtliche Lösungen wiederum 0.025-m. an $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, zugleich aber auch 0.025-m. an $HClO_4$. Das molare Verhältnis $Na_2O:WO_3$ betrug hier also stets 1:2. Der Zusatz an Wasserstoffperoxyd wurde zwischen 0 und 100 Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. WO_3 verändert. Tafel 3 enthält die wichtigsten Versuchsdaten.

Tafel 3.

Lösung Nr.	Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. WO_3	p_H , sofort gemessen	p_H nach 14 Tagen
1	0	6.40	6.40
2	1	6.40	6.25
3	2	7.00	6.15
4	4	6.90	6.20
5	6	6.55	6.15
6	8	6.35	6.20
7	10	6.10	6.40
8	20	5.45	6.25
9	50	4.55	4.65
10	100	4.30	4.30

Auch diese Lösungen gaben im Laufe der Zeit langsam Sauerstoff ab, verminderten also ihren Gehalt an Wasserstoffperoxyd. Die Lösungen 1—8 waren anfangs farblos, Lösung 9 schwach, Lösung 10 deutlich gelb. Nach 14 Tagen waren sie alle schwach gelb. Auch diese Lösungen behielten einen Rest von etwa 0.2 Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. WO_3 hartnäckig zurück.

Kurve III der Abbild. 1 stellt die an den Lösungen bei Zunahme ihres Wasserstoffperoxydgehaltes beobachteten Änderungen des p_H dar. Diese Änderungen sind nur verhältnismäßig geringfügig. Dem Gehalt der Lösungen an Monowolframationen entspricht die bei kleinen Konzentrationen an Wasserstoffperoxyd auftretende geringe Erhöhung des p_H von dem Wert 6.4 bis zu einem Maximum, 7.0. Hierin entspricht die Kurve III ganz der Kurve I. Weiterhin nimmt dann das p_H wieder ab, und zwar bis zu dem Wert 4.3, der weit unterhalb des p_H der wasserstoffperoxydfreien Lösung (6.4) liegt. Dieser Kurvenlauf entspricht ganz demjenigen der Kurve II. Charakteristisch erscheint auch, daß die Lösungen Nr. 1—6 mit der Zeit infolge ihres Verlustes an aktivem Sauerstoff Verschiebungen ihrer p_H -Werte nach der sauren Seite hin erfahren, in dieser Beziehung also den Monowolframatlösungen gleichen, während die ursprünglich stärker wasserstoffperoxydhaltigen Lösungen Nr. 7—9, wie die Hexawolframatlösungen, im Laufe ihrer Zersetzung in ihrem p_H ansteigen. Endlich ist noch hervorzuheben, daß die

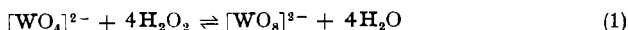
²⁾ K. Fr. Jahr u. H. Witzmann, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **298**, 145 [1932].

wasserstoffperoxydreichsten Lösungen Nr. 9 und 10 anfänglich die für die erste Versuchsreihe charakteristische gelbe Farbe zeigten, während alle anderen Lösungen, ebenso wie diejenigen der Versuchsreihe II, nach 14 Tagen infolge ihres Verlustes an Wasserstoffperoxyd gelb wurden. Die Erscheinungen, die an den Lösungen der dritten Versuchsreihe wahrgenommen wurden, entsprechen also zum Teil den Beobachtungen an reinen Monowolframatlösungen, zum Teil aber auch denjenigen an reinen Hexawolframatlösungen, und Kurve III der Abbild. 1 stellt in mancherlei Hinsicht einen Typus dar, der zwischen denjenigen der Kurven I und II liegt.

3) Diskussion der Versuchsergebnisse.

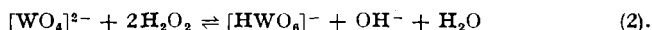
a) Das Verhalten der Monowolframat-Lösungen.

Um für die im vorigen Abschnitt beschriebene charakteristische Änderung der $[H^+]$ eine befriedigende Deutung geben zu können, ist es notwendig, kurz auf die Ergebnisse unserer ersten Mitteilung¹⁾ zurückzugreifen. Wir erinnern uns, daß sich die Lösungen von Alkalimonowolframat auf Zusatz von überschüssigem Wasserstoffperoxyd tief gelb färben, und daß aus derartigen Lösungen die gelben Tetraperoxymonowolframate, $Me^I[WO_6].aq$, kristallisieren. Die Entstehung dieser Verbindungen nach dem Schema



muß durch Steigerung der Wasserstoffperoxyd-Konzentration begünstigt werden. Die Beobachtung, daß Lösungen von Natriummonowolframat bei Zusatz von Wasserstoffperoxyd gelb werden, und daß ihre Farbintensität mit wachsendem Gehalt an Wasserstoffperoxyd zunimmt, muß auf diesen Vorgang zurückgeführt werden.

Die durch Gl. 1 dargestellte Bildung der Tetraperoxymonowolframate kann keine wesentliche Änderung der $[H^+]$ bewirken. Wenn wir nun beobachten, daß die wasserstoffperoxydreichsten Lösungen, in denen die Existenz von Tetraperoxymonowolframat-Ionen angenommen werden muß, bei Verringerung ihres Überschusses an Wasserstoffperoxyd parallel mit der Abnahme der Farbintensität immer alkalischer werden, so müssen wir daraus schließen, daß unter diesen Bedingungen mehr und mehr eine andere Reaktion in den Vordergrund tritt, in deren Verlauf Hydroxylionen frei werden. Diese Reaktion muß zu einer zweiten, an aktivem Sauerstoff ärmeren und schwächer gefärbten Peroxyverbindung führen. Die für ihre Entstehung optimalen Bedingungen herrschen offenbar in derjenigen Lösung, deren $[OH^-]$ den maximalen Wert erreicht; diese Lösung enthält 2 Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. Na_2WO_4 . Daraus ergibt sich zwanglos die Schlußfolgerung, daß wir in dem Zusammentritt von 2 Mol. Wasserstoffperoxyd mit 1 Mol. Natriummonowolframat zu den Salzen der farblosen, einbasischen Hydrogendiperoxymonowolframsäure ($Me^I[HWO_6].aq$) den Vorgang zu erblicken haben, der die Hydroxylionen liefert:



Die Annahme der durch die Gleichungen 1 und 2 beschriebenen Reaktionen erklärt ohne Schwierigkeiten alle Erscheinungen, die an wasserstoffperoxydhaltigen Monowolframatlösungen beobachtet werden:

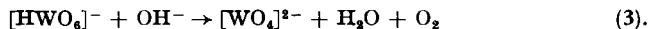
1) Erhöhung der Wasserstoffperoxyd-Konzentration muß nach dem Massenwirkungsgesetz das Lösungsgleichgewicht zugunsten der $[WO_6]^{2-}$

Ionen verschieben; dadurch sinkt die $[\text{OH}^-]$, und die Lösungen färben sich tiefer gelb.

2) Erhöhung der $[\text{OH}^-]$ von stark wasserstoffperoxydhaltigen Monowolframat-Lösungen muß den durch Gl. 2 beschriebenen Vorgang der Bildung von $[\text{HWO}_6]^-$ -Ionen weiter zurückdrängen und dadurch die Entstehung der $[\text{WO}_6]^{2-}$ -Ionen begünstigen; hierdurch findet die schon ältere Beobachtung, daß die Tetraperoxy-monowolframate besonders leicht und vollständig aus schwach alkalischen Lösungen gewonnen werden können, ihre Erklärung.

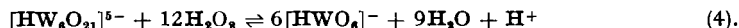
3) Erhöhung der $[\text{H}^+]$ wasserstoffperoxydhaltiger Monowolframat-Lösungen muß dagegen nach dem Massenwirkungsgesetz infolge des Abfangens der Hydroxylionen das Lösungsgleichgewicht weitgehend zugunsten der $[\text{HWO}_6]^-$ -Ionen verschieben (Gl. 2!); aus diesem Grunde kristallisieren aus schwach sauren Lösungen, auch wenn sie sehr viel überschüssiges Wasserstoffperoxyd enthalten, lediglich die Hydrogendiperoxy-monowolframate.

4) Auch die Beobachtung, daß das p_{H} wasserstoffperoxydhaltiger Monowolframat-Lösungen wieder abnimmt, wenn die Lösungen im Verlauf der „Alterung“ ihren aktiven Sauerstoff verlieren, ist nunmehr völlig verständlich; wird doch hierbei unter Abgabe von Sauerstoffgas und unter Neutralisation der Hydroxylionen das zweibasische Monowolframat zurückgebildet:



b) Das Verhalten der Hexawolframat-Lösungen.

Wie bereits früher⁹⁾ erwähnt worden ist, existieren auch in angesäuerten, stärker wasserstoffperoxydhaltigen Wolframatlösungen nur einfach molekulare, nicht kondensierte Peroxywolframationen. Stets kristallisieren aus diesen Lösungen die Hydrogendiperoxy-monowolframate, $\text{Me}^1[\text{HWO}_6] \cdot \text{aq}$. Wir müssen daher annehmen, daß die in angesäuerten Wolframatlösungen existierenden Hexawolframationen, z. B. $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-}$, unter der Einwirkung von überschüssigem Wasserstoffperoxyd aufgespalten und in Hydrogendiperoxy-monowolframat-Ionen umgewandelt werden:



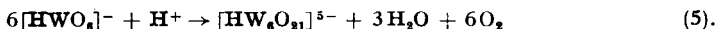
Der durch Gl. 4 beschriebene Vorgang ermöglicht das Verständnis des gesamten Verhaltens der Parawolframatlösungen gegenüber dem Wasserstoffperoxyd:

1) Parawolframat-Lösungen werden durch Zusatz von Wasserstoffperoxyd saurer, denn es werden Wasserstoffionen frei.

2) Das p_{H} der Parawolframat-Lösungen sinkt nach dem Massenwirkungsgesetz mit steigender Wasserstoffperoxyd-Konzentration.

3) Da lediglich die farblosen Hydrogendiperoxy-monowolframat-Ionen entstehen, sind an den frisch bereiteten Lösungen keinerlei Farberscheinungen zu beobachten.

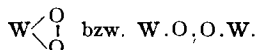
4) Der mit der „Alterung“ verbundene Verlust an aktivem Sauerstoff bewirkt, daß die $[\text{H}^+]$ der Lösungen infolge der Rückbildung der Hexawolframationen wieder abnimmt:



⁹⁾ K. Fr. Jahr u. E. Lothar, B 71, 903 [1938]. Die experimentellen Beweise hierfür werden wir demnächst veröffentlichen.

Es ist jedoch außerordentlich charakteristisch für alle sauren Peroxywolframat-Lösungen, daß der durch Gl. 5 wiedergegebene Vorgang nicht vollkommen zu Ende verläuft, sondern daß ein geringer, etwa 0.2—0.4 Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. WO_3 , entsprechender Rest an aktivem Sauerstoff in den Lösungen erhalten bleibt. Es bildet sich offenbar ein neuer, sehr beständiger und an aktivem Sauerstoff armer, gelbgefärbter Verbindungstyp des Wasserstoffperoxyds mit der Wolframsäure. Sowohl seine Entstehungsweise wie sein geringer Gehalt an Per-Sauerstoff rechtfertigen die Annahme, daß wir es mit einer oder gar mehreren Peroxy-polywolframsäuren zu tun haben.

Eigenartigerweise haben diese wasserstoffperoxydarmen Peroxy-polywolframat-Lösungen anscheinend die gleiche gelbe Farbe wie die Monowolframat-Lösungen mit extrem hohem Überschuß an Wasserstoffperoxyd, in denen wir vornehmlich $[\text{WO}_6]^{2-}$ -Ionen anzunehmen haben. Es erscheint vielleicht nicht ganz ausgeschlossen, daß die gelbe Farbe im wesentlichen auf ein und dieselbe, beiden sonst so verschiedenartigen Verbindungstypen gemeinsame Bindungsart des aktiven Sauerstoffs zurückgeführt werden kann, etwa auf die beiderseits an Wolfram gebundene Peroxygruppe:



4) Über die Änderung des p_{H} von Natriumperoxywolframat-Lösungen im Verlauf ihrer Titration mit Perchlorsäure.

Wenn die im vorigen Abschnitt beschriebene und in Gl. 2 formulierte Deutung für die Beobachtung, daß Natriummonowolframat-Lösungen infolge des Zusatzes geringer Wasserstoffperoxydmengen alkalisch werden, richtig ist, so muß die in der Lösung gemessene $[\text{OH}^-]$ zugleich die im Lösungsgleichgewicht erreichte Konzentration der $[\text{HWO}_6]^-$ -Ionen angeben, denn beide Ionenarten entstehen in äquimolekularer Menge. Dem maximal erreichten p_{H} -Wert 10.9 entspricht eine $[\text{OH}^-]$ und damit zugleich eine $[\text{HWO}_6]^-$ von rund 7.9×10^{-4} Mol/l. Da die Anfangskonzentration der Lösung an $[\text{WO}_4]^{2-}$ -Ionen den Wert 2.5×10^{-2} Mole/l hatte, beträgt der im Lösungsgleichgewicht erreichte Umsatz in die Ionen der Hydrogendiperoxy-monowolframsäure nur etwa 3.1%. Sorgt man jedoch durch Zugabe von Säure dafür, daß die im Verlauf der Reaktion entstehenden Hydroxylionen neutralisiert werden, so muß es gelingen, den durch Gl. 2 beschriebenen Vorgang quantitativ von links nach rechts verlaufen zu lassen.

In einer zweiten Gruppe von Reihenversuchen wurde daher die für die einzelne Lösungsreihe einmal gewählte Konzentration an Wasserstoffperoxyd in den zugehörigen Lösungen jeweils konstant gehalten, das Molverhältnis von $\text{Na}_2\text{O}:\text{WO}_3$ dagegen durch Zugabe sukzessive ansteigender Perchlorsäuremengen mehr und mehr verringert. Die an den einzelnen Lösungen gemessenen p_{H} -Werte wurden dann — wie bei einer potentiometrischen Titration — als Funktionen des Säurezusatzes (Mol. HClO_4 auf 1 Mol. Na_2WO_4) graphisch aufgetragen.

a) Die Titration wasserstoffperoxydreicher Wolframatlösungen.

Sämtliche Lösungen waren 0.025-m. an $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Die Lösungen der I. Versuchsreihe enthielten alle 20 Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. Na_2WO_4 (sie waren also 0.5-m. an H_2O_2 !). In der II. Versuchsreihe kamen stets 10, in der III. Versuchsreihe 5 und in der IV. Versuchsreihe 2.5 Mol. H_2O_2 auf

1 Mol. Na_2WO_4 . Die Messung des p_{H} erfolgte an allen Lösungen sofort nach ihrer Bereitung. Das war notwendig, weil sich das Wasserstoffperoxyd unter Sauerstoffentwicklung rasch zersetzte. Tafel 4 bringt die wichtigsten Versuchsdaten.

Tafel 4.

Versuchsreihe I $20\text{H}_2\text{O}_2/1\text{Na}_2\text{WO}_4$		Versuchsreihe II $10\text{H}_2\text{O}_2/1\text{Na}_2\text{WO}_4$		Versuchsreihe III $5\text{H}_2\text{O}_2/1\text{Na}_2\text{WO}_4$		Versuchsreihe IV $2.5\text{H}_2\text{O}_2/1\text{Na}_2\text{WO}_4$	
Mol. HClO_4 auf 1 Mol. Na_2WO_4	p_{H}	Mol. HClO_4 auf 1 Mol. Na_2WO_4	p_{H}	Mol. HClO_4 auf 1 Mol. Na_2WO_4	p_{H}	Mol. HClO_4 auf 1 Mol. Na_2WO_4	p_{H}
0	8.60	0	9.30	0	10.25	0	10.80
0.275	7.95	0.25	8.75	0.25	9.90	0.25	10.40
0.525	7.55	0.50	8.30	0.50	9.50	0.50	9.90
0.775	6.70	0.75	7.65	0.95	8.05	0.75	9.05
0.925	6.30	0.875	7.15	1.00	6.55	0.95	8.20
0.975	5.60	0.95	6.50	1.05	3.40	1.05	3.60
1.000	4.70	1.00	6.10	1.10	3.05	1.10	3.10
1.025	3.50	1.025	3.50	1.25	2.55	1.25	2.80
1.125	2.60	1.05	3.25	1.50	2.05	1.50	2.15
1.175	2.40	1.10	3.00	1.75	1.90	2.00	1.65
1.275	2.25	1.25	2.50	2.00	1.60		
1.525	1.90	1.50	2.05				
1.775	1.60	1.75	1.75				
2.029	1.35	2.00	1.50				

Abbild. 2, Kurve I

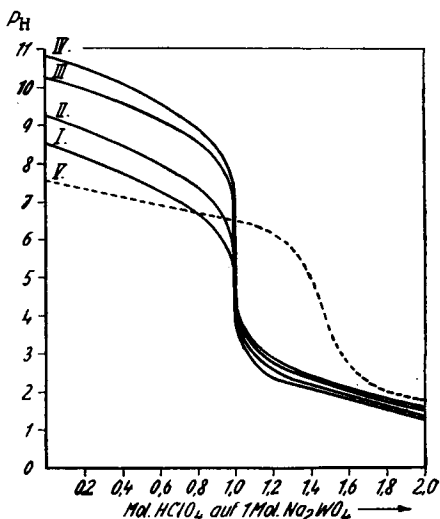
Abbild. 2, Kurve II

Abbild. 2, Kurve III

Abbild. 2, Kurve IV

In Übereinstimmung mit den bereits mitgeteilten Beobachtungen waren alle perchlorsäurearmen Lösungen der Versuchsreihen I bis IV gelb gefärbt, und zwar um so intensiver, je mehr Wasserstoffperoxyd sie enthielten. In jeder Reihe jedoch nahm die Intensität der Gelbfärbung mit zunehmendem Säuregehalt rasch ab. Sämtliche Lösungen, die mehr als 1 Mol. Perchlorsäure auf 1 Mol. Natriummonowolframat enthielten, waren farblos.

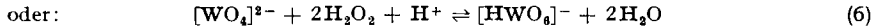
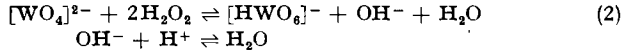
Wie Abbild. 2 erkennen läßt, ist an allen vier Lösungsreihen nach Zusatz von 1 Mol. Perchlorsäure zu 1 Mol. Natriummonowolframat ein sprunghaftes Absinken des p_{H} zu beobachten. Die Kurven I—IV unterscheiden sich nur dadurch voneinander, daß der p_{H} -Wert der Ausgangslösung (0 Mol. $\text{HClO}_4/1$ Mol. Na_2WO_4) mit abnehmender Konzentration an Wasserstoffperoxyd zunimmt (vergl. Abbild. 1, Kurve I!), und daß infolgedessen Kurve IV ($2.5\text{H}_2\text{O}_2/1\text{Na}_2\text{WO}_4$) den größten p_{H} -Sprung aufweist. Ferner liegt das p_{H}



Abbild. 2. Die Änderung der $[\text{H}^+]$ wasserstoffperoxydreicher Natriumwolframatlösungen im Verlauf der Titration mit Perchlorsäure.

der Lösungen, die mehr als 1 Mol. HClO_4 auf 1 Mol. Na_2WO_4 enthalten, ein wenig niedriger, wenn die Konzentration an Wasserstoffperoxyd höher ist.

Alle Kurven erreichen ihren Wendepunkt bei 1 Mol. Perchlorsäure auf 1 Mol. Natriummonowolframat. Wir müssen daraus schließen, daß in den vier von uns untersuchten Lösungsreihen der gleiche chemische Vorgang für den Verlauf der p_H -Änderungen bei wachsendem Säurezusatz bestimmend ist. Dieser Vorgang besteht in der durch Gl. 2 beschriebenen Bildung der Hydrogendiperoxy-monowolframsäure und in der Neutralisation der dabei entstehenden Hydroxylionen:



b) Die Titration wasserstoffperoxydfreier Wolframat-Lösungen.

In Abbild. 2 sind ferner zum Vergleich die p_H -Werte eingetragen worden, die an 0.025-m. Natriumwolframat gemessen wurden, wenn lediglich Perchlorsäure, aber kein Wasserstoffperoxyd zugesetzt worden war (Versuchsreihe V). Diese Messungen sind in Tafel 5 zusammengestellt und ergeben die gestrichelt gezeichnete Kurve V der Abbild. 2.

Tafel 5.

Versuchsreihe V	0 H_2O_2 /1 Na_2WO_4						
Mol. HClO_4 auf 1 Mol. Na_2WO_4 ..	0	0.5	0.9	1.0	1.1	1.25	1.40
p_H	7.60	7.05	6.60	6.50	6.35	6.00	5.15
Mol. HClO_4 auf 1 Mol. Na_2WO_4 ..	1.45	1.50	1.55	1.60	1.75	2.00	
p_H	4.55	3.60	3.05	2.60	2.08	1.75	

Der Verlauf der p_H -Änderung bei der Titration wasserstoffperoxydfreier Natriumwolframat-Lösungen mit Perchlorsäure ist also ein ganz anderer. Mit steigendem Säurezusatz spielt sich hier bekanntlich⁴⁾ eine Reihe von ineinandergreifenden Reaktionen ab, die alle Wasserstoffionen verbrauchen, nämlich:

- 1) $6[\text{WO}_4]^{2-} + 7\text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-} + 3\text{H}_2\text{O}$ („Parawolframat“-Bildung);
- 2) $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{H}_2\text{W}_6\text{O}_{21}]^{4-}$ („Triwolframat“-Bildung);
- 3) $[\text{H}_2\text{W}_6\text{O}_{21}]^{4-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21}]^{3-}$ („Metawolframat“-Bildung).

Infolgedessen beobachten wir eine starke Pufferung der Lösungen. Eine sprunghafte Abnahme des p_H ist hier erst in der Nähe von 1.5 Mol. HClO_4 auf 1 Mol. Na_2WO_4 , also mit dem Eintreten der Metawolframat-Bildung festzustellen⁵⁾.

Schon daraus, daß der Verlauf der Titration von Natriumwolframat-Lösungen mit Säure (Kurve V) ein ganz anderer wird, wenn Wasserstoffperoxyd zugegen ist (Kurven I—IV), folgt mit Sicherheit, daß das Wasserstoffperoxyd an der Verbindungsbildung beteiligt ist. Ob jedoch tatsächlich, wie Gl. 6

⁴⁾ G. Jander u. K. Fr. Jahr, Kolloid-Beih. 41, 18 [1934].

⁵⁾ vergl. auch A. Rosenheim u. A. Wolf, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 198, 61 [1930].

verlangt, gerade 2 Mol. Wasserstoffperoxyd mit einem Mol. Natriumwolframat und einem Äquivalent Perchlorsäure reagieren, ist aus den bisher mitgeteilten Versuchen noch nicht zu ersehen. Man kann lediglich sagen, daß eine Steigerung der Wasserstoffperoxyd-Konzentration über 2 Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. Na_2WO_4 hinaus an der Lage des Sprungs nichts mehr ändert, daß also zum mindesten mehr als 2 Mol. Wasserstoffperoxyd an der Reaktion, die durch die sprunghafte Abnahme des p_{H} angezeigt wird, nicht beteiligt sind.

c) Die Titration wasserstoffperoxydarmer Wolframatlösungen.

Näheren Aufschluß über die Menge des chemisch gebundenen Wasserstoffperoxyds erhielten wir dagegen durch mehrere weitere Versuchsreihen, deren gemeinsames Merkmal darin bestand, daß die Lösungen, bezogen auf 1 Mol. Natriummonowolframat, weniger als 2 Mol. Wasserstoffperoxyd enthielten. Im übrigen waren die Versuchsbedingungen vollkommen die gleichen geblieben; alle Lösungen waren wiederum 0.025-m. an $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und enthielten wechselnde Mengen von Perchlorsäure. Tafel 6 bringt die wichtigsten Angaben über Versuchsreihe VI mit 0.5, Versuchsreihe VII mit 1.0 und Versuchsreihe VIII mit 1.5 Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. Na_2WO_4 . In Abbild. 3 sind die an den Lösungen der Versuchsreihen V, VI, VII und VIII gemessenen p_{H} -Werte eingezeichnet.

Tafel 6.

Versuchsreihe VI 0.5 H_2O_2 / 1 Na_2WO_4		Versuchsreihe VII 1.0 H_2O_2 / 1 Na_2WO_4		Versuchsreihe VIII 1.5 H_2O_2 / 1 Na_2WO_4	
Mol. HClO_4 auf 1 Mol. Na_2WO_4	p_{H}	Mol. HClO_4 auf 1 Mol. Na_2WO_4	p_{H}	Mol. HClO_4 auf 1 Mol. Na_2WO_4	p_{H}
0	10.60	0	10.70	0	10.85
0.10	9.80	0.10	10.10	0.20	9.85
0.15	9.10	0.20	9.70	0.40	9.25
0.20	8.70	0.30	9.10	0.50	8.70
0.225	8.05	0.40	8.40	0.60	8.20
0.25	7.75	0.45	8.00	0.65	7.90
0.30	7.50	0.50	7.60	0.675	7.45
0.50	6.95	0.75	6.90	0.70	7.25
0.75	6.70	0.95	6.55	0.80	6.90
1.00	6.40	1.00	6.30	0.90	6.50
1.05	6.25	1.05	6.25	1.00	6.05
1.10	6.20	1.10	6.00	1.10	4.70
1.15	5.75	1.15	4.80	1.20	3.80
1.20	5.15	1.175	4.60	1.30	3.20
1.25	4.90	1.20	4.40	1.50	2.45
1.30	4.60	1.25	4.20	1.75	2.10
1.35	4.35	1.275	3.85	2.00	1.85
1.40	3.70	1.30	3.50		
1.45	3.35	1.40	2.80		
1.50	3.05	1.50	2.20		
1.60	2.60	1.75	1.85		
1.75	2.20	2.00	1.55		
2.00	2.00				

Abbild. 3, Kurve VI

Abbild. 3, Kurve VII

Abbild. 3, Kurve VIII

Die Lösungen der drei Versuchsreihen waren alle farblos; diejenigen, die mehr als 1.2 Mol. Säure auf 1 Mol. Natriumwolframat enthielten, wurden spätestens nach einem Tag gelb. Das Maximum der Farbintensität wurde z. B. für Versuchsreihe VI ($0.5\text{H}_2\text{O}_2/1\text{Na}_2\text{WO}_4$) nach 6 Tagen in den Lösungen mit 1.4—1.5 Mol. Perchlorsäure auf 1 Mol. Natriumwolframat beobachtet.

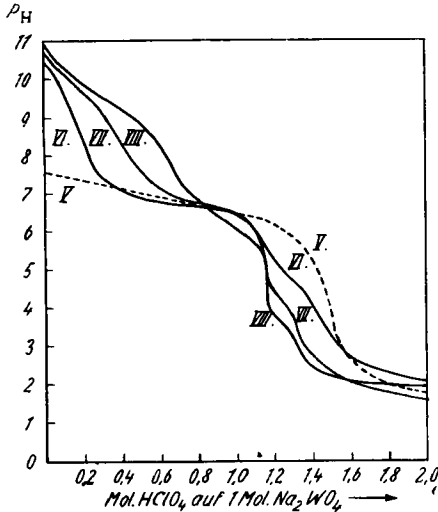
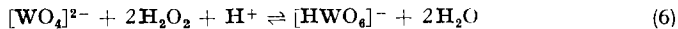


Abbildung 3. Die Änderung der $[\text{H}^+]$ wasserstoffperoxydarmer Natriumwolframatlösungen im Verlauf der Titration mit Perchlorsäure.

Auch die Kurven VI, VII und VIII (Abbildung 3) zeigen mit steigendem Säurezusatz eine sprunghafte Änderung des p_{H} . Doch ist hier die Lage des Sprungs in der Kurve nicht mehr, wie bei den bisher beobachteten Kurven I bis IV (Abbildung 2), unabhängig von der Konzentration des Wasserstoffperoxyds, sondern ihr im Gegenteil direkt proportional.

Das muß auch erwartet werden, wenn wirklich der Ablauf des durch Gl. 6 beschriebenen Vorgangs der Hydrogendiperoxy-monowolframat-Bildung:



durch die Abnahme des p_{H} angezeigt wird. Denn in Lösungen, die, bezogen auf 1 Mol. Wolframat, weniger als 2 Mol. Wasserstoffperoxyd enthalten, herrscht ja, verglichen mit der zum Aufbau der Hydrogendiperoxy-monowolframat-Ionen notwendigen Mol.-Menge ein Überschuß an Wolframat-Ionen: Wenn die Lösung z. B. nur 0.5 Mol. Wasserstoffperoxyd auf 1 Mol. Wolframat enthält, so werden zum quantitativen Ablauf der Reaktion (6) nur 0.25 Mol., also $\frac{1}{4}$ der vorhandenen Wolframatmenge verbraucht, zugleich aber auch nur 0.25 Säureäquivalente benötigt! Theoretisch muß also für die Lösungsreihe mit 0.25 Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. Na_2WO_4 (VI) die größte Abnahme des p_{H} nach Zugabe von 0.25 Äquivalenten Perchlorsäure beobachtet werden. Ebenso muß für die Lösungsreihen mit 1.0 (VII) bzw. 1.5 (VIII) Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. Na_2WO_4 ein Verbrauch von 0.5 bzw. 0.75 Säureäquivalenten bis zum ersten Wendepunkt erwartet werden. Die tatsächlich beobachteten Werte betragen für Kurve VI etwa 0.23, für Kurve VII etwa 0.45 und für Kurve VIII etwa 0.68 Äquivalente Perchlorsäure, liegen also rund 8—10% zu tief. Das ist auf die rasche katalytische Zersetzung der Lösungen zurückzuführen, die ja unvermeidlich ist und zur Folge hat, daß die in den untersuchten Lösungen im Augenblick der Messung herrschende Konzentration des Wasserstoffperoxyds in Wirklichkeit geringer war als oben angegeben.

Die Versuchsreihen VI, VII und VIII haben also gezeigt, daß zur Vollendung der Reaktion, die durch die erste sprunghafte Abnahme des p_{H} angezeigt wird, eine Säuremenge erforderlich ist, die der halben Mol.-Menge des in der Lösung chemisch gebundenen Wasserstoffperoxyds äquivalent ist.

Das beweist die Richtigkeit der Annahme, daß sich in sauren, wasserstoffperoxydhaltigen Wolframatlösungen stets primär die Diperoxy-monowolframsäure, $H[HWO_6]$, bildet.

In ihrem weiteren Verlauf folgen die Kurven VI, VII und VIII zunächst der Kurve V, die Lösungen sind also gepuffert. Daraus muß geschlossen werden, daß sich nunmehr unter erneutem Verbrauch von Wasserstoffionen Kondensationsvorgänge abspielen, die zu Peroxy-Polywolframsäuren führen. Dafür spricht auch die Beobachtung, daß die stärker angesäuerten Lösungen alle sehr bald gelb werden, und daß nach Verbrauch von 1.15—1.17 Mol. $HClO_4$ auf 1 Mol. Na_2WO_4 die Kurven VI, VII und VIII gegenüber Kurve V wieder stark abweichend verlaufen; es kommt zu einem zweiten, gut erkennbaren p_H -Sprung. Ein dritter, weniger deutlicher Sprung erfolgt bei verschiedenen Säurezusätzen, für die Kurven VIII und VII (1.5 bzw. 1.0 Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. Na_2WO_4) nach Zugabe von etwa 1.33 Mol. $HClO_4$, für Kurve VI (0.5 Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. Na_2WO_4) nach Zusatz von etwa 1.42 Mol. $HClO_4$. Wenn auch mit Sicherheit der Schluß gezogen werden kann, daß die Entstehung kondensierter, an aktivem Sauerstoff relativ armer Peroxywolframsäuren dieses Abweichen der Kurven VI und VII vom Verlauf der Kurve V (wasserstoffperoxydfreie Natriumwolframatlösungen!) bewirkt, so wäre es dennoch verfrüht, lediglich auf Grund der hier mitgeteilten Messungen diese Erscheinungen im einzelnen deuten und formulieren zu wollen. Es sei nur noch darauf hingewiesen, daß der zweite, den Kurven VI, VII und VIII gemeinsame Sprung bei einem Säureverbrauch erfolgt, der im wasserstoffperoxydfreien System zur Bildung der Parawolframat-Ionen, $[HW_6O_{21}]^{5-}$, führt (1.167 Säureäquivalente auf 1 Mol. Na_2WO_4 !). Vielleicht kommt es hier also zur Entstehung einer peroxydierten Hexawolframsäure. Für diese Annahme sprechen auch die im folgenden Abschnitt beschriebenen Beobachtungen.

5) Über die „Alterung“ der Peroxywolframat-Lösungen.

Es ist oben schon verschiedentlich darauf hingewiesen worden, daß das Wasserstoffperoxyd in den Natriumwolframat-Lösungen besonders leicht zum Zerfall in Wasser und gasförmigen Sauerstoff neigt: Dieser Zerfall wird von den Wolframationen katalytisch beschleunigt. Als „Zwischenstoffe“ im Sinne der heute vorherrschenden Auffassung vom Wesen der Katalyse sind zweifellos die in diesen Lösungen existierenden Peroxywolframsäure-Ionen zu betrachten. Sowohl die Geschwindigkeit ihrer Bildung aus dem Ausgangsstoff (H_2O_2) und dem Katalysator ($[WO_4]^{2-}$) wie die Geschwindigkeit ihres Zerfalls in die Endprodukte (H_2O , O_2) und den Katalysator ($[WO_4]^{2-}$) können die Gesamtgeschwindigkeit des katalytisch beschleunigten Vorgangs $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$ bestimmen.

Aus den Ergebnissen der zuletzt beschriebenen Versuche mußte der Schluß gezogen werden, daß in wasserstoffperoxydarmen Wolframatlösungen nach Zusatz verschiedener Säuremengen nacheinander mehrere kondensierte Peroxywolframsäuren entstehen. Da sich nun diese Peroxy-polywolframsäuren voraussichtlich mit ganz verschiedener Geschwindigkeit zersetzen werden, muß man erwarten, daß der Gehalt der einzelnen Lösungen an aktivem Sauerstoff — je nach der Zerfallskonstante der vorherrschenden Verbindung — im Laufe der Zeit ebenfalls mit ganz verschiedener Geschwindigkeit abnimmt.

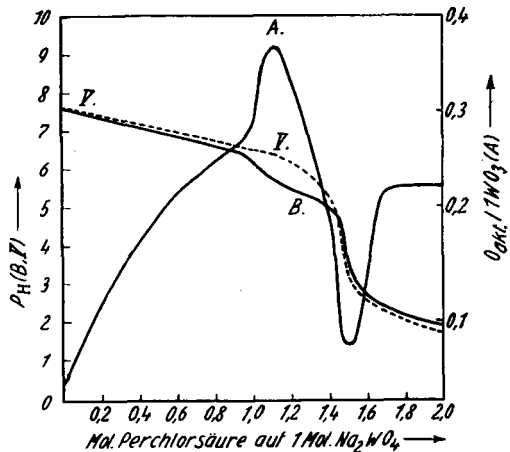
Das ist nun tatsächlich der Fall. Wir überzeugten uns davon sowohl durch periodisch wiederholte jodometrische bzw. manganometrische Bestimmungen des aktiven Sauerstoffs in den Lösungen der im vorigen Abschnitt beschriebenen Versuchsreihen wie durch Messung der jeweils zugleich eingetretenen p_H -Änderungen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind jedoch recht kompliziert und unübersichtlich und sollen daher nicht mitgeteilt werden. Es ergab sich aber, daß alle Lösungsreihen, so extrem verschieden auch ihr ursprünglicher Gehalt an Wasserstoffperoxyd war, doch ein und demselben „Endzustand“ zustrebten, in dem sich weder die $[H^+]$ noch der Gehalt an aktivem Sauerstoff noch wesentlich änderten. Das p_H der analogen Lösungen, die sich im „Endzustand“ befanden, war bei allen Versuchsreihen praktisch identisch. Der Gehalt an aktivem Sauerstoff dagegen zeigte stärkere Schwankungen, was bei der Art der Durchführung dieser Versuche, die nur eine vorläufige Orientierung ermöglichen sollten, nicht wundernehmen kann. In den Lösungen, die 1.1 Mol. Säure auf 1 Mol. Natriumwolframat enthielten, schwankten z. B. in den einzelnen Versuchsreihen nach 9 Wochen die Werte für den aktiven Sauerstoff zwischen 0.303 und 0.400 Mol. auf 1 Mol. WO_3 . Um diese Schwankungen auszugleichen, wurden daher aus den Messungsergebnissen, die an den vier Versuchsreihen III, IV, VI und VII nach 9 Wochen erhalten wurden, die Mittelwerte errechnet und in Tafel 7 zusammengestellt.

Tafel 7.

Mol. $HClO_4$ auf 1 Mol. Na_2WO_4	p_H (im Mittel)	Mol. $O_{akt.}$ auf 1 Mol. WO_3 (im Mittel)	Mol. $HClO_4$ auf 1 Mol. Na_2WO_4	p_H (im Mittel)	Mol. $O_{akt.}$ auf 1 Mol. WO_3 (im Mittel)
0	7.57	0.017	1.20	5.45	0.324
0.25	7.30	0.107	1.25	5.34	0.295
0.50	6.90	0.192	1.30	5.30	0.260
0.75	6.63	0.239	1.35	5.20	0.230
0.95	6.40	0.260	1.40	5.00	0.200
1.00	6.28	0.293	1.45	3.75	0.104
1.025	6.08	0.297	1.50	3.22	0.057
1.05	5.97	0.338	1.60	2.65	0.092
1.10	7.75	0.361	1.75	2.25	0.222
1.15	5.63	0.364	2.00	1.90	0.215

In Abbild. 4 ist sowohl der Gehalt der Lösungen an aktivem Sauerstoff (Kurve A) wie ihr p_H (Kurve B) eingetragen worden. Kurve V (gestrichelt gezeichnet) veranschaulicht wieder den Verlauf der p_H -Änderungen bei der Titration wasserstoffperoxydfreier Wolframatlösungen; sie ist die ideale Grenzkurve, die erst dann erreicht wird, wenn die katalytische Zersetzung des Wasserstoffperoxyds in allen Lösungen vollständig zu Ende verlaufen ist. Die nach 9 Wochen tatsächlich gemessene Kurve B ist ihr schon recht ähnlich, weicht aber doch namentlich in den Lösungen, die 1.0—1.4 Mol. Säure auf 1 Mol. Na_2WO_4 enthalten, noch deutlich von ihr ab. Diese haben ein merklich niedrigeres p_H als die analogen, wasserstoffperoxydfreien Lösungen. Kurve B zeigt zunächst einen sehr flachen Abfall mit einem Wendepunkt, der etwa 1.1 Säureäquivalenten auf 1 Mol. Na_2WO_4 entspricht, sowie einen zweiten, steilen Sprung, dessen Wendepunkt nach Zusatz von etwa 1.5 Mol. Perchlorsäure auf 1 Mol. Na_2WO_4 erreicht wird.

Sehr bemerkenswert ist nun vor allem der Verlauf der Kurve A. Sie läßt ein charakteristisches Maximum und ein ebenso ausgeprägtes Minimum des Gehalts der Lösungen an aktivem Sauerstoff erkennen. Besonders auffällig aber ist es, daß dieses Maximum mit einem Zusatz von 1.1—1.2 Äquivalenten Säure auf 1 Mol. Natriumwolframat erreicht wird, also in den Lösungen, deren p_H von dem wasserstoffperoxydfreier Lösungen am meisten abweicht. Ein Maximum des Gehalts an aktivem Sauerstoff zeigen also diejenigen Wolframatlösungen, die im wasserstoffperoxydfreien System praktisch nur Parawolframat-Ionen, $[HW_6O_{21}]^{5-}$, enthalten. Die hier existierende Peroxyverbindung, vermutlich eine Peroxy-parawolframsäure, hat also eine vergleichsweise geringe Zerfallsgeschwindigkeit. Das Minimum der Kurve B wird dagegen in Lösungen beobachtet, denen 1.5 Säureäquivalente auf 1 Mol. Natriumwolframat zugesetzt werden; hier existieren im wasserstoffperoxydfreien System die Ionen der Metawolframsäure, $[H_3W_6O_{21}]^{3-}$, also ebenfalls Hexawolframationen, die sich aber vielleicht in ihrer Konstitution⁶⁾ von den Parawolframat-Ionen unterscheiden. Die in diesen Lösungen anzunehmende Peroxyverbindung neigt offenbar besonders leicht zum Zerfall in Metawolframat-Ionen und elementaren Sauerstoff. Damit stimmt auch die Beobachtung überein, daß diese Lösungen, die ja anfänglich ein Maximum der Gelbfärbung zeigten⁷⁾, verhältnismäßig am schnellsten wieder farblos wurden. In stärker sauren Lösungen nimmt der Gehalt an aktivem Sauerstoff wieder zu, die Zersetzungsgeschwindigkeit wird also wieder geringer; hier haben wir es offenbar mit einer dritten, an aktivem Sauerstoff armen Peroxyverbindung des Wolframat-trioxydhydrats zu tun.



Abbild. 4. Die „Alterung“ der Peroxywolframatlösungen.

Wenn auch diese wenigen Beobachtungen bei weitem noch nicht ausreichen, um von dem Zustand wasserstoffperoxydarmer Wolframat- und Polywolframat-Lösungen heute schon ein klares, in sich geschlossenes Bild zu ergeben, so lassen sie doch immerhin deutlich erkennen, daß in diesen Lösungen mehrere, in ihrer Zusammensetzung, ihrem Aufbau und der Kinetik ihrer Zerfallsreaktion stark voneinander abweichende, kondensierte Peroxyverbindungen existieren müssen. Die Erfahrungen, die bei der Beobachtung der „Alterung“ von Peroxywolframat-Lösungen gemacht wurden, stützen also in vollem Umfang die Schlußfolgerungen, die wir schon aus den oben beschriebenen Versuchsergebnissen ziehen mußten.

Die eingehende Erforschung der Peroxy-polywolframsäuren wird das Ziel neuer experimenteller Bemühungen bilden müssen. Molekulargewichtsbestimmungen nach der Dialyse-Methode sind bereits in Angriff genommen worden. Auch präparativ-analytische und kinetische Untersuchungen sind beabsichtigt.

Die eingehende Erforschung der Peroxy-polywolframsäuren wird das Ziel neuer experimenteller Bemühungen bilden müssen. Molekulargewichtsbestimmungen nach der Dialyse-Methode sind bereits in Angriff genommen worden. Auch präparativ-analytische und kinetische Untersuchungen sind beabsichtigt.

⁶⁾ vergl. G. Jander u. K. Fr. Jahr, Kolloid-Beih. 41, 23 ff. [1934].

⁷⁾ vergl. S. 1138.

6) Zusammenfassung.

Die in der vorliegenden Mitteilung dargelegten Versuche hatten folgende Ergebnisse:

1) Monowolframat- und Hexawolframat-Lösungen verhalten sich dem Zusatz von Wasserstoffperoxyd gegenüber ganz verschieden: Monowolframat-Lösungen werden alkalischer, Hexawolframat-Lösungen saurer.

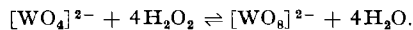
2) Lösungen, die zwei Mol. Wasserstoffperoxyd auf 1 Mol. Natriummonowolframat enthalten, zeigen sofort nach ihrer Bereitung ein Maximum des p_H . Sie sind fast farblos. Mit steigendem Wasserstoffperoxydgehalt werden die Lösungen zunehmend gelb und schwächer alkalisch.

3) In Hexawolframat-Lösungen sinkt schon auf Zusatz geringer Wasserstoffperoxydmengen das p_H sehr stark. Nach Zugabe von mehr als 12 Mol. Wasserstoffperoxyd auf 1 Mol. Natriumparawolframat nimmt das p_H nur noch langsam ab. Die Lösungen sind farblos.

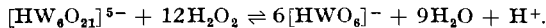
4) Diese Erscheinungen sind folgendermaßen zu erklären: In wasserstoffperoxydarmen Monowolframatlösungen entstehen vorwiegend die farblosen Ionen der einbasischen Hydrogendiperoxy-monowolframsäure sowie Hydroxyionen in äquivalenter Menge:



Bei größerem Überschuß an Wasserstoffperoxyd werden vorzugsweise die gelben Ionen der zweibasischen Tetraperoxy-monowolframsäure gebildet; dabei tritt keine wesentliche Änderung der $[\text{H}^+]$ ein:



In Hexawolframat-Lösungen kommt es lediglich zur Bildung der farblosen Hydrogendiperoxy-monowolframsäure; die Hexawolframationen werden also unter Freiwerden von Wasserstoffionen aufgespalten, z. B.:



Durch Zugabe von Säure lassen sich die Monowolframationen in Gegenwart von überschüssigem Wasserstoffperoxyd quantitativ in die Ionen der Hydrogendiperoxy-monowolframsäure umsetzen. Diese Reaktion verrät sich durch die sprunghafte Abnahme des p_H nach Zusatz von 1 Äquivalent Perchlorsäure zu 1 Mol. Natriummonowolframat. Die Lage dieses Sprungs ändert sich nicht mehr mit der Konzentration des Wasserstoffperoxyds, wenn diese den Wert 2 Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. Na_2WO_4 übersteigt. Wird dagegen dieses Mol.-Verhältnis unterschritten, so wird bis zum p_H -Sprung jeweils soviel Perchlorsäure verbraucht, wie der halben Wasserstoffperoxydmenge äquivalent ist.

6) In wasserstoffperoxydarmen Wolframatlösungen bilden sich bei wachsendem Säurezusatz nacheinander verschiedene, noch nicht näher zu charakterisierende, kondensierte Peroxywolframsäuren von gelber Farbe. Sie entstehen auch im Laufe der natürlichen „Alterung“ der Peroxywolframat-Lösungen, die unter Abnahme des Gehalts an aktivem Sauerstoff verläuft und von dem durch die Wolframsäure katalysierten Zerfall des Wasserstoffperoxyds verursacht wird. Als „Zwischenstoffe“ im Verlauf dieser katalytischen Zersetzung fungieren die Peroxywolframsäuren sowie die verschiedenen Peroxy-polywolframsäuren, die in den zunehmend angesäuerten wasserstoffperoxydärmeren Wolframatlösungen jeweils existieren. Diese Peroxypolywolframsäuren unterscheiden sich deutlich in ihren Zerfallsgeschwindigkeiten.