

## 292. Die Raschneutralisation von Wolframaten und Wolframato-phosphaten in der Strömungsapparatur

von G. Schwarzenbach, G. Geier und J. Littler<sup>1)</sup>

(6. X. 62)

Die für diese Untersuchungen verwendete Strömungsapparatur ist durch gewisse Verbesserungen eines früher<sup>2)</sup> eingehend beschriebenen Gerätes entstanden. Mit ihr können zwei Lösungen innerhalb von weniger als 5 Millisekunden (ms) gemischt und am frischen Gemisch nach etwa 5 ms, 10 ms und 100 ms pH-Messungen mit einer Glaselektrode ausgeführt werden.

Beim Mischen eines Protonendonators und Protonacceptors ist das Gleichgewicht der Protonübertragung innerhalb von weniger als 0,001 pH-Einheiten eingestellt, sobald die Mischoperation vollzogen ist, so dass man schon nach 5 ms den endgültigen pH-Wert des entstandenen Puffers messen kann. Andererseits benötigen Kondensationsreaktionen und der Zerfall von Polynuclearen, wie sie beim Ansäuern oder Alkalisieren von Wolframatlösungen als Folgereaktion von Protonübertragungen eintreten, in der Regel mehr Zeit. Sind sie genügend langsam<sup>3)</sup>, so kann man die in einer Lösung vorkommenden Wolframatspezies protonieren und deprotonieren, bevor es zu einer Änderung des Kondensationsgrades kommt. Dann stellt sich in der Mischkammer unserer Apparatur ein Vorgleichgewicht ein, welches unbeeinflusst durch die Folgereaktionen (Bildung und Zerfall der Polynuclearen) untersucht werden kann.

Ob diese Möglichkeit besteht, erkennt man experimentell daran, dass der sich an der Glaselektrode einstellende pH-Wert des Puffergemisches innerhalb einer gewissen Zeitspanne (z. B. zwischen 5 ms und 10 ms) vom Alter der Mischung unabhängig ist. Dieses derart festgestellte Vorgleichgewicht entspricht dann einer einfachen Protonierung oder Deprotonierung, wenn sich der Kondensationsgrad nicht ändert, also wenn der sich bei einem bestimmten Protonierungsgrad einstellende pH-Wert von der Totalkonzentration der zu untersuchenden Teilchen unabhängig ist.

Die mit verschiedenen Wolframaten erhaltenen Resultate sind summarisch in Fig. 1 dargestellt. Als Abszisse dient der Säuregrad  $Z^4)$ , d. h. die von der betreffenden Lösung pro Wolframatom verbrauchten Wasserstoffionen, gerechnet ausgehend vom  $\text{WO}_4^{2-}$ :

$$Z = Z' + \frac{[\text{HCl}] - [\text{NaOH}] - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{[\text{W}]_t} \quad (1)$$

In Gleichung (1) bedeutet  $Z'$  den Säuregrad des in Lösung in die Apparatur eingefüllten Wolframates; beim Salz  $\{\text{Na}_2\text{WO}_4\}$  ist  $Z' = 0$ , bei Parawolframmat  $\{5 \text{ Na}_2\text{O}, 12 \text{ WO}_3, \text{aq.}\}$   $Z' = 1,167$  (das Salz enthält pro  $\text{W} 10/12 = 0,833 \text{ Na}$ , so dass man zu einem Mol  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (2–0,833) Mole Säure zufügen muss, um zum Parawolframmat zu gelangen) und beim Metawolframmat  $\{\text{Na}_2\text{O}, 4 \text{ WO}_3,$

<sup>1)</sup> CIBA-Fellow am Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH, Zürich.

<sup>2)</sup> J. MEIER & G. SCHWARZENBACH *Helv.* **40**, 907 (1957).

<sup>3)</sup> Für Folge-Reaktionen erster Ordnung muss die Halbwertszeit grösser sein als 100 ms, und für solche zweiter Ordnung darf die Geschwindigkeitskonstante höchstens  $10^6 \text{ Liter Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  betragen.

<sup>4)</sup> In Übereinstimmung mit der Bezeichnungsweise der Schule SILLÉN.

aq.) beträgt  $Z' = 1,500$ .  $[HCl]$  und  $[NaOH]$  sind die in der Mischkammer entstehenden analytischen Konzentrationen von zugeströmter Mineralsäure oder Mineralbase.  $[H^+]$  ist die mit der Elektrode am strömenden Gemisch gemessene Wasserstoffionen-Konzentration, aus der sich auch  $[OH^-]$  ergibt, und  $[W]_t$  bedeutet die Totalkonzentration des Wolframs in Grammatomen pro Liter.

Wenn die zuströmende  $HCl$  oder  $NaOH$  lediglich Protonierung oder Deprotonierung bewirkt, wird der Säuregrad auch als Protonierungsgrad  $\bar{p}$  bezeichnet. In genügend verdünnter Lösung wird z. B.  $WO_4^{2-}$  mit  $HCl$  einfach zu  $HWO_4^-$  und  $H_2WO_4$  protoniert, so dass der nach (1) mit  $Z' = 0$

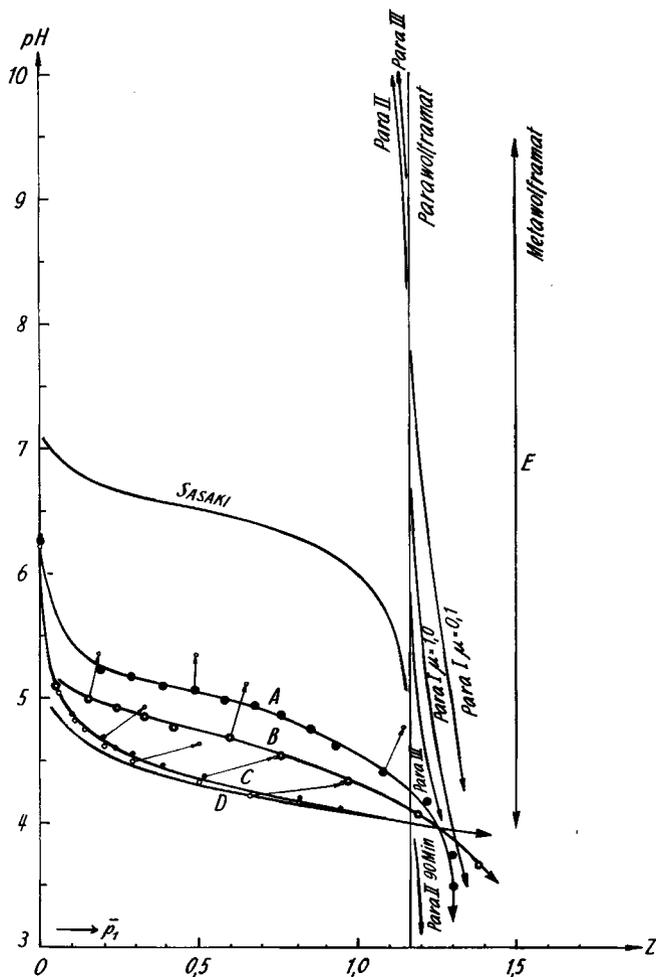


Fig. 1. Raschacidifizierung von  $WO_4^{2-}$  (5 ms),  $\mu = 0,1$  ( $NaClO_4$ );

A:  $[W]_t = 3,53 \cdot 10^{-4}$ , B:  $[W]_t = 2,00 \cdot 10^{-4}$ ; C:  $[W]_t = 7,06 \cdot 10^{-5}$  (●) und  $4,00 \cdot 10^{-5}$  (○); D: Theoret. Kurve: «Diprotonierung in einem Schritt»; E: «Protonierungskurve» von Metawolframat; SASAKI: Gleichgewichtskurve nach etwa 10 min gültig für

$[W]_t = 1,2 \cdot 10^{-3}$ ;  $\mu = 3,0$  ( $NaClO_4$ );  $25^\circ$ . – Para I, II und III: Kurven aus Fig. 2.

Die Kurven sind mit Pfeilen versehen, um anzudeuten, ob acidifiziert (Pfeil nach rechts und unten) oder alkalisiert (Pfeil nach links und oben) worden ist.

Die Längen der von den Kurven abgehenden Pfeile geben die Veränderung von pH und Z in den ersten 100 ms nach der Acidifizierung von  $WO_4^{2-}$  an.

berechnete Säuregrad auch die Bedeutung des Protonierungsgrades von  $\text{WO}_4^{2-}$  hat, entsprechend dem Ausdruck rechts der Gleichung (2):

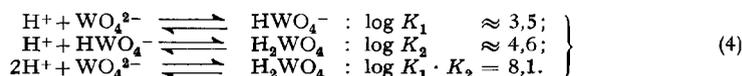
$$\bar{p}_1 = \frac{[\text{HCl}] - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{[\text{W}]_t} = \frac{[\text{HWO}_4^-] + 2[\text{H}_2\text{WO}_4]}{[\text{WO}_4^{2-}] + [\text{HWO}_4^-] + [\text{H}_2\text{WO}_4]} \quad (2)$$

Der Index 1 soll zum Ausdruck bringen, dass es sich um den Protonierungsgrad von Monowolframat handelt. Ausgehend von Parawolframat lässt sich ein Teilchen protonieren, welches 12 W-Atome enthält, und dessen Protonierungsgrad ist dann mit  $\bar{p}_{12}$  bezeichnet, was die Zahl der durchschnittlich vom Dodecawolframat angelagerten Wasserstoff-Ionen bedeutet. Der Zusammenhang mit dem nach (1) berechneten Säuregrad ist durch (3) gegeben (da vom Parawolframat ausgegangen wird, ist  $Z' = 1,167$ ):

$$\bar{p}_{12} = 12 (Z - Z') \quad (3)$$

Die Grösse  $\bar{p}_{12}$  ist in Fig. 2 als Abszisse benutzt worden.

**1. Normales Wolframat.** – Lässt man zu einer Lösung von  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  HCl zuströmen, so erhält man bei Konzentrationen  $[\text{W}]_t$  von über  $10^{-4}$  Gemische, deren pH-Wert im Alter von 10 ms bereits deutlich höher ist als bei 5 ms und bis 100 ms nochmals um 0,3 bis 0,5 Einheiten ansteigt (beachte die nach oben zeigenden Pfeile in Fig. 1). Die Kondensation zu Polynuclearen ist also selbst bei der jüngsten Mischung schon in Gang gekommen und beeinflusst den pH-Wert wesentlich, was auch die Abhängigkeit von der jeweils verwendeten Wolframatkonzentration beweist (vgl. Kurven A und B, Fig. 1). Da die Kondensation eine Reaktion höherer Ordnung sein muss, kann man sie durch Verdünnen verzögern. In der Tat erhält man bei Konzentrationen  $[\text{W}]_t$  von weniger als  $10^{-4}$  ein echtes Vorgleichgewicht, denn die Mischung zeigt nun im Alter von 10 ms fast denselben pH-Wert wie nach 5 ms und erst bei der dritten Meßstelle (0,1 s) kann man eine deutliche Erhöhung (0,1–0,3 Einheiten) feststellen. Bei diesem Vorgleichgewicht kann es sich nur um die einfache Protonierung von  $\text{WO}_4^{2-}$  handeln, denn der Verlauf der Kurve (C in Fig. 1) ist nun von  $[\text{W}]_t$  praktisch unabhängig geworden. Deshalb darf man den Ausdruck rechts der Gleichung (2) anwenden und kann damit die pK-Werte der mononuklearen Wolframsäure ausrechnen, was zu folgenden Resultaten führt, gültig für  $20^\circ$ ,  $\mu = 0,1$  ( $\text{NaClO}_4$ ):



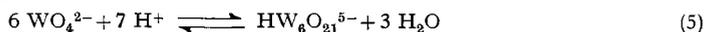
Man beachte, dass  $K_2 > K_1$ , also  $\text{HWO}_4^-$  eine stärkere Säure ist als  $\text{H}_2\text{WO}_4$ . Die beiden Protonen werden fast in einem einzigen Schritt angelagert, und die Zwischenstufe  $\text{HWO}_4^-$  tritt maximal bei  $\bar{p}_1 = 1$  in einer Konzentration von nur etwa 20% von  $[\text{W}]_t$  auf. In solchen Fällen sind die Einzelwerte  $K_1$  und  $K_2$  mit grossen Fehlern behaftet, während deren Produkt mit der üblichen Genauigkeit messbar ist. Das wird durch die theoretische Kurve D gezeigt, welche man im Grenzfall von zwei Protonen in einem Schritt<sup>5)</sup> erhalten müsste. Die kleinen Abweichungen der Messpunkte von dieser Grenzkurve, aus denen das Verhältnis  $K_1/K_2$  berechnet wird, sind natürlich recht ungenau. Auch ist nur die erste Hälfte der Protonierungskurve experimentell erhältlich, da nach  $\bar{p}_1 = 1$  sich pH-Werte unter 4 einstellen, so dass  $[\text{H}^+]$  bei den kleinen anzuwendenden Wolframatkonzentrationen fast ebenso gross wird wie  $[\text{HCl}]$ , was die Differenz der zwei Zahlen in Gleichung (2) untragbar ungenau werden lässt.

Bemerkenswerterweise schneiden sich alle 4 Kurven in ein und demselben Punkt mit  $Z = 1,25$  und  $\text{pH} = 3,95$ . Lösungen dieses Säuregrades haben nicht nur unabhängig von der Konzentration  $[\text{W}]_t$  denselben pH-Wert, sondern dieser ver-

<sup>5)</sup> G. SCHWARZENBACH, Helv. 26, 453 (1943).

ändert sich auch bis hinauf zu einem Alter von mindestens 100 ms nicht mit der Zeit. Es scheint sich also bei der auf die Protonierung folgenden Reaktion zunächst ein Kondensationsprodukt vom Säuregrad  $Z = 1,25$  zu bilden, etwa  $H_5W_4O_{16}^{3-}$ , oder ein Polymeres davon. Dieses Resultat deckt sich mit demjenigen, welches mit der älteren Strömungsapparatur vor 4 Jahren erhalten wurde<sup>6)</sup>.

Man beachte, dass das Obige das Verhalten von angesäuerten Lösungen von  $Na_2WO_4$  innerhalb der ersten 0,1 s beschreibt. Deren pH nimmt darauf innerhalb weniger Minuten einen nachher längere Zeit konstant bleibenden und genau reproduzierbaren Wert an, welcher einem zweiten Vorgleichgewicht entspricht, denn die Lösungen verändern sich noch später sehr langsam weiter und erreichen den endgültigen Gleichgewichtszustand erst nach Wochen oder Monaten. Dieses zweite Vorgleichgewicht ist kürzlich von SASAKI<sup>7)</sup> durch eine mathematische Analyse der bei verschiedenen Konzentrationen  $[W]_t$  erhaltenen Kurven-pH-versus  $Z$ -aufgeklärt worden. SASAKI findet, dass ein einziges Kondensationsprodukt, nämlich ein Hexawolframat, mit kleinen Mengen von  $WO_4^{2-}$  im Gleichgewicht steht, gemäss folgender Formulierung:



An der Richtigkeit dieses gut belegten Resultates, das auch mit den Vorstellungen von JANDER<sup>8)</sup> einerseits und SOUCHAY<sup>9)</sup> andererseits übereinstimmt, ist kaum zu zweifeln. Natürlich besteht kein Widerspruch mit obiger Angabe, dass das allererste Kondensationsprodukt ein Tetrawolframat sei, da sich diese auf Untersuchungen innerhalb der ersten Decisekunde bezieht. Es ist klar, dass sich das Hexawolframat in verschiedenen Schritten bilden muss und dass offenbar ein sich besonders rasch bildendes Tetrawolframat ein Zwischenprodukt ist.

Die der Bildung von Hexawolframat entsprechende Gleichgewichtskurve ist ebenfalls in Fig. 1 eingetragen und mit «SASAKI» bezeichnet worden. Die nach 5 ms messbaren pH-Werte der Kurven A, B und C steigen also in wenigen Minuten zu der SASAKI-Kurve auf und bleiben dort über längere Zeit stehen. Es ist allerdings zu beachten, dass die eingezeichnete SASAKI-Kurve für  $[W]_t = 1,2 \cdot 10^{-3}$  und eine ionale Stärke von  $\mu = 3$  ( $NaClO_4$ ) bei 25° gilt.

**2. Parawolframat.** – Aus Lösungen von  $Na_2WO_4$  von mindestens der Konzentration  $[W]_t = 0,15$ , die auf  $Z = 1,167$  angesäuert und dann gekocht worden sind, kristallisiert im Laufe der Zeit sehr langsam Natriumparawolframat der Zusammensetzung  $\{5Na_2O, 12WO_3, 28H_2O\}$  aus. LINDQVIST<sup>10)</sup> hat dieses Salz röntgenkristallographisch untersucht und gefunden, dass es separate  $W_{12}O_{46}$ -Einheiten enthält, in denen die Wolframatome oktaedrisch von Sauerstoff umgeben sind.

Wir wollen Wolframatlösungen vom Säuregrad  $Z = 6/7$  allgemein Paralösungen nennen, von denen drei Sorten zu unterscheiden sind:

<sup>6)</sup> G. SCHWARZENBACH & J. MEIER, J. inorg. nucl. Chemistry 8, 302 (1958).

<sup>7)</sup> Y. SASAKI, Acta chem. scand. 15, 175 (1961); Proceedings 7th Internat. Coordination Comp. Conference Stockholm 1962.

<sup>8)</sup> G. JANDER & W. HEUKESHOVEN, Z. anorg. allg. Chem. 187, 60 (1930); G. JANDER & H. WITZMANN, *ibid.* 208, 145 (1932); 214, 145 (1933); G. JANDER & F. EXNER, Z. physikal. Chem. A 190, 195 (1942).

<sup>9)</sup> P. SOUCHAY, Ann. Chim. 18, 61, 73, 169 (1943).

<sup>10)</sup> I. LINDQVIST, Acta cryst. 5, 667 (1952).

Paralösungen I: Frische Lösungen von kristall. Parawolframat, die spätestens 15 min nach der Zubereitung in der Strömungsapparatur untersucht wurden.

Paralösungen II (= Parawolframat A von SOUCHAY<sup>9)</sup>): Frische Lösungen, erhalten durch Ansäuern von Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> auf Z = 1,167, die ebenfalls kurz nach der Herstellung zur Untersuchung kamen.

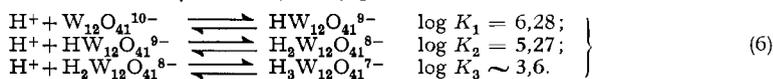
Paralösungen III (= Parawolframat B von SOUCHAY): Ausgeruhte Lösungen von krist. Parawolframat, oder durch Ansäuern von normalem Wolframat erhaltene Lösungen nach Erreichen des endgültigen Gleichgewichtszustandes. Nach der Zubereitung wurden die Lösungen einige Stunden gekocht und dann vor der Untersuchung mehrere Monate stehengelassen.

Da das Kaliumparawolframat recht schwerlöslich ist, diente stets NaCl als Inertelektrolyt.

*Paralösungen I.* Für jeden einzelnen Versuch wurde festes Parawolframat neu aufgelöst, und bis zum Durchmischen der Lösung mit dem Reaktionspartner in der Strömungsapparatur verstrichen jeweils 7–15 min. Innerhalb dieses Zeitintervalls konnte keine Veränderung im Verhalten beobachtet werden. Sowohl mit HCl als auch mit NaOH wurde ein echtes, sich momentan einstellendes Vergleichsgewicht erreicht, denn die Gemische zeigten im Alter von 5, 10 und 100 ms denselben pH-Wert, der sich auch nachher nur langsam änderte. Die Unabhängigkeit der erhaltenen Kurven von der Wolframatkonzentration beweist, dass es sich bei der Reaktion in der Mischkammer um eine einfache Protonierung oder Deprotonierung handelt.

Die Partikel, die beim Zuströmen von HCl Protonen anlagert, muss ein Dodecawolframat sein, denn nur für ein solches ist die erhaltene Protonierungskurve (A, Fig. 2) interpretierbar. Bei einer W<sub>6</sub>-Spezies dürfte z. B. zwischen Z = 1,167 (= 7/6) und Z = 1,334 (= 8/6) der Verlauf nicht steiler sein als das einprotonige Puffergebiet, welches gestrichelt eingezeichnet ist (Kurve B, Fig. 2), mit ΔpH = 2 · log 3 zwischen  $\bar{p}_6 = 1/4$  (Z = 1,209) und  $3/4$  (Z = 1,292). Die grössere Steilheit der experimentellen Kurve beweist, dass es sich nicht um ein einzelnes Puffergebiet einer W<sub>6</sub>-Spezies, sondern um zwei überlappte Puffergebiete einer W<sub>12</sub>-Spezies handelt. Der Kurvenverlauf liesse sich mathematisch auch mit einer W<sub>24</sub>-Spezies deuten, die innerhalb Z = 1,167 und Z = 1,334 vier Protonen anlagern würde, doch ist ein Kondensationsgrad über 12 sehr unwahrscheinlich, da selbst im krist. Parawolframat W<sub>12</sub>-Einheiten vorkommen<sup>10)</sup> und eine Auflösung des Salzes sicher keine weitere Kondensation zur Folge haben kann. Die Raschneutalisation beweist also, dass die Paralösungen I Dodecawolframat-Ionen enthalten, was zur Verwendung von  $\bar{p}_{12}$  als Abszisse in Fig. 2 führte. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit der Sedimentation in der Ultrazentrifuge<sup>11)</sup>, jedoch im Widerspruch mit den Ansichten von SOUCHAY<sup>9)</sup>, nach denen auch ausgeruhte Para-Lösungen ein Hexawolframat enthalten sollen.

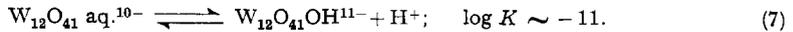
Da die Kurve kurz oberhalb  $\bar{p}_{12} = 2,2$  in pH-Gebiete unter 4 führt, wo die Fehler rasch ansteigen, können nur die ersten drei pK-Werte der Dodecawolframsäure angegeben werden. Bei 20° und μ = 0,1 (NaCl) gilt:



<sup>11)</sup> O. GLEMSER & W. HOLZNAGEL, Angew. Chem. 72, 918 (1960).

Eine Erhöhung der ionalen Stärke hat eine erhebliche Senkung dieser Puffergebiete zur Folge (Kurve C, Fig. 2). In 1M-NaCl als Lösungsmittel wurde erhalten:  $\log K_1 = 5,0$  und  $\log K_2 = 4,3$ . Die Dodecawolframat-Ionen bilden also recht stabile Natriumkomplexe, deren Bildungskonstanten in der Grössenordnung von  $10^2$  liegen, was in Anbetracht der hohen Ladung nicht verwunderlich ist.

Beim Zuströmen von NaOH zu der Paralösung I steigt das pH sofort zu hohen Werten an (Kurve D). Die Unabhängigkeit von  $[W]_t$  und dem Alter der Mischungen zeigt, dass man innerhalb der ersten Decisekunde die einfache Deprotonierung des Dodecawolframat-Ions beobachtet. Dieses ist eine sehr schwache Säure mit einem pK-Wert von mindestens 11:



*Paralösungen II.* Frisch auf  $Z = 1,167$  angesäuerte Lösungen von  $Na_2WO_4$  verhalten sich wesentlich anders als Paralösungen I. Beim Zuströmen von HCl werden

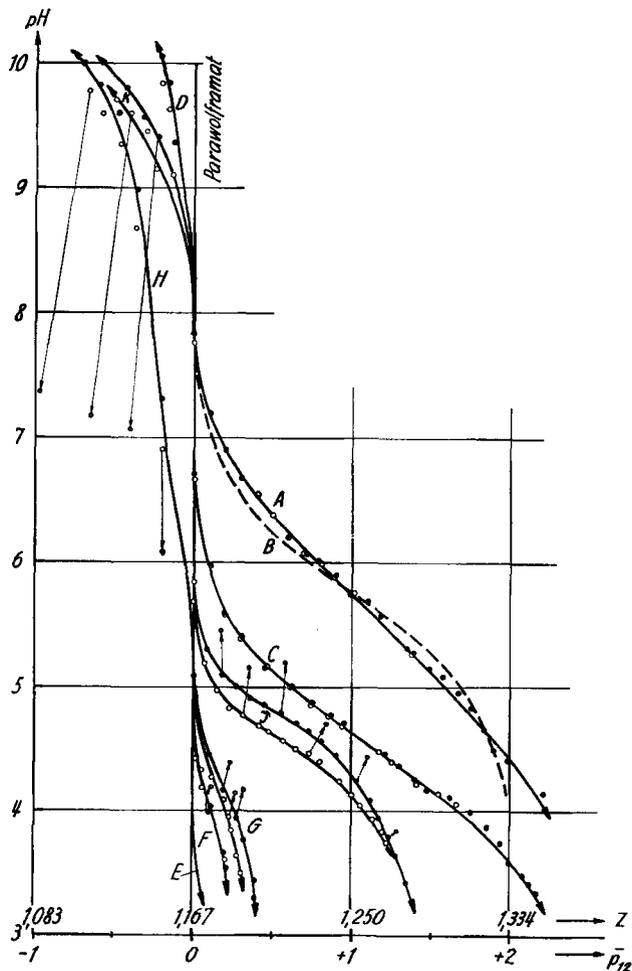


Fig. 2

Fig. 2

- A: Protonierung von  $W_{12}O_{41}$ , aq.<sup>10-</sup>;  $\mu = 0,1$  (NaCl)  
 •  $[W_{12}] = 3,53 \cdot 10^{-4}$       o  $[W_{12}] = 2,00 \cdot 10^{-4}$
- B: einprotoniges Puffergebiet eines Hexawolframates
- C: Protonierung von  $W_{12}O_{41}$ , aq.<sup>10-</sup>;  $\mu = 1,0$  (NaCl)  
 •  $[W_{12}] = 6,72 \cdot 10^{-4}$       o  $[W_{12}] = 3,80 \cdot 10^{-4}$
- D: Deprotonierung von  $W_{12}O_{41}$ , aq.<sup>10-</sup>;  $\mu = 1,0$  (NaCl)  
 •  $[W_{12}] = 3,53 \cdot 10^{-4}$       o  $[W_{12}] = 2,00 \cdot 10^{-4}$
- E: Raschacidifizierung von Paralösung II im Alter von nur wenigen min
- F: Raschacidifizierung von Paralösung II im Alter von 15 min
- G: Raschacidifizierung von Paralösung II im Alter von 90 min
- H: Raschalkalisierung von Paralösung II im Alter von 150 min  
 $\mu = 1,0$  (NaCl); Ausgangskonzentration  $[W]_t = 0,120$   
 •  $[W]_t = 4,24 \cdot 10^{-3}$       o  $[W]_t = 2,40 \cdot 10^{-3}$
- J: Raschacidifizierung von Paralösung III,  $\mu = 1,0$  (NaCl)  
 Ausgangskonz.:  $[W]_t = 0,120$   
 •  $[W]_t = 4,24 \cdot 10^{-3}$       o  $[W]_t = 2,40 \cdot 10^{-3}$
- K: Raschalkalisierung von Paralösung III,  $\mu = 1,0$  (NaCl)  
 Ausgangskonz.:  $[W]_t = 0,113$   
 •  $[W]_t = 4,00 \cdot 10^{-3}$       o  $[W]_t = 2,25 \cdot 10^{-3}$

Die Pfeile in der Kurvenrichtung geben an, ob acidifiziert oder alkalisiert worden ist. Die Kurvenpunkte sind 5 ms nach der Mischoperation gemessen worden. Die Länge der von den Kurven abtastenden Pfeile gibt an, wie sich die pH-Werte in den ersten 100 ms verändern.

nur kleine Mengen von Wasserstoff-Ionen verbraucht, und  $Z$  steigt bei ganz frischen Lösungen bis pH 3 nur unwesentlich an (Kurve E). Nach SASAKI müssen die Paralösungen II das Wolfram fast völlig in Form des Hexawolframats-Ions enthalten. Dessen Stabilität ist so gross (die Gleichgewichtskonstante von Reaktion 5 beträgt etwa  $10^{60}$ ), dass bei der von uns gewählten Konzentration  $[W_t] = 0,01$  nur wenige Promille des Wolframs als  $WO_4^{2-}$  vorliegen. Dem entspricht in der Tat der anfängliche pH-Wert der Lösungen von etwa 5, denn  $WO_4^{2-}$  und  $H^+$  müssen, wenn es sich lediglich um das Gleichgewicht (5) handelt, in etwa gleichen Konzentrationen anwesend sein. Unsere Raschacidifizierung zeigt, dass sich das Ion  $HW_6O_{21}^{5-}$  bis pH 3 nicht in wesentlichem Ausmass protonieren lässt, so dass  $H_2W_6O_{21}^{4-}$  einen pK-Wert von nicht über 2 haben kann.

Wenn man die Paralösungen II stehen lässt, verändert sich ihr Verhalten gegenüber Säure, denn sie beginnen nun, je älter sie sind, um so mehr  $H^+$  in einem Gebiet um pH 4 zu verbrauchen (Kurven F und G wurden mit Paralösungen II im Alter von 15 und 90 min aufgenommen). Man kann also den Übergang zu den äquilibrierten Lösungen schön verfolgen, weil dabei stärker basische Partikeln entstehen. Das Ansteigen der Messwerte in der Zeit von 5 bis 100 ms nach dem Mischen zeigt, dass es sich dabei nicht nur um die Protonierung des Dodecawolframates der Paralösungen handeln kann.

Beim Zuströmen von NaOH zu den Paralösungen II wird schon zwischen pH 6 und 8 etwas  $OH^-$  verbraucht und  $Z$  geht von 1,167 auf 1,15 zurück (Kurve H). Dies entspricht aber nur 0,1 Molen  $OH^-$  pro  $W_6$ -Spezies, und es kann sich bei diesem Alkaliverbrauch deshalb nicht schon um die Deprotonierung von  $HW_6O_{21}^{5-}$  handeln. Die Paralösung II muss vielmehr neben dem Hexawolframats und dem damit im Gleichgewicht stehenden  $WO_4^{2-}$  noch eine weitere ziemlich stark acide Teilchensorte enthalten. Oberhalb pH = 9 verbrauchen die Paralösungen II weiter  $OH^-$

(Kurve H), wobei das pH der Mischungen sich selbst im Altersintervall von 5 bis 10 ms ändert und Konzentrationsabhängigkeit besteht. Es dürfte sich um den auf die Deprotonierung folgenden Zerfall von  $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$  handeln.

*Paralösungen III.* Äquilibrierte Lösungen vom Säuregrad 7/6 sind wesentlich acider (pH  $\sim$  5,7) als frische Lösungen von krist. Parawolframat (pH  $\sim$  7), aber weniger acid als Paralösungen II (pH  $\sim$  5; die Zahlen gelten für  $\mu = 1$  (NaCl) und  $[\text{W}]_t \sim 10^{-2}$ ). Beim Zuströmen von HCl erhält man eine Protonierungskurve, wie man sie von einem Gemisch des aprotischen  $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$  und des Protonacceptors  $\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$  erwarten würde, denn es wird wie bei den Paralösungen I im Gebiet pH 4–5 Säure verbraucht zur Erreichung eines bestimmten pH-Wertes, davon aber weniger benötigt (Kurven J). Die Abhängigkeit der pH-Werte vom Alter der Mischungen und von  $[\text{W}]_t$  zeigt jedoch, dass die ausgerichteten Lösungen mindestens noch eine weitere Teilchensorte enthalten müssen, welche im Gegensatz zu  $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$  Protonen anzulagern vermag und im Gegensatz zu  $\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$  nach dem Protonieren schon innerhalb der ersten Millisekunde weiterreagiert.

Im Gegensatz zu einer Paralösung II verbraucht eine Paralösung III beim Zuströmen von Lauge zwischen pH 6 und 8 keine  $\text{OH}^-$ -Ionen. Solche verschwinden erst oberhalb pH = 8,5, und zwar in grösserem Ausmass als bei einer Paralösung I (Kurven K). Die Deprotonierung führt zu sehr reaktionsfähigen Spezies, die schon in den ersten Millisekunden weiterreagieren, so dass sowohl Abhängigkeit der Messwerte vom Alter wie von  $[\text{W}]_t$  besteht. Es könnte sich dabei wieder um Deprotonierung und Zerfall von  $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$  handeln.

**3. Metawolframat.** – Aus Wolframatlösungen, die auf  $Z = 1,5$  angesäuert worden sind, lässt sich das Salz  $\{3 \text{Na}_2\text{O}, 12 \text{WO}_3, \text{aq.}\}$  auskristallisieren. Aus der weitgehenden Übereinstimmung der Debyeogramme dieses Metawolframates mit denen der Dodecawolframatophosphorsäure ist geschlossen worden<sup>12)</sup>, dass darin ebenfalls  $\text{W}_{12}$ -Einheiten vorkommen, nämlich  $\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ , bei denen die W wiederum von 6 O umgeben, die Oktaeder aber anders miteinander verknüpft sind als beim Parawolframat. Auch Sedimentationsstudien in der Ultrazentrifuge<sup>11)</sup> weisen auf ein Dodecawolframat hin. In der Sprache SOUCHAY's handelt es sich um das «wahre Metawolframat», das auch von diesem Autor<sup>9)</sup> als Dodecawolframat angesehen wird.

Zur Untersuchung gelangten sowohl frische Lösungen von kristall. Metawolframat als auch auf  $Z = 1,5$  angesäuerte Lösungen von  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , die durch langes Stehen (6 Monate) oder mehrstündiges Kochen äquilibriert worden waren. Diese Lösungen verhielten sich völlig gleichartig, indem beim Zuströmen von HCl keine Wasserstoff-Ionen aufgenommen und beim Zumischen von NaOH keine  $\text{OH}^-$  verbraucht wurden (Kurve E, Fig. 1). Das Metawolframat ist also zwischen pH 3 und 10 ein aprotisches Teilchen, und es tritt in der ersten Decisekunde auch kein Säure- oder Basenverbrauch unter Änderung des Kondensationsgrades ein.

**4. Dodecawolframatophosphorsäure.** – Beim Ansäuern von Lösungen, welche sowohl  $\text{WO}_4^{2-}$  als auch  $\text{PO}_4^{3-}$  enthalten, bilden sich Wolframatophosphate, von denen es verschiedene Sorten gibt<sup>13)</sup>. Am bekanntesten ist die Säure  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , mit wechselndem Wassergehalt bis  $n = 30$ , deren schwerlösliches Kaliumsalz ana-

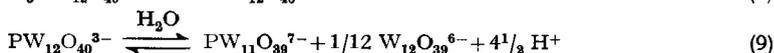
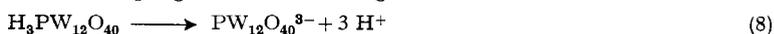
<sup>12)</sup> R. SIGNER & H. GROSS, *Helv.* 77, 1076 (1934).

<sup>13)</sup> Einen guten Überblick liefert P. SOUCHAY, *Ann. Chim. Physique* [12] 2, 203 (1947).

lytisch verwendet wird. Die freie Säure zeigt nicht nur in Wasser, sondern auch in Alkohol und Äther eine hohe Löslichkeit, und röntgenographisch ist am Pentahydrat gezeigt worden<sup>14)</sup>, dass die Kristalle separierte  $PW_{12}O_{40}$ -Einheiten enthalten.

Für die Raschneutralisation kam ein käufliches Produkt der freien Säure (BDH., Analar-Qualität) zur Verwendung und NaCl diente, wegen der Schwerlöslichkeit des Kaliumsalzes, als Inertelektrolyt zur Erzeugung der ionalen Stärke  $\mu = 0,1$  oder manchmal  $\mu = 1$ . Beim Mischen der wässrigen Lösung der Säure mit verschiedenen Mengen NaOH in der Strömungsapparatur entstand nach dem Auftragen der pH-Werte der frischen Gemische gegen den scheinbaren Neutralisationsgrad  $a$  ( $a = \text{Mole zugemischter NaOH pro P-atom}$ ) eine Kurve, wie sie für starke Säuren typisch ist mit Verbrauch einer gewissen Menge NaOH unterhalb pH 4 und anschliessendem scharfem pH-Sprung, der direkt in pH-Gebiete über 9 führt. Die Berechnung des Deprotonierungsgrades  $-\bar{p}$  ( $= a + [H^+]/[P]$ ) zeigt, dass selbst vor Erreichen des Sprungs keine protonierten  $PW_{12}O_{40}^{3-}$ -Ionen in der Lösung vorhanden sind, denn  $-\bar{p}$  ist selbst bei  $a = 0$  (einfache Verdünnung in der Apparatur ohne NaOH-Zugabe) etwa 3. Beim Zumischen der NaOH werden also einfach freie  $H^+$ -Ionen neutralisiert, da die Molekel der 12:1-W-P-Säure schon durch das Lösungsmittel deprotoniert worden ist. Bemerkenswerterweise entspricht nun aber der NaOH-Verbrauch bis zum pH-Sprung keinem stöchiometrischen Verhältnis, da dieser zwischen  $a = 3$  und 4, an je nach den Bedingungen wechselnden Stellen auftritt.

Diese Befunde sind auf Grund der Angaben von SOUCHAY<sup>13)</sup> verständlich, wonach die 12:1-W-P-Säure eine sehr starke dreiprotonige Säure ist, deren Anion schon in der Gegend von pH 2 in ein 11:1-Wolframatophosphat hydrolysiert zu werden beginnt. Diesen Vorgang möchten wir folgendermassen formulieren:



Das Gleichgewicht (8) liegt völlig rechts, so dass Lösungen der Dodecasäure mindestens 3 Wasserstoff-Ionen pro P enthalten. Zu diesen 3  $H^+$  kommen dann noch diejenigen hinzu, welche durch die Hydrolyse (9) entstehen, bei der es sich nicht um ein extrem einseitig liegendes, konzentrationsabhängiges und sich ziemlich rasch, aber nicht momentan einstellendes Gleichgewicht handeln muss. Das sich beim Übergang des 12:1- in das 11:1-Wolframatophosphat formal abspaltende  $WO_3$  kann nicht als mononucleares Teilchen am Gleichgewicht (9) teilnehmen, denn die  $H_2WO_4$  kondensiert sich nach den Ausführungen im Abschnitt 1 sehr rasch. Es dürfte sich vielmehr um Metawolframat handeln, wie es bei der Formulierung von (9) zum Ausdruck gebracht worden ist, denn in Lösungen der 12:1-P-W-Säure liegen die  $H^+$ -Ionen im Überschuss gegenüber dem abgespaltenen  $WO_3$  vor und die pH-Werte sind je nach der Konzentration zwischen 2 und 4.

Mit den Gleichgewichten (8) und (9) kann man nicht nur die Befunde bei der Raschneutralisation, sondern auch einige andere Erscheinungen zwanglos erklären. MATIJEVIC & KERKER<sup>15)</sup> haben spektralphotometrisch mit Hilfe von Säure-Basen-

<sup>14)</sup> J. F. KEGGIN, Proc. Roy. Soc. (London) A 144, 75 (1934).

<sup>15)</sup> E. MATIJEVIC, KERKER und Mitarbeiter, J. physic. Chemistry 62, 1271 (1958); 65, 56 (1961); J. Amer. chem. Soc. 81, 5560 (1959).

Indikatoren die Konzentration  $[H^+]$  in Lösungen der 12:1-W-P-Säure gemessen und finden, dass bei Konzentrationen über  $10^{-3}M$  die Säure etwa  $3 H^+$  verliert, dass dann aber beim Verdünnen immer mehr Wasserstoff-Ionen entstehen, bis schliesslich bei Konzentrationen unterhalb  $10^{-6}M$  etwa  $7 H^+$ -Ionen pro P-Atom in der Lösung feststellbar sind. Weiter fanden diese Autoren durch Ermittlung der kritischen Koagulationskonzentration für kolloidales AgBr (in Anwendung der SCHULZE-HARDY-Regel), dass stark verdünnte Lösungen der 12:1-W-P-Säure ein 7fach geladenes Anion enthalten. Aus diesen Resultaten ziehen sie den Schluss, dass die Säure eine «Basizität» von 7 habe und als  $H_7PW_{12}O_{42}$  formuliert werden sollte.

Die Raschneutralisation zeigt nun aber, dass dieser Schluss unrichtig ist, denn man kann mit ihr nur 3–4  $H^+$  pro P erfassen. Von den 7 von MATIJEVIC & KERKER festgestellten  $H_3O^+$ -Ionen verdanken deren 4 (nach Gleichung (9) müssen es  $4\frac{1}{2}$  sein) ihre Entstehung nicht einer direkten Protonübertragung von der 12:1-W-P-Säure auf  $H_2O$ , sondern einem deutlich langsameren Prozess, für welchen wir in Übereinstimmung mit SOUCHAY die Formulierung (9) vorschlagen.

Im Abschnitt 3 ist gezeigt worden, dass das Metawolframat  $W_{12}O_{39}^{6-}$  aprotisch ist, und gleicherweise kann auch  $PW_{11}O_{39}^{7-}$  innerhalb von 5 ms Protonen weder addieren noch abgeben (s. Abschnitt 5). Die bei der Raschneutralisation der 12:1-W-P-Säure titrierbaren  $H^+$  haben ihren Ursprung also ausschliesslich in den Vorgängen (8) und (9), wobei ersterer stets 3  $H^+$  liefert, während (9) für den über  $a = 3$  hinausgehenden NaOH-Verbrauch verantwortlich ist. Dass dem so ist, lässt sich dadurch zeigen, dass man das Gleichgewicht (9) verschiebt, was sich im NaOH-Verbrauch bis zum pH-Sprung auswirken muss.

Aus Tabelle 1 (Versuche 1–4) ist ersichtlich, dass pro Molekel 12:1-W-P-Säure um so weniger NaOH verbraucht wird, je konzentrierter die Lösung ist. Man kann das Gleichgewicht (9) auch durch Zusatz von überschüssigen  $H^+$  nach links drängen (Versuche 5–7, wobei vom Gesamtverbrauch diejenige NaOH abgezogen worden ist, die für die Neutralisation der HCl benötigt wurde). Schliesslich zeigen die Versuche 8

Tabelle 1. Lage des pH-Sprunges bei der Raschneutralisation der 12:1-W-P-Säure  
Deren Konzentration in der Druckkammer ist mit  $c$  angegeben. Diese Lösung wird zunächst in der Verdünnungskammer 14fach verdünnt und die Konzentration fällt dann nochmals auf die Hälfte beim Vermischen mit NaOH in der Mischkammer<sup>2)</sup>, so dass dort  $[P] = c/28$  beträgt. Beim Messen des pH-Wertes betrug das Alter der Mischung 5 ms.

| Versuch Nr. | $c$ in $M \cdot 10^2$ | Lösungsmittel | Zusatz                  | Lage des pH-Sprunges $a$ in $[NaOH]/[P]$ |
|-------------|-----------------------|---------------|-------------------------|--|
| 1           | 1,15                  | Wasser        | —                       | 3,8                                      |
| 2           | 1,06                  | Wasser        | —                       | 3,8                                      |
| 3           | 2,10                  | Wasser        | —                       | 3,5                                      |
| 4           | 10,00                 | Wasser        | —                       | 3,3                                      |
| 5           | 1,05                  | Wasser        | $3 \cdot 10^{-2}M$ HCl  | 3,4                                      |
| 6           | 0,84                  | Wasser        | $5 \cdot 10^{-2}M$ HCl  | 3,3                                      |
| 7           | 1,10                  | Wasser        | $10 \cdot 10^{-2}M$ HCl | 3,1                                      |
| 8           | 1,05                  | Alkohol       | —                       | 2,9                                      |
| 9           | 0,97                  | Alkohol       | —                       | 3,1                                      |

und 9, dass das Gleichgewicht (9) in Alkohol offenbar völlig links liegt, so dass bei der Verdünnung und Raschneutralisation der alkoholischen Lösung der Dodecawolframtophosphorsäure recht genau 3 Mole NaOH benötigt werden.

Damit ist eindeutig bewiesen, dass die Dodecawolframtophosphorsäure 3-basisch ist, entsprechend der Formel  $H_3PW_{12}O_{40}$  und entsprechend den Einheiten, die auch röntgenkristallographisch festgestellt worden sind. Das Anion  $PW_{12}O_{40}^{3-}$  ist aber eine sehr instabile Partikel, aus der leicht eine  $WO_3$ -Gruppe herausgelöst wird, wobei weitere  $H^+$  in die Lösung gelangen. Diese Hydrolyse (9) ist nicht momentan wie die Deprotonierung (8), aber immer noch sehr rasch, was man an zwei Erscheinungen feststellen kann: 1. Wenn die Lösung der  $H_3PW_{12}O_{40}$  in der Verdünnungskammer anstatt 14fach 25fach verdünnt wird, ist der NaOH-Verbrauch in der Mischkammer etwas grösser; er betrug z. B. beim Versuch 1 (Tabelle 1):  $a = 3,9$  gegenüber 3,8, beim Versuch 4:  $a = 3,5$  gegenüber 3,3, beim Versuch 7:  $a = 3,2$  gegenüber 3,1 und beim Versuch 9:  $a = 3,3$  gegenüber 3,1. Die Zeit, welche die Lösung benötigt, um von der Verdünnungskammer zur Mischkammer zu gelangen (1–2 s), genügt also für eine merkliche Verschiebung des Gleichgewichtes (9). Da man deren Ausmass nicht kennt, kann man aus den Zahlen der Tabelle 1 die Gleichgewichtskonstante von (9) nicht berechnen. Man kann nur sagen, dass (9) keine Momentanreaktion ist, dass sie aber so rasch verläuft, dass zur Gleichgewichtseinstellung wenige Minuten genügen dürften. 2. Die Unstabilität der nach dem pH-Sprung erhältlichen alkalischen Mischungen (pH zwischen 9 und 10) macht eine Aussage über die Geschwindigkeit der zu (9) analogen Reaktion mit  $OH^-$  statt  $H_2O$ . Misst man deren pH statt nach 5 ms erst nach 10 ms, so findet man schon einen wesentlich tieferen Wert, und nach 100 ms ist das pH um volle 1–2 Einheiten gesunken. Die Reaktion von  $PW_{12}O_{40}^{3-}$  mit  $OH^-$  muss also, wenn wir einen bimolekularen ersten Schritt annehmen, eine Geschwindigkeitskonstante von mindestens  $10^6 \text{ l Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  besitzen.

**5. Undecawolframtophosphat.** – Wenn man das schwerlösliche  $K_3PW_{12}O_{40}$ , 4  $H_2O$  mit 2 Formelgewichten Kaliumcarbonat in Wasser kocht, so geht es langsam in Lösung und beim Eindampfen im Vakuum erhält man Kristalle der Zusammensetzung  $K_7PW_{11}O_{39}$ , aq<sup>13</sup>), so dass es naheliegend ist, mit SOUCHAY anzunehmen, das Anion dieses Salzes sei das direkte Hydrolyseprodukt von  $PW_{12}O_{40}^{3-}$  (Gleichung 9). Bemerkenswert ist der gewaltige Unterschied in der Löslichkeit der Kaliumsalze der Dodeca- und Undecawolframtophosphorsäure.

Wir erhielten das Undecasalz in Form gut ausgebildeter Kristallate mit aq = 30 Mol. Kristallwasser. Beim Liegen an der Luft zerfallen die Kristalle unter Wasserabgabe zu Pulver, das nach dem Aufbewahren über konz.  $H_2SO_4$  noch 14,5  $H_2O$  pro P enthielt, und Trocknen bei 130° führte zu einem Trihydrat. Es handelt sich offenbar um eine wohldefinierte Verbindung. Die röntgenographischen Aufnahmen am 30-Hydrat lassen auf tetragonale Symmetrie schliessen mit einer riesigen Elementarzelle:  $a = b = 32,8 \text{ \AA}$ ,  $c = 17,6 \text{ \AA}$ .

Die Lösung dieses Salzes reagiert neutral; sie wurde in der Strömungsapparatur sowohl mit HCl als auch mit NaOH gemischt. Dabei wurde festgestellt, dass das Anion  $PW_{11}O_{39}^{7-}$  innerhalb von 5 ms  $H^+$  weder zu addieren noch abzugeben vermag, also aprotisch ist. Dasselbe muss übrigens auch für  $PW_{12}O_{40}^{3-}$  gelten.

## SUMMARY

With a rapid flow apparatus the investigation of the simple protonation of  $\text{WO}_4^{2-}$  was achieved ( $\text{p}K_1 + \text{p}K_2 = 8,1$ , both  $\text{H}^+$  being added almost simultaneously). The rapid condensation which follows the protonation leads during the first decisecond to a product of  $Z = 1.25$ , probably  $\text{H}_5\text{W}_4\text{O}_{16}^{3-}$ . A few minutes later, a new preequilibrium is established with (according to SASAKI)  $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$  ( $Z = 1.167$ ) as practically the only polynuclear product present. The final equilibrium is reached only very slowly.

Solutions of crist. Paratungstate ( $Z = 1.167$ ) contain a dodeca-ion  $\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$  which can be protonated to  $\text{HW}_{12}\text{O}_{41}^{9-}$ ,  $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{8-}$ ,  $\text{H}_3\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{7-}$  ( $\text{p}K$ 's = 6.3, 5.3, 3.6) and deprotonated ( $\text{p}K \approx 11$ ) without altering the degree of condensation during the first decisecond. Freshly to  $Z = 1,167$  acidified solutions of  $\text{WO}_4^{2-}$  (of the age of a few minutes, containing the SASAKI-ion) do not take up any protons above pH 3. Therefore  $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$  is a very weak base, which can be deprotonated however around pH 10, causing its very rapid desintegration. Equilibrated solutions of  $Z = 1.167$  (with an age of several months) contain at least one further product besides  $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$  and  $\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$ .

A solution of metatungstate does not consume any  $\text{H}^+$  or  $\text{OH}^-$  rapidly between pH 4 and 10. The ion  $\text{W}_{12}\text{O}_{39}^{6-}$  therefore is aprotic.

$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , aq. is a strong 3-protonic acid. Its aqueous solution (in contrast to the alcoholic solution) however contains between 3 and 4 rapidly titratable  $\text{H}^+$  per molecule. The hydrogen ions in excess of 3 are due to a rather rapid, but not instantaneous, decomposition of  $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  to  $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ . Both of these ions are aprotic between pH 4 and 10.

Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie  
der Eidg. Technischen Hochschule

### 293. Acovenosid B. Zweite Mitteilung <sup>1)2)</sup>

Glykoside und Aglykone, 241. Mitteilung <sup>3)</sup>

von P. Hauschild-Rogat, Ek. Weiss und T. Reichstein

(9. X. 62)

Die Samen von *Acokanthera oppositifolia* (LAM.) CODD<sup>4)</sup> (früher meist als *A. venenata* G. DON bezeichnet) enthalten als Hauptglykosid Acovenosid A<sup>1)</sup>, dessen Struktur (I) gesichert ist<sup>5)</sup>. Daneben wurden früher kleinere Mengen von Acovenosid B<sup>1)</sup> und Acovenosid C<sup>6)</sup> isoliert. Letzteres konnte vor kurzem auch kristalli-

<sup>1)</sup> Erste Mitteilung: J. v. EUW & T. REICHSTEIN, Helv. 33, 485 (1950).

<sup>2)</sup> Auszug aus Dissertation P. HAUSCHILD-ROGAT, Basel 1962.

<sup>3)</sup> 240. Mitteilung: P. HAUSCHILD-ROGAT, J. v. EUW, O. SCHINDLER, EK. WEISS & T. REICHSTEIN, Helv. 45, 2116 (1962).

<sup>4)</sup> L. E. CODD, Bothalia VII, part 3, 447-450 (Pretoria, Südafrika, 1961).

<sup>5)</sup> W. SCHLEGEL, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, Helv. 38, 1013 (1955).

<sup>6)</sup> K. MOHR & T. REICHSTEIN, Helv. 34, 1239 (1951).