

## Cl<sup>i</sup>/Br-Substitution in der Wolframchlorosäure (H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub><sup>i</sup>]Cl<sub>6</sub><sup>a</sup> · 6 H<sub>2</sub>O\*

Von

Harald Schäfer, Marita Trenkel und Claus Brendel

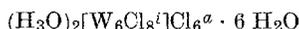
Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Münster (BRD)

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 6. April 1971)

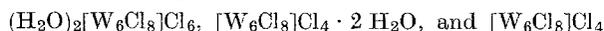
Cl<sup>i</sup>/Br-Substitution in Chlorotungstic Acid (H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub><sup>i</sup>]  
Cl<sub>6</sub><sup>a</sup> · 6 H<sub>2</sub>O

A method for preparing chlorotungstic acid



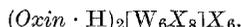
in good yield is given.

On thermal degradation of the acid, the stages



are isolable.

Chlorotungstic acid and its partial Br<sup>i</sup>-substitution products can be precipitated almost quantitatively as

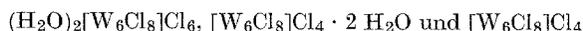


When boiled with strong aqueous or aqueous-ethanolic HBr the substitution of Cl<sup>a</sup> and also partial Cl<sup>i</sup>/Br substitution occurs. In the same way I<sup>i</sup> can be introduced. The inverse reaction (substitution of Br<sup>i</sup> by Cl) is not possible.

In ethanolic HB in the case of Cl<sup>i</sup>/Br substitution an induction period is observed.

Für die Darstellung der W-Chlorosäure (H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub><sup>i</sup>]Cl<sub>6</sub><sup>a</sup> · 6 H<sub>2</sub>O wird eine Vorschrift angegeben, die gute Ausbeuten liefert.

Beim thermischen Abbau der Chlorosäure sind die Stufen



faßbar.

Die W-Chlorsäure und ihre partiellen Br<sup>i</sup>-Substitutionsprodukte sind praktisch quantitativ als (Oxin · H)<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>X<sub>8</sub>]X<sub>6</sub> fällbar.

Beim Kochen mit starker wäßriger oder wäßrig-äthanol. HBr findet nicht nur Austausch der Cl<sup>a</sup>, sondern auch partielle Cl<sup>i</sup>/Br-Substitution statt. Analog läßt sich J<sup>i</sup> in den Komplex

\* Herrn Prof. Dr. Hans Nowotny gewidmet.

einführen. In umgekehrter Richtung (Austausch von  $\text{Br}^i$  gegen  $\text{Cl}$ ) verläuft die Reaktion nicht.

In äthanolhaltiger  $\text{HBr}$  ist der  $\text{Cl}^i/\text{Br}$ -Substitution eine Induktionsperiode vorgeschaltet.

## 1. Einleitung

Bei der von *Hill*<sup>1</sup> und später von *Lindner*<sup>2, 3</sup> gewonnenen und mit den Formeln  $\text{W}_6\text{Cl}_{12} \cdot 2 \text{HCl} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{HW}_3\text{Cl}_7 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  belegten Verbindung handelt es sich um die Chlorosäure  $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{W}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .

Die chemische Analogie der Chlorosäuren des Molybdäns und Wolframs und ihre analytische Zusammensetzung ist seit langem bekannt<sup>2-5</sup>. Das Bauprinzip, insbesondere das Vorliegen der  $[\text{Me}_6\text{Cl}_8]$ -Einheit, ist mit Röntgenmethoden an Lösungen der Mo-Chlorosäure<sup>6</sup> und am Pulver ihres Ammoniumsalzes<sup>7</sup> ermittelt worden. Die den Chlorosäuren zugrunde liegenden „Dichloride“  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$  und  $[\text{W}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$  sind isotyp<sup>8</sup>.

Zu den schon früher beschriebenen Pyridinium- und Äthylendiammoniumsalzen<sup>2</sup> der Chlorowolframsäure sind inzwischen zahlreiche Derivate hinzugekommen<sup>9-11</sup>.

Die Struktur des in Lösung vorliegenden Anions  $\{[\text{W}_6\text{Cl}_8^i]\text{Cl}_6^a\}^{2-}$  läßt sich folgendermaßen beschreiben: 8  $\text{Cl}^i$  besetzen die Ecken eines Würfels. Dessen 6 Flächenmitten sind mit W-Atomen besetzt, die somit ein reguläres Oktaeder bilden, über dessen Flächen die genannten  $\text{Cl}^i$  stehen. Vor den Spitzen des  $\text{W}_6$ -Oktaeders befinden sich die 6  $\text{Cl}^a$ .

Wir bringen zunächst Angaben zur Darstellung und Charakterisierung der Wolfram-Chlorosäure und berichten dann über präparative Beobachtungen zur Halogensubstitution in der komplexen  $[\text{W}_6\text{X}_8^i]$ -Gruppe.

<sup>1</sup> *J. B. Hill*, *J. Amer. Chem. Soc.* **38**, 2383 (1916).

<sup>2</sup> *K. Lindner* und *A. Köhler*, *Z. anorg. allgem. Chem.* **140**, 357 (1924).

<sup>3</sup> *K. Lindner*, *E. Haller*, *H. Helwig*, *A. Köhler* und *H. Feit*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **55**, 1458 (1922).

<sup>4</sup> *K. Lindner*, *E. Haller* und *H. Helwig*, *Z. anorg. allgem. Chem.* **130**, 209 (1923).

<sup>5</sup> *A. Rosenheim* und *F. Kohn*, *Z. anorg. allgem. Chem.* **66**, 1 (1910).

<sup>6</sup> *C. Brosset*, *Arkiv Kemi* **1**, 353 (1949) (Röntgenbeugung; äthanol. Lösung der Mo-Chlorosäure).

<sup>7</sup> *P. A. Vaughan*, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.* **36**, 461 (1950);  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

<sup>8</sup> *H. Schäfer*, *H. G. v. Schnering*, *J. Tillack*, *F. Kuhnen*, *H. Wöhrle* und *H. Baumann*, *Z. anorg. allgem. Chem.* **353**, 281 (1967).

<sup>9</sup> *F. A. Cotton*, *R. M. Wing* und *R. A. Zimmerman*, *Inorg. Chem.* **6**, 11 (1967).

<sup>10</sup> *R. D. Hogue* und *R. E. McCarley*, *Inorg. Chem.* **9**, 1354 (1970).

<sup>11</sup> *H. Lesaar* und *H. Schäfer*, *Z. anorg. allgem. Chem.*, im Druck;  $\text{Hg}[\text{W}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_6$  und  $\text{Hg}[\text{W}_6\text{Br}_8]\text{Br}_6$ .

2. Die Chlorosäure (H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub>]Cl<sub>6</sub> · 6 H<sub>2</sub>O2.1. Darstellung<sup>12</sup>

Stets geht man vom „Wolfram(II)-chlorid“ [W<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub>]Cl<sub>4</sub> aus. Wir gewinnen mit W verunreinigtes [W<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub>]Cl<sub>4</sub> durch Umsetzung eines W-Überschusses mit WCl<sub>6</sub> im Einschlußrohr.

Ein an beiden Seiten mit Kapillaren versehenes Quarzrohr (Länge 25 cm, Durchmesser 2 cm) enthält räumlich getrennt 2 Portionen Wolframpulver *a* (3.6 g) und *b* (8.3 g). *a* wird im Cl<sub>2</sub>-Strom zu WCl<sub>6</sub> umgesetzt, *b* dient zur Reduktion (W-Überschuß 1.1 g). Nach Verdrängen von Cl<sub>2</sub> durch N<sub>2</sub> wird evakuiert und das Rohr an beiden Kapillaren abgeschmolzen. Nach 7tägiger Erhitzung des schräg (mit der 750°-Zone nach unten) im Temperaturgefälle 750° (W)/530° C (WCl<sub>6</sub>) liegenden Rohres ist die Reaktion praktisch beendet. [W<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub>]Cl<sub>4</sub> hat sich in der kälteren Zone abgeschieden. Flüchtige Anteile werden anschließend 24 Stdn. im Temperaturgefälle 530°/20° C absublimiert. Danach wird die Ampulle geöffnet und das in der 530°-Zone verbliebene Produkt auf Chlorosäure aufgearbeitet. Es wird hierzu mit 60 ml 6*n*-HCl kurz zum Sieden erhitzt. Danach wird das Unlösliche abfiltriert und mit 10 ml 6*n*-HCl (heiß) gewaschen. Aus dem Filtrat kristallisiert beim Erkalten die Hauptmenge der Chlorosäure in derben gelben Nadeln. Diese werden auf einer Glasfritte abfiltriert und auf Ton abgepreßt. Aus der Mutterlauge können noch kleine Mengen Chlorosäure durch Einengen im N<sub>2</sub>-Strom oder durch Sättigen mit HCl-Gas bei 0° C gewonnen werden. Ausb. (insgesamt): 11.1 g W-Chlorosäure (65% d. Th.).

## 2.2 Charakterisierung der Chlorowolframsäure

Analyse. (H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub>]Cl<sub>6</sub> · 6 H<sub>2</sub>O: W: 63.5; 63.2 (ber. 63.19); Cl: 28.2; 28.3 (28.43)%.

Die Röntgenaufnahme (*Guinier*verfahren, CuK<sub>α1</sub>) der W-Chlorosäure ist linienreich und stimmt mit der der entsprechenden Mo-Chlorosäure weitgehend überein (Abb. 1).

Der thermische Abbau (Thermowaage; Abb. 2) erfolgt in mehreren, auch röntgenographisch gesicherten Stufen:

Unter Argon (1 atm): Mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 4°/Min. treten auf der *TG*-Kurve ausgeprägte Stufen mit den Bodenkörperzusammensetzungen [W<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub>]Cl<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O und [W<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub>]Cl<sub>4</sub> auf. Dabei zeigt sich während des ersten Abbauschritts eine Unstetigkeit auf der *TG*-Kurve (Abb. 2) und eine deutliche Aufspaltung auf der *DTG*- bzw. *DTA*-Kurve. Dieser Effekt wird bei einer Aufheizgeschwindigkeit von nur 0.5°/Min ausgeprägter und auch auf der *TG*-Kurve sichtbar (Abb. 2).

Aus der Lage der Unstetigkeit könnte man auf die Existenz eines Trihydrats schließen, jedoch haben wir uns hiermit nicht näher befaßt.

<sup>12</sup> Arbeitsvorschrift mit Verwendung von Untersuchungen von *U. Lange* sowie *P. Lessmeister*, Münster.

Unter Hochvakuum: Bereits bei 25° C gibt  $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{W}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  die 6 Kristallwassermolekeln ab. Die wasserfreie Chlorosäure bildet eine

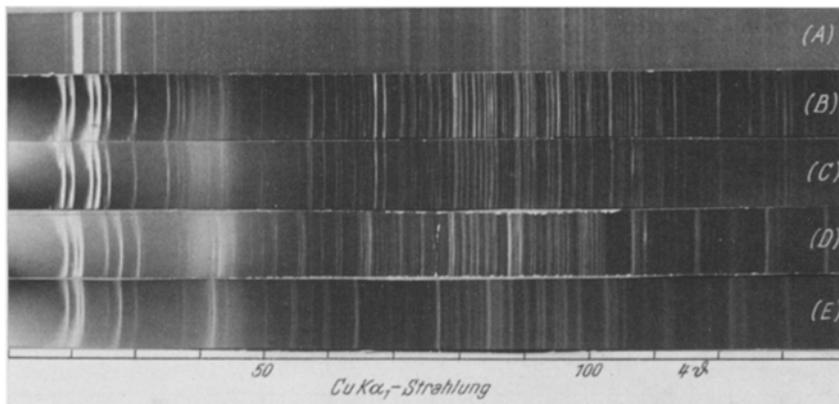


Abb. 1. Guinier-Aufnahmen. (A)  $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{W}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_6$ , (B)  $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{W}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , (C)  $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , (D)  $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{W}_6\text{Cl}_8]\text{Br}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , (E)  $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{W}_6\text{Cl}_8]\text{J}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

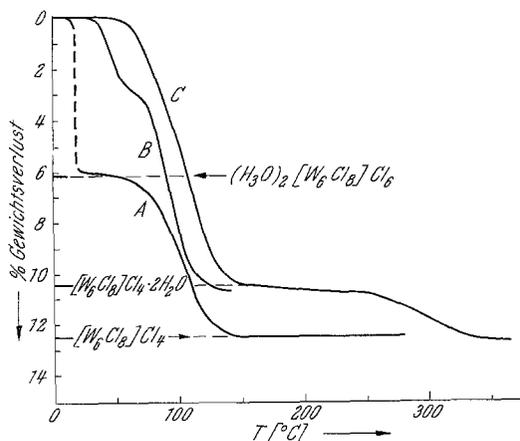


Abb. 2. Abbau von  $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{W}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  an der Thermowaage. A: Vakuum ( $10^{-4}$  Torr); zunächst (gestrichelt) isotherm bei 25° C, dann mit linearer Aufheizgeschwindigkeit von 2°/Min. B: 1 atm Argon, Aufheizgeschwindigkeit 0.5°/Min., C: 1 atm Argon, Aufheizgeschwindigkeit 4°/Min.

klare Stufe (Abb. 2, Kurve A). Sie ist auch analytisch und röntgenographisch gesichert (Abb. 1). Der weitere thermische Abbau führt — unter Überspringung der Dihydratstufe — direkt zu  $[\text{W}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$ .

Die analoge, mit  $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{W}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_6$  isotype Verbindung tritt bei entsprechendem Vakuum-Abbau der Molybdän-Chlorosäure auf (Abb. 1).

3. Abscheidung von {[W<sub>6</sub>X<sub>8</sub>]X<sub>6</sub><sup>2-</sup>} (X = Cl, Br) aus der Lösung

Bei den im Abschnitt 4 beschriebenen Experimenten mußten die Chlorosäure und die substituierte Säure aus der Lösung isoliert werden. Hierfür waren Vorversuche notwendig.

3.1. Vollständigkeit der Abscheidung von (H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub>]Cl<sub>6</sub> · 6 H<sub>2</sub>O

Abgestufte Mengen (100 bis 500 mg) von W-Chlorosäure wurden in 20 ml 2*n*-HCl gelöst und bei 0° C durch Sättigung mit HCl abgeschieden. Nach Abtrennung der Kristallnadeln wurde die Abscheidung nach Einengung auf 10 ml wiederholt. Die danach noch in Lösung befindliche Menge betrug rund 20 mg (H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub>]Cl<sub>6</sub> · 6 H<sub>2</sub>O/10 ml.

## 3.2. Fällung der W-Chlorosäure mit Oxin

Vollständiger als die freie Säure kann die Oxiniumverbindung abgeschieden werden. Hier konnte an eingehende Untersuchungen mit der Mo-Chlorosäure<sup>13, 14</sup> angeschlossen werden.

Einwaagen von 150 bis 300 mg W-Chlorosäure wurden in 25 ml 6*n*-HCl heiß gelöst. Hierzu wurde eine Lösung von 100 mg Oxin in 5 ml 6*n*-HCl im Laufe von 10 Min. zugegeben (Magnetrührer). Danach wurde noch 10 Min. heiß gerührt und 24 Stdn. stehengelassen (20°). Der Niederschlag wurde abfiltriert (G 4), mit Wasser gewaschen und bei 110° C getrocknet. Auf diese Weise wurden mehr als 97% der Theorie an [Oxin · H]<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub>]Cl<sub>6</sub> gefällt.

Analyse: [C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>ON · H]<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub>]Cl<sub>6</sub>; Cl: 26.5; 26.6 (ber. 26.24); W: 58.2; 58.4 (58.31)%.

Die Guinieraufnahme zeigt, daß die Verbindung mit dem Oxiniumsalz der Mo-Chlorosäure isotyp ist.

4. Halogensubstitution in der komplexen Gruppe [W<sub>6</sub>X<sub>8</sub><sup>i</sup>]

## 4.1. Beobachtungen von Lindner und Köhler

Im Sinne der Schreibweise M<sub>2</sub>[Me<sub>6</sub>X<sub>8</sub><sup>i</sup>]X<sub>6</sub><sup>a</sup> sprechen wir<sup>15</sup> von Liganden der inneren Sphäre X<sup>i</sup> und von weniger fest gebundenen Liganden der äußeren Sphäre X<sup>a</sup>.

Einen Hinweis für die Substitution Cl<sup>i</sup>/Br in der W-Chlorosäure findet man bei Lindner und Köhler<sup>2</sup>: W-Chlorosäure wurde aus kochender konz. Bromwasserstoffsäure umkristallisiert. Die gewonnenen gelben blättchenförmigen Kristalle hatten die analytische Zusammensetzung HW<sub>3</sub>Br<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub> ·

<sup>13</sup> H. Plautz, Diplomarbeit, Univ. Münster 1967.

<sup>14</sup> H. Schäfer und Mitarb. in Vorbereitung, Analytische Verfahren in der Chemie der Me<sub>6</sub>-Komplexe.

<sup>15</sup> H. Schäfer und H. G. v. Schnering, Angew. Chem. **76**, 833 (1964).

· 10 H<sub>2</sub>O. Nach unseren gegenwärtigen Kenntnissen muß hierfür die Strukturformel (H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>]Br<sub>6</sub> · 18 H<sub>2</sub>O geschrieben werden. Dieselben Autoren isolierten auch eine Pyridiniumverbindung mit der gleichen komplexen Gruppe. Diese Beobachtungen können, wie das die genannte Strukturformel schon ausdrückt, nur mit Cl<sup>i</sup>/Br-Substitution gedeutet werden. Hierdurch wurden die folgenden Experimente veranlaßt.

#### 4.2. Eigene Experimente zur Cl<sup>i</sup>/Br-Substitution

(H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub>]Cl<sub>6</sub> · 6 H<sub>2</sub>O wurde in HBr-Lösungen am Rückflußkühler gekocht. In von Zeit zu Zeit entnommenen Proben wurde durch chemische Analyse der Umfang des Halogenaustausches bestimmt.

##### 4.2.1 Angaben zur Arbeitstechnik

Bromwasserstoffsäure. Käufliche ~48proz. HBr (p. a.) wurde nach Zugabe von NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> im Wasserstrahlpumpenvakuum destilliert. Sie war danach farblos und enthielt ~50 ± 3 Gew% HBr.

Probenahme und Fällung mit Oxin. Aus der siedenden Lösung der W-Chlorosäure in wäbr. oder alkohol. HBr (vgl. später) wurden in zeitlichen Abständen (ohne Unterbrechung des Siedevorgangs durch den Kühler hindurch) 15 ml-Proben abgehebert. Zur heißen Probe wurden ~200 mg festes Oxin gegeben, dann wurden etwa 30 ml H<sub>2</sub>O zugefügt. Hierdurch wurde die Oxiniumverbindung weitgehend abgeschieden. Der abfiltrierte, mit Wasser gewaschene Niederschlag wurde bei 110° getrocknet und analysiert.

Analyse: Zum Aufschluß wurden ~50 mg der Oxiniumverbindung mit NaOH (30—40 ml H<sub>2</sub>O + 6 NaOH-Plätzchen) einige Min. gekocht. Nach Zugabe von 0.5 ml (30proz.) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wurde nochmals gekocht. Nach dem Erkalten wurde etwas SO<sub>2</sub>-Lösung zugefügt, mit CH<sub>3</sub>COOH angesäuert, mit ~5 mg Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9 H<sub>2</sub>O versetzt<sup>16</sup> und potentiometrisch mit 0.04n-AgNO<sub>3</sub> titriert (registrierender Titrierautomat).

Modellanalysen mit NaCl + KBr haben gezeigt, daß mit Fehlern von etwa 1% (relativ) zu rechnen ist.

##### 4.2.2. (H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub><sup>i</sup>]Cl<sub>6</sub><sup>a</sup> · 6 H<sub>2</sub>O + konz. HBr/H<sub>2</sub>O (Vol. 1 : 1)

Die Substitution der Cl<sup>a</sup> erfolgt wie bei den entsprechenden Molybdänkomplexen sehr viel schneller als die der Cl<sup>i</sup>. Durch einige Versuche wurde zunächst die Cl<sup>a</sup>-Substitution überprüft.

Cl<sup>a</sup>-Substitution in wäbr. HBr (*Vers. 1*). 0.50 g W-Chlorosäure wurden bei Raumtemp. in 75 ml HBr (1 : 1) gelöst und „sofort“ mit Oxin gefällt. In der Oxiniumverbindung betrug das Atomverhältnis Br : Cl = 2.03 : 11.97; Wiederholungsversuch, Br : Cl = 2.85 : 11.15.

(*Vers. 2*). 0.5 g W-Chlorosäure wurden in sied. HBr (1 : 1) gegeben und eine Min. später mit Oxin gefällt; Br : Cl = 5.76 : 8.24; Wiederholungsversuch, Br : Cl = 5.99 : 8.01.

(*Vers. 3*). 0.8 g W-Chlorosäure (H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub>]Cl<sub>6</sub> · 6 H<sub>2</sub>O wurden mit 5 ml konz. HBr zum Sieden erhitzt; schon in der Hitze wurde

<sup>16</sup> R. C. Bowers, L. Hsu und J. A. Goldman, *Analytic. Chem.* **33**, 190 (1961).

(H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub>]Br<sub>6</sub> · 6 H<sub>2</sub>O in gelben Blättchen abgeschieden; Br : Cl = 5.9 : 8.1. *Guinieraufnahme* vgl. Abb. 1.

Aus diesen Experimenten geht hervor, daß der im Folgenden beobachteten Cl<sup>i</sup>-Substitution der vollständige Cl<sup>a</sup>-Austausch gegen Br vorangeht. Eine kinetische Untersuchung des Cl<sup>a</sup>-Austausches ist im Gange<sup>17</sup>.

Cl<sup>i</sup>-Substitution in wäßr. HBr. Gleiche Volumina destill. HBr (4.2.1.) und Wasser wurden vermischt. Darin wurde die eingewogene Menge W-Chlorosäure gelöst. Dann wurde sofort zum Sieden erhitzt (Schliffkolben, Liebigkühler). Nach bestimmten Zeiten (vom Siedebeginn an gerechnet) wurden Proben entnommen und analysiert (vgl. 4.2.1.). Die Ergebnisse bringt Tab. 1; folgendes ist hervorzuheben:

Die in der Oxinfällung gefundenen Gew% Br bzw. Cl (Tab. 1, Spalte 6, 7) können mit entsprechenden Werten verglichen werden, die sich aus dem gefundenen Br/Cl-Verhältnis und der Formel (Oxin · H)<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>Br<sub>n</sub>Cl<sub>8-n</sub>]Br<sub>6</sub> ergeben (Spalte 8, 9). Die gute Übereinstimmung zeigt, daß der früher (3.2.) nur für die Br-freie Verbindung geprüfte Formeltyp der Oxiniumverbindung auch für partiell mit Br substituierte gilt.

Die Zunahme von Br<sup>i</sup> mit der Zeit ist bei den Versuchen 4 und 5 etwas verschieden. Die Ursache hierfür ist noch nicht untersucht worden.

Der Austausch liegt nach 2 Stunden bereits bei etwa 2 Br<sup>i</sup>, was die Ergebnisse von *Lindner* und *Köhler*<sup>2</sup> erklärt.

Bei den in Tab. 1 angegebenen Experimenten war die Lösung auch nach 4 Stunden noch frei von Bodenkörper. Wird länger gekocht, so scheidet sich ein Teil der Substanz als [W<sub>6</sub>Br<sub>n</sub>Cl<sub>8-n</sub>]Br<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O ab.

Nach den umfangreichen Erfahrungen mit den analogen Molybdänkomplexen ist zu erwarten, daß sich in der Dihydrat-Abscheidung die Komplexe mit größerem Br-Gehalt anreichern<sup>18</sup>. Dies hat der folgende Versuch 6 bestätigt.

(Vers. 6). 0.67 g W-Chlorosäure wurden in einer Mischung von 25 ml HBr (38 Gew%) + 25 ml H<sub>2</sub>O unter Rückfluß gekocht, bis eine deutliche Abscheidung von Dihydrat eingetreten war. Wegen der geringeren HBr-Konzentration war das schon nach 3¼ Stdn. der Fall. Nun wurde das Dihydrat abfiltriert und der in der Lösung gebliebene Anteil der Komplexe mit Oxin gefällt. Die Analyse ergab:

$$[\text{W}_6\text{Br}_n\text{Cl}_{8-n}]\text{Br}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} : \quad \text{Br} : \text{Cl} = 9.32 : 2.68$$

$$n = \text{Br}^i = 5.32$$

$$(\text{Oxin} \cdot \text{H})_2[\text{W}_6\text{Br}_n\text{Cl}_{8-n}]\text{Br}_6 : \quad \text{Br} : \text{Cl} = 10.52 : 3.48$$

$$n = \text{Br}^i = 4.52$$

<sup>17</sup> P. Lessmeister, Diplomarbeit, Münster 1971.

<sup>18</sup> H. Baumann, H. Plautz und H. Schäfer, J. Less-common Metals, im Druck.

Tabelle 1. W-Chlorosäure wurde mit konz.  $\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}$  (1:1, v:v) am Rückflußkühler gekocht. Bei der Berechnung der Gew% in Spalte 8, 9 wurde die Formel der Oxiniumverbindung und das analytisch gefundene Br/Cl-Verhältnis zugrunde gelegt

Vers.-Nr.	Ansatz: g Chlorosäure./ ml Lösung	Kochdauer Stdtn.	Analyse der Oxiniumverbindung					
			Atomverh. ( $\Sigma \text{Br} + \text{Cl} = 14$ )		Gew%, gef.		Gew%, ber.	
			Br : Cl	$\text{Br}^i$	Br	Cl	Br	Cl
4 a	3.40/290	1	7.77 : 6.23	1.77	27.98	9.95	27.76	9.87
b		2	8.58 : 5.42	2.58	30.04	8.42	30.16	8.45
c		4	9.28 : 4.72	3.28	32.19	7.27	32.17	7.27
5 a	2.80/160	1	6.89 : 7.11	0.89	25.11	11.51	25.03	11.48
b		2	7.55 : 6.45	1.55	27.22	10.31	27.09	10.26
c		3	8.17 : 5.83	2.17	29.13	9.21	28.97	9.16
d		4	8.43 : 5.57	2.43	29.96	8.77	29.73	8.70

Tabelle 2. W-Chlorosäure wurde mit konz. HBr/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (1:1, v:v) am Rückflußkühler gekocht

Vers.-Nr.	Ansatz: g Chlorosäure./ ml Lösung	Kochdauer Stdtn.	Analyse der Oxiniumverbindung						
			Atomverh. (Σ Br + Cl = 14)		Gew.%, gef.		Gew.%, ber.		
			Br	Cl	Br <sup>d</sup>	Cl	Br	Cl	
7 a	2.60/160	1	5.80	8.20	0	22.01	13.81	21.56	13.53
b		3	5.94	8.06	0	21.98	13.24	22.01	13.26
c		9	6.57	7.43	0.57	23.96	12.03	24.03	12.07
d		24	9.52	4.48	3.52	31.79	6.64	32.86	6.86
e		72	11.41	2.59	5.41	37.88	3.81	38.01	3.82
8 a	3.70/280	1	5.74	8.26	0	21.30	13.58	21.38	13.63
b		3	5.72	8.28	0	21.45	13.78	21.30	13.68
c		6	5.77	8.23	0	21.70	13.72	21.47	13.58
d		9	5.77	8.23	0	21.33	13.50	21.46	13.58
e		12	5.96	8.04	0	22.17	13.26	22.09	13.21
f		24	5.98	8.02	0	22.09	13.13	22.16	13.17
g		72	9.41	4.59	3.41	31.68	6.85	32.56	7.04
h		144	12.41	1.59	6.41	39.27	2.23	40.59	2.30
9 a	3.60/280	3	5.78	8.22	0	21.70	13.69	21.50	13.56
b		6	6.09	7.91	0.09	22.10	12.75	22.49	12.98
c		9	6.38	7.62	0.38	23.42	12.40	23.44	12.41
d		12	6.76	7.24	0.76	24.31	11.54	24.65	11.70
e		24	7.99	6.01	1.99	28.50	9.50	28.43	9.48
f		72	10.45	3.55	4.45	34.87	5.26	35.43	5.34
g		144	10.95	3.05	4.95	36.74	4.54	36.79	4.55

4.2.3.  $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{W}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + \text{konz. HBr}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (1 : 1, v : v)$ 

Wird in der Reaktionsmischung  $\text{H}_2\text{O}$  durch  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ersetzt, so bleibt die Lösung klar, bis etwa 6 bis 7  $\text{Br}^i$  eingeführt sind. Erst bei weiterer Substitution wird Dihydrat ausgeschieden.

Gleiche Volumina destill. HBr (4.2.1.) und 96proz. (unvergälltes) Äthanol wurden vermischt, mit W-Chlorosäure versetzt und wie unter 4.2.2. behandelt. Beispiele für den zeitlichen Verlauf der Substitution bringt Tab. 2. Auch bei der letzten Probenahme war die Lösung noch klar.

Der Vergleich der Spalten 6/7 und 8/9 in Tab. 2 zeigt auch hier, daß die Oxinzugabe zur Abscheidung der Oxiniumverbindungen  $(\text{Oxin} \cdot \text{H})_2[\text{W}_6\text{Br}_n\text{Cl}_{8-n}]\text{Br}_6$  führt.

Aus dem zeitlichen Verlauf geht hervor, daß die  $X^i$ -Substitution erst im Anschluß an eine Induktionsperiode (unterschiedlicher Länge) merklich wird und daß rund 6  $\text{Br}^i$  eingeführt werden konnten, ohne daß sich feste Substanz aus der Lösung abschied.

## 5. Einige Beobachtungen zur Cl/J-Substitution

Die Reaktion von W-Chlorosäure mit HJ wurde zunächst nur mit wenigen Orientierungsversuchen geprüft. Aus ihnen geht hervor, daß die Einführung von J in die  $X^a$ -Position — wie erwartet — leicht geht (Vers. 10, 12). Eine merkliche Substitution von  $\text{Cl}^i$  durch J fand weder mit konz. HJ (Vers. 10) noch mit äthanol. HJ (Vers. 12) statt, sie trat jedoch mit 1 : 1 verdünnter, wäßr. HJ ein (Vers. 11). In diesem Falle enthielten die in der Jod-reicheren Dihydratfraktion vorliegenden Komplexe 3  $\text{J}^i$ .

(Vers. 10). 0.97 g W-Chlorosäure wurden mit 50 ml konz. HJ (käufliche p. a. Qualität, 57 Gew%,  $\text{J}_2$ -haltig) 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten schieden sich gelbe Kristalle ab; Ausb. 1.27 g, was einer vollständigen Überführung in  $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{W}_6\text{Cl}_8]\text{J}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  entspricht. Guinierdiagramm vgl. Abb. 1.

Analyse: 33.06% J; 12.35% Cl; J : Cl = 5.99 : 8.01; für  $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{W}_6\text{Cl}_8]\text{J}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  berechnet: 33.19% J; 12.36% Cl.

(Vers. 11). 1.07 g W-Chlorosäure wurden mit einer Mischung von 25 ml konz. HJ (frisch im Vak. der Wasserstrahlpumpe destilliert, leicht gelblich) + 25 ml  $\text{H}_2\text{O}$  am Rückflußkühler gekocht. Nach 3 Stdn. fiel eine Substanz (Dihydrat) aus. Diese wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Der in Lösung gebliebene Anteil wurde als Oxiniumverbindung gefällt. Analysen der bei  $120^\circ \text{C}$  getrockneten Substanzen: Dihydrat, gefunden: 41.37% J; 8.16% Cl; J : Cl = 7.03 : 4.97;  $J^i = 3.03$ . Für  $[\text{W}_6\text{J}_{3,03}\text{Cl}_{4,97}]\text{J}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  berechnet: 40.41% J; 7.98% Cl. Oxiniumverbindung, gefunden: 33.93% J; 9.95% Cl; J : Cl = 6.83 : 7.17;  $J^i = 0.83$ . Für  $(\text{Oxin} \cdot \text{H})_2[\text{W}_6\text{J}_{0,83}\text{Cl}_{7,17}]\text{J}_6$  berechnet: 34.44% J; 10.10% Cl.

(Vers. 12). 3.3 g W-Chlorosäure wurden mit einer Mischung von destill. konz. HJ +  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (1 : 1, v : v)$  am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung

war auch nach 3 Tagen noch klar. Analyse der Oxiniumverbindung: gefunden: 31.03% J; 11.36% Cl; J : Cl = 6.06 : 7.94; für (Oxin · H)<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>J<sub>0,06</sub>Cl<sub>7,94</sub>]J<sub>6</sub> berechnet: 31.44% J; 11.51% Cl.

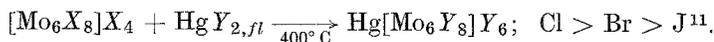
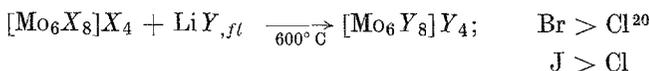
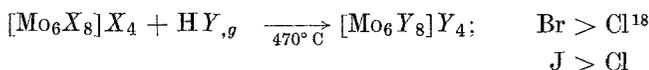
## 6. Substitutionsversuche mit [W<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>]Br<sub>4</sub>

Röntgenkristallines [W<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>]Br<sub>4</sub> wurde aus den Elementen im Temperaturgefälle synthetisiert<sup>8, 19</sup>. Das gepulverte Präparat geht weder beim Kochen mit den konz. wäbr. Säuren HCl, HBr, HJ noch beim Kochen mit konz. HCl + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (1 : 1, v : v) merklich in Lösung. In allen Fällen liegt nach mehrtägigem Kochen das Dihydrat [W<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>]X<sub>4</sub><sup>a</sup> · 2 H<sub>2</sub>O mit X<sup>a</sup> = Cl, Br bzw. J vor. Es findet also nur X<sup>a</sup>-Austausch statt. Auch bei der Umsetzung des gemischt substituierten Komplexes {[W<sub>6</sub>Br<sub>3,41</sub>Cl<sub>4,59</sub>]Br<sub>6</sub><sup>2-</sup>} mit HCl bleibt die X<sup>i</sup>-Besetzung unverändert, während die X<sup>a</sup>-Liganden ausgetauscht werden (Vers. 13).

(Vers. 13). 0.23 g (Oxin · H)<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>Br<sub>3,41</sub>Cl<sub>4,59</sub>]Br<sub>6</sub> wurden in 50 ml einer Mischung von konz. HCl und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (1 : 1, v : v) gelöst und 3 Tage am Rückflußkühler gekocht. Dabei blieb die Lösung klar. Danach wurde der Komplex wie üblich (4.2.1.) als Oxiniumverbindung gefällt; Analyse: gefunden: 14.06% Br; 18.47% Cl; Br : Cl = 3.53 : 10.47; Br<sup>i</sup> = 3.53. Für (Oxin · H)<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>Br<sub>3,53</sub>Cl<sub>4,47</sub>]Cl<sub>6</sub> berechnet: 13.78% Br; 18.11% Cl.

## 7. Abschließende Diskussion

Die komplexen Gruppen [W<sub>6</sub>X<sub>8</sub><sup>i</sup>] und [Mo<sub>6</sub>X<sub>8</sub><sup>i</sup>] (X = Cl, Br, J) sind analog gebaut, jedoch ist die Chemie der beständigeren Molybdänkomplexe eingehender untersucht. Dies gilt auch für die Substitution in der X<sup>i</sup>-Sphäre (X, Y = Cl, Br, J):



Im Anschluß an die Umsetzungsgleichungen ist die Verdrängungsfolge in der X<sup>i</sup>-Position angegeben. Die Tatsache, daß mit HY oder LiY das *schwerere* Halogen in die X<sup>i</sup>-Sphäre geht, während mit HgY<sub>2</sub> die Substitution in umgekehrter Richtung erfolgt, ist thermodynamisch verständlich<sup>11</sup>.

Werden „Dihalogenide“ [Mo<sub>6</sub>X<sub>8</sub><sup>i</sup>]X<sub>4</sub><sup>a</sup> mit unterschiedlicher Besetzung der X<sup>i</sup>- und X<sup>a</sup>-Plätze bei 400° C getempert, so erfolgt Austausch in

<sup>19</sup> H. Schäfer und R. Siepmann, Z. anorg. allgem. Chem. **357**, 273 (1968).

<sup>20</sup> J. C. Sheldon, J. Chem. Soc. [London] **1962**, 410.

dem Sinne, daß das schwerere Halogen die X<sup>i</sup>-Position bevorzugt: J > Br > Cl<sup>18</sup>. Die bisher genannten Austauschreaktionen führen zu thermodynamisch stabilen Endzuständen. Der Reaktionsweg ist für das Endprodukt unwesentlich und selbst ein vollständiger Ab- und Aufbau der komplexen Gruppen würde zum gleichen Ziel führen. Grundsätzlich anders ist das bei Substitutionsreaktionen in wäßr. Lösung: Ist hier eine [Me<sub>6</sub>X<sub>8</sub><sup>i</sup>]-Gruppe einmal zerstört, so kann sie sich nicht neu bilden. Für den Zusammenhalt der komplexen Gruppe ist die Überbrückung der Me—Me-Bindungen durch die X<sup>i</sup>-Halogene wichtig. Es ist daher beachtenswert, daß die Komplexe eine X<sup>i</sup>-Substitution vertragen, daß also in der „Übergangsphase“ zwischen dem Anfangs- und dem Endzustand kein Komplexzerfall eintritt.

Von den Molybdänkomplexen weiß man aus vielen präparativen Erfahrungen, aber auch aus kinetischen Messungen<sup>21</sup>, daß (in wäßr. Lösung) der Austausch der X<sup>a</sup>-Liganden gegen anderes Halogen (Cl, Br, J) leicht eintritt. Der entsprechende X<sup>i</sup>-Austausch ist bei den Mo-Komplexen dagegen noch niemals beobachtet worden. Wohl gelingt jedoch die partielle Substitution von Cl<sup>i</sup> gegen OH<sup>22</sup> und von OH<sup>i</sup> gegen Cl, Br, J<sup>22, 18</sup>.

Die geringere Beständigkeit der sonst vergleichbaren Gruppe [W<sub>6</sub>X<sub>8</sub>] kommt z. B. darin zum Ausdruck, daß [Mo<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub>]Cl<sub>4</sub> mit Königswasser in die Chlorosäure (H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub>]Cl<sub>6</sub> · 6 H<sub>2</sub>O übergeführt wird, während [W<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub>]Cl<sub>4</sub> unter gleichen Bedingungen in WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O übergeht<sup>13</sup>. Geringere Beständigkeit und leichtere Substituierbarkeit stehen offenbar im Zusammenhang. Bei den Wolframkomplexen ist in Lösung eine X<sup>i</sup>-Substitution durchführbar. Dabei wird Cl<sup>i</sup> durch Br und J verdrängt, nicht aber Br<sup>i</sup> durch Cl. Die Substitutionsfolge ist offenbar J > Br > Cl.

In den Reaktionsprodukten liegen Komplexe unterschiedlichen Substitutionsgrades nebeneinander vor.

Beachtenswert ist, daß konzentrierte Säuren anscheinend weniger gut in X<sup>i</sup>-Position substituieren als verdünntere, sowie daß in konz. HBr + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH als Reaktionsmischung eine Induktionsperiode auftritt. Diese erinnert an eine von Sheldon<sup>23</sup> bei der Umsetzung von {[Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>](OH)<sub>6</sub><sup>2-</sup>} mit OH<sup>-</sup> beobachtete Autokatalyse.

Alle unsere Beobachtungen sind präparativer Art und können nur einen generellen Überblick geben. Eine kinetische Untersuchung muß folgen. Hierfür sollte die vorliegende Arbeit „das Gelände erkunden“.

Frl. *Mechthild Wiemeyer* sind wir für ergänzende Beobachtungen dankbar.

<sup>21</sup> J. C. Sheldon, J. Chem. Soc. [London] **1960**, 3106.

<sup>22</sup> J. C. Sheldon, Chem. and Ind. **1961**, 323.

<sup>23</sup> J. C. Sheldon, J. Chem. Soc. [London] **1964**, 1287.