

Karl Friedrich Jahr, Joachim Fuchs und Rolf Oberhauser

Zur Hydrolyse amphoterer Metallalkoxide, IX¹⁾

Die Verseifung des Wolfram(VI)-säure-tetramethylesters in Gegenwart von Tetraalkylammoniumbasen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 5. August 1967)



Durch vorsichtige Hydrolyse des Wolfram(VI)-säure-tetramethylesters, $\text{WO}(\text{OCH}_3)_4$, in Gegenwart von Tetraalkylammoniumbasen ($\text{R} = \text{Alkyl} = \text{n-Butyl, n-Propyl und Äthyl}$) werden Polywolframate der Zusammensetzung $(\text{NR}_4)_2\text{W}_6\text{O}_{19}$ erhalten. Salze mit dem Polyanion $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ waren bisher unbekannt.



In wäßrigen Wolframatlösungen liegen je nach $[\text{H}^+]$ und Alter der Lösung Gleichgewichte zwischen zahlreichen Polywolframsäuren vor. Nur von einigen dieser Säuren lassen sich aus wäßriger Lösung kristallisierte Salze gewinnen.

Polywolframsäure Salze sind auch aus organischen Solventien fällbar, indem Wolfram(VI)-säureester in Gegenwart von Basen vorsichtig hydrolysiert werden²⁾. Da in organischen Lösungsmitteln andere Löslichkeitsverhältnisse herrschen als in Wasser, können bei dieser Reaktion auch Salze von Polywolframsäuren gewonnen werden (z. B. Parawolframate A), von denen aus wäßriger Lösung keine kristallisierten Verbindungen darstellbar sind. Beschrieben wurde bereits die Hydrolyse des Wolfram(VI)-säure-tetramethylesters, $\text{WO}(\text{OCH}_3)_4$, in Gegenwart von Guanidin, Piperidin, Ammoniak und Pyridin. Jetzt wurde die Verseifung des Wolframsäureesters in Gegenwart von Tetraalkylammoniumbasen untersucht.

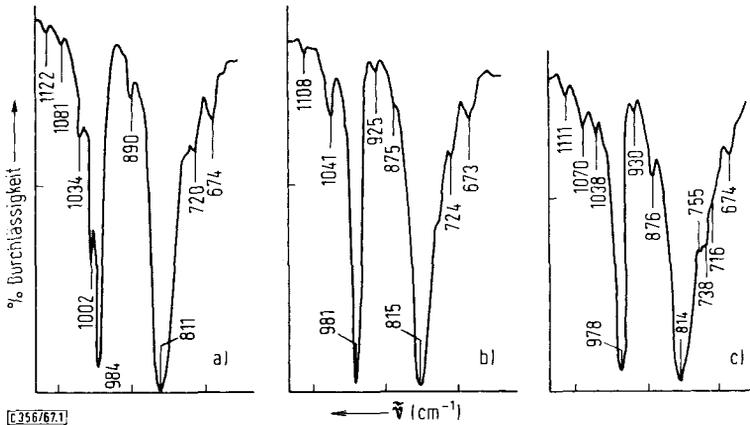
Zu etwas Wasser enthaltenden alkoholischen Lösungen von Tetraalkylammoniumbasen wurde eine äthanolische Lösung des Wolfram(VI)-säure-tetramethylesters gegeben. Es beginnen jeweils nach kurzer Zeit polywolframsäure Salze auszufallen. Nach 1 bis 2 Stunden ist die Reaktion abgeschlossen. Zum Auffinden optimaler Versuchsbedingungen wurden die Verhältnisse Ester zu Base und die zugesetzten Wassermengen in einem weiten Bereich variiert.

Tetra-n-butylammoniumsalz: Bei der Verwendung von Tetra-n-butylammoniumhydroxid in Methanol/Isopropylalkohol fällt ein farbloses feinkristallines Salz. Das gleiche Salz erhält man auch aus methanolischer oder benzolischer Lösung, nicht

¹⁾ VIII. Mitteil.: J. Fuchs, K. F. Jahr und A. Nebelung, Chem. Ber. 100, 2415 (1967).

²⁾ K. F. Jahr, J. Fuchs, P. Witte und E. P. Flindt, Chem. Ber. 98, 3588 (1965).

aber aus Aceton. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, Säuren, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Dioxan und Tetrahydrofuran. Bei längerer Einwirkung von Natronlauge

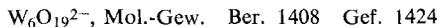


Abbild. 1. Ausschnitte aus den IR-Spektren der Bis-tetraalkylammonium-hexawolframate
a) $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{W}_6\text{O}_{19}$, b) $[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]_2\text{W}_6\text{O}_{19}$ und c) $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2\text{W}_6\text{O}_{19}$

löst sich das Salz, wobei aber mit Sicherheit das Polyanion abgebaut wird. Erstaunlicherweise löst sich das Salz leicht in Aceton und kristallisiert daraus beim Eindunsten in großen, gutausgebildeten Kristallen. Wird die acetonische Lösung mit wenig Wasser versetzt, so scheidet sich Wolframoxidhydrat ab.

Das Tetra-*n*-butylammoniumsalz ist wasserfrei und hat die Zusammensetzung $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2\text{O} \cdot 6\text{WO}_3$.

Wolframate mit dem Verhältnis basisches Oxid: $\text{WO}_3 = 1 : 6$ waren bisher unbekannt. Das Salz stellt einen Übergang vom Metawolframat (Base-Säure-Verhältnis 1 : 4) zum Wolframoxid dar. Die analytische Zusammensetzung gestattet natürlich noch keine Rückschlüsse auf den Kondensationsgrad des Polyanions. Da normalerweise der Kondensationsgrad beim Übergang von basischen zu saureren Salzen zunimmt, sollte man annehmen, daß das Anion mindestens den Kondensationsgrad 12 hat wie das Metawolframat-Ion ($\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$). Dies ist aber nicht der Fall. Molekulargewichtsbestimmungen mit der Ultrazentrifuge³⁾, die an der acetonischen Lösung des Salzes durchgeführt wurden, haben gezeigt, daß der Kondensationsgrad 6 beträgt:

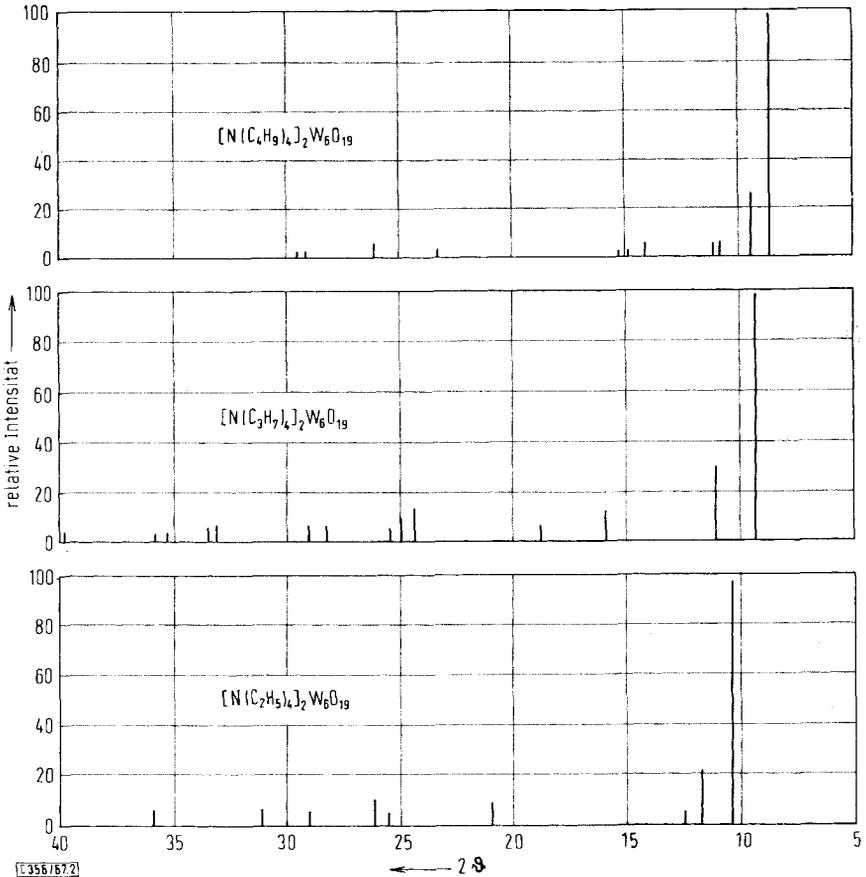


Die Reaktionsgleichung ist demnach folgendermaßen zu formulieren:



Tetrapropyl- und Tetraäthylammoniumsalz: Die Niederschlagsbildung in Gegenwart von Tetrapropyl- und Tetraäthylammoniumhydroxid nimmt den analogen Verlauf. Die Fällungen sind jedoch viel feinkristalliner. Das Propylsalz ist in Aceton bedeu-

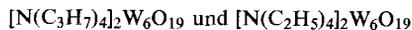
³⁾ Für die Durchführung der Ultrazentrifugenbestimmungen danken wir herzlich Herrn Dr. H. P. Stock, Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin.



Abbild. 2. Röntgendiffraktogramme ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) der Bis-tetraalkylammonium-hexawolframate

tend weniger löslich als die Butylverbindung, das Äthylsalz praktisch unlöslich. Das Verhältnis basisches Oxid: WO_3 beträgt in beiden Verbindungen ebenfalls 1 : 6. Die Salze enthalten jedoch nach dem Trocknen stets noch eine kleine Menge organisches Lösungsmittel, so daß die Summe der Oxide nicht ganz 100% beträgt.

Wie die IR-Spektren zeigen, besitzen alle drei Verbindungen offenbar die gleiche Anionenstruktur. Im Bereich der $\text{W}-\text{O}$ -Banden sind die Spektren (Abbild. 1) sehr ähnlich. Daher sind auch das Tetra-*n*-propyl- und das Tetraäthylammoniumsalz Hexawolframate und als



zu formulieren.

Die Kristalle sind, wie aus den Röntgen-Diffraktometeraufnahmen hervorgeht, nicht isotyp (Abbild. 2).

Tetramethylammoniumsalz: In Gegenwart von Tetramethylammoniumhydroxid fallen bei der Hydrolyse des Wolframsäureesters farblose flockige Niederschläge, deren

Verhältnis basisches Oxid: WO_3 je nach den Konzentrationsverhältnissen der Reaktionspartner etwas variiert, aber mit steigendem Basenanteil etwa dem Grenzwert 1 : 2.5 zustrebt. Das Salz zersetzt sich leicht unter Abgabe von Trimethylamin. Es ist unlöslich in organischen Lösungsmitteln, löst sich aber im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Verbindungen leicht in Wasser. Die IR-Spektren zeigen keine Ähnlichkeit mit denen der Salze der homologen Tetraalkylammoniumbasen. Vermutlich handelt es sich um ein Tetramethylammoniumparawolframat, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_5\text{HW}_6\text{O}_{21}$, das theoretisch ein Verhältnis $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{O} : \text{WO}_3 = 1 : 2.4$ hätte. Eine nähere Charakterisierung dieser zersetzlichen Substanz war leider nicht möglich.

Diskussion

Das Ergebnis der Untersuchungen ist insofern überraschend, als bisher bei der Hydrolyse von Metallalkoxiden in Gegenwart starker Basen stets basenreiche Salze erhalten wurden. Es war also zu erwarten, daß sich wie bei der Hydrolyse des Wolframsäureesters in Gegenwart von Guanidin Monowolframate, b_2WO_4 ($\text{b} =$ Basenkation), bilden. Das abweichende Verhalten der Tetraalkylammoniumbasen ist wohl einmal darauf zurückzuführen, daß Salze mit hohem Basenanteil und niedrig aggregiertem Anion in organischen Solventien leichter löslich sein werden als basenarme Verbindungen. Zum anderen wird auch der räumliche Bau der Tetraalkylammonium-Ionen einen Einfluß darauf nehmen, welche der bei der Esterhydrolyse im Kondensationsgleichgewicht befindlichen Polywolframsäuren unter Salzbildung abgefangen wird.

Beschreibung der Versuche

*Wolfram(VI)-säure-tetramethylester*⁴⁾: Verwendet wurde eine 1proz. (0.032 *m*) Lösung (= Lösung A) in absol. Äthanol.

Tetraalkylammoniumbasen: 0.1 *m* Lösungen von Tetra-*n*-butyl- bzw. Tetramethylammoniumhydroxid in Methanol/Isopropylalkohol (Merck) (3 : 1) und von Tetrapropyl- bzw. Tetraäthylammoniumhydroxid in Methanol werden hergestellt nach Cundiff und Markunas⁵⁾.

Bis-tetraalkylammonium-hexawolframate (Alkyl = *n*-Butyl-, *n*-Propyl-, Äthyl-): 20 ccm Lösung A werden zu 4 ccm der Tetra-butyl-, Tetrapropyl- bzw. Tetraäthylammoniumhydroxid-Lösungen und 0.5 ccm handelsüblichem Äthanol, Wasser-Gehalt 4.7%, getropft. Das ausfallende Salz wird nach 2 Stdn. abfiltriert, mit absol. Äthanol gewaschen und bei 110° getrocknet. Ausb. jeweils ca. 170 mg.

Bis-tetramethylammonium-hexawolframat: 30 ccm Lösung A werden zu 15 ccm der Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung und 1 ccm handelsüblichem Äthanol (4.7% Wasser-Gehalt) getropft. Das abfiltrierte und mit Äthanol gewaschene Salz kann wegen seiner Zersetzlichkeit nur kurzzeitig im trockenen Luftstrom getrocknet werden.

Analytisches

Der Gehalt an WO_3 wurde durch Glühen der Substanzen bei 900° bis zur Gewichtskonstanz bestimmt.

4) H. Funk und G. Mohaupt, Z. anorg. allg. Chem. **315**, 204 (1962).

5) R. H. Cundiff und P. C. Markunas, Analytic. Chem. **28**, 792 (1956).

Tetraalkylammonium wurde nach *Sporek* und *Williams*⁶⁾ mit Kalignost in stark saurer Lösung (pH = 1) und in der Kälte (0°) bestimmt.

C, H und N-Bestimmungen wurden im Mikrolabor des Instituts für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin durchgeführt⁷⁾:

-hexawolframat	Formel (Mol.-Gew.)	Analyse				
		C	H	N	WO ₃	
Bis-tetrabutyl- ammonium-	[N(C ₄ H ₉) ₄] ₂ W ₆ O ₁₉ (1891.4)	Ber.	20.3	3.84	1.48	73.6
		Gef.	20.2	3.74	1.57	73.5
Bis-tetrapropyl- ammonium-	[N(C ₃ H ₇) ₄] ₂ W ₆ O ₁₉ (1779.4)	Ber.	16.0	3.14	1.56	78.2
		Gef. ⁸⁾	16.3	3.37	1.63	77.6
Bis-tetraäthyl- ammonium-	[N(C ₂ H ₅) ₄] ₂ W ₆ O ₁₉ (1667.4)	Ber.	11.35	2.39	1.66	83.5
		Gef. ⁸⁾	11.53	2.41	1.64	82.4

6) *K. Sporek* und *A. F. Williams*, *Analyst* **80**, 347 (1955).

7) Frau Dr. *U. Faass* sei für die Durchführung dieser Bestimmungen herzlichst gedankt.

8) Durch adsorbiertes organisches Lösungsmittel ist der Gehalt an WO₃ etwas zu niedrig, der C-Gehalt etwas höher.

[356/67]