

Zur Chemie des 5-wertigen Wolframs.

Von OSCAR O:SON COLLEBERG.

I. Einleitung.

Über die Chemie des 5-wertigen Wolframs lagen beim Beginn dieser Arbeit¹ nur wenige Untersuchungen vor. Durch Reduktion von WO_3 mit Wasserstoff bei gelindem Erhitzen erhielt MALAGUTI² ein blaues Oxyd, dessen Zusammensetzung annähernd der Formel W_2O_5 entsprach. Daneben sind seit den Arbeiten BLOMSTRANDS³ und v. BORCHS⁴ ein paar auf trockenem Wege dargestellte Halogenide, WCl_5 und WBr_5 , bekannt, die besonders durch eine Untersuchung von ROSCOE⁵ als chemische Individuen gut charakterisiert sind. Versuche aber, aus diesen drei Verbindungen andere Derivate 5-wertigen Wolframs darzustellen, hatten nur wenig Erfolg.⁶ Auch die Versuche, Wolframsäure in saurer Lösung zu reduzieren, scheiterten lange an der Schwerlöslichkeit sowohl der Wolframsäure selbst wie der gebildeten Reduktionsprodukte in Säuren.⁷ Es wurde daher von mehreren Forschern⁸ versucht, 6-wertige Wolframverbindungen in anderen Lösungsmitteln (vor allem in Alkohol) auf elektrolytischem Wege zu reduzieren. Und nach dieser Methode wurden auch Lösungen verschiedener Oxydationsstufen erhalten, alle Versuche aber, feste Substanzen eines bestimmten Valenzstadiums zu isolieren, waren betreffs Verbindungen 5-wertigen Wolframs entweder ohne Erfolg oder führten zu Produkten sehr komplizierter Zusammensetzung, in denen auch organische Radikale einen wesentlichen Bestandteil bildeten. So erhielten FISCHER und

¹ Im Herbst 1914.

² *Journ. f. prakt. Chem.* 8 (1836), 181.

³ *Journ. f. prakt. Chem.* 82 (1861), 425.

⁴ *Öfvers. af K. Sv. Vetensk. Akad. Förh.* 1851, 150.

⁵ *Ann. d. Chem.* 162 (1872), 349.

⁶ KALISCHER, Dissert. Berlin 1902, S. 22, 24 u. 31.

⁷ KALISCHER, l. c., S. 21. Vgl. jedoch O. OLSSON, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 46 (1913), 566.

⁸ BERNHARDI-GRISON, Dissert. Berlin 1910. RODERBURG, Dissert. Aachen 1912. REUTNER, Dissert. München 1913.

RODERBURG¹ eine Verbindung $WCl_2C_5H_{16}O_3$, die nach den Untersuchungen von FISCHER und MICHELS² ein Derivat 5-wertigen Wolframs ist, und REUTHNER³ konnte eine Substanz von der Zusammensetzung $W_2Cl_4O_3 \cdot 5C_2H_5OH$ isolieren, in der Wolfram gleichfalls 5-wertig ist.

Durch Oxydation der Wolframecyanide $M_4W(CN)_8$ mit Permanganat erhielt ich komplexe Cyanide vom Typus $M_3W(CN)_8$ ⁴, die besonders ihrer Darstellungsweise sowie ihrer Zusammensetzung nach als Derivate 5-wertigen Wolframs aufgefaßt wurden. Zwar kommt ROSENHEIM⁵ durch Wertigkeitsbestimmungen mit ammoniakalischer Silberlösung zu dem Schluß, daß die Wertigkeit des Zentralatoms in diesen Verbindungen zwischen 5 und 6 liegen muß, es scheint mir aber aus verschiedenen Gründen, als ob diese Frage noch nicht endgültig beantwortet sei, und ich werde hoffentlich nach Untersuchung der unten beschriebenen Verbindungen 5-wertigen Wolframs Gelegenheit haben, in einem anderen Zusammenhange hierauf zurückzukommen.

Die Analogie der bisher erhaltenen Wolframverbindungen niederer Wertigkeitsstufe mit vorher bekannten Molybdänverbindungen sowie die Existenz zahlreicher Derivate 5-wertigen Molybdäns ließ voraussehen, daß es auch möglich wäre, verschiedene Verbindungen 5-wertigen Wolframs darzustellen, wenn nur eine geeignete Methode gefunden würde, 6-wertige Wolframverbindungen in wässriger Lösung zu reduzieren. Diese Vermutung wurde auch in der neuesten Zeit durch eine Untersuchung von ROSENHEIM⁶ bestätigt, indem es ihm gelang, durch Reduktion eines Parawolframats mit Rhodanwasserstoffsäure ($KSCN + HCl$) eine dem vorher bekannten Molybdänrhodanid $MO^V(OH)_2(SCN)_3Py_2$ analoge Wolframverbindung darzustellen.⁷

Durch Reduktion der Wolframsäure oder noch besser eines Wolframats in oxalsaurem Lösung mit Zinn habe ich eine bequeme Methode ausgearbeitet, wasserlösliche und ziemlich luftbeständige

¹ *Z. anorg. Chem.* **81** (1913), 196.

² *Z. anorg. Chem.* **81** (1913), 111.

³ *l. c.*, S. 19.

⁴ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **47** (1914), 917.

⁵ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **48** (1915), 1167.

⁶ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **48** (1915), 1168.

⁷ Dieselbe Verbindung hat wahrscheinlich auch KALISCHER unter den Händen gehabt, obwohl er dieselbe nicht in analysenreinem Zustande darzustellen vermochte. KALISCHER, *l. c.*, S. 24.

komplexe Oxalate darzustellen, in denen Wolfram 5-wertig ist, und die zur Darstellung anderer Verbindungen 5-wertigen Wolframs sehr geeignet sind, da sie sich glatt mit verschiedenen Reagenzien umsetzen.

II. Die Reduktion der Wolframsäure in Oxalsäure.

Über die Reduktion der Wolframsäure in oxalsaure Lösung findet sich meines Wissens in der Literatur nur eine kurze Angabe von ELTZBACHER.¹ Er elektrolysierte eine Lösung frisch gefällter Wolframsäure in Kaliumoxalat. Auf der Kathode wurde ein dunkelblauer Überzug abgeschieden, während die Kathodenflüssigkeit ganz farblos blieb. Die Menge der ausgefällten Substanz war jedoch so gering, daß sie sich einer näheren Untersuchung entzog. Betreffs der Elektrolyse einer Lösung von Wolframsäure in Oxalsäure wird nur erwähnt, daß in diesem Falle kein Überzug auf der Kathode wahrgenommen wurde.

Nach den Untersuchungen von A. ROSENHEIM² löst sich frisch dargestellte Wolframsäure ($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ein wenig in wässriger Oxalsäure. In 1000 ccm gesättigter Lösung fanden sich 8 g WO_3 auf 18 g C_2O_3 . Ich ließ daher eine konzentrierte Oxalsäurelösung (etwa 50 g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{aq}$ auf 250 ccm Wasser) mehrere (5—7) Stunden unter Kochen auf einen ziemlich großen Überschuß von frisch gefällter Wolframsäure einwirken. Nach dem Auskristallisieren überschüssiger Oxalsäure wurde die obenstehende klare Lösung vorsichtig dekantiert. Sie enthielt etwa 1.4 g WO_3 auf 100 ccm Lösung.

Es wurde nun die Einwirkung verschiedener Reduktionsmittel auf diese Lösung geprüft. Als das geeignetste erwies sich dabei metallisches Zinn. Erstens geht damit die Reduktion glatt bis zur 5-wertigen Oxydationsstufe, und es findet selbst bei anhaltender Einwirkung keine oder nur eine geringe weitere Reduktion statt. Zweitens kann das Zinn, welches bei der Reduktion in oxalsaures Zinnoxid übergeht, leicht und vollständig ohne störende Nebenreaktionen aus der Lösung durch H_2S ausgefällt werden, da Schwefelwasserstoff keine fällende Einwirkung auf die reduzierte 5-wertige Wolframlösung selbst ausübt.

Diese kräftige Reduktionswirkung metallischen Zinns in oxalsaure Lösung ist sehr bemerkenswert, da nach HAUSMANN und

¹ Dissert. Berlin 1910, S. 38.

² *Z. anorg. Chem.* 4 (1893), 357.

LÖWENTHAL¹ metallisches Zinn selbst in kochender Oxalsäure fast unlöslich sein soll. Zur Nachprüfung dieser Angabe wurde feingepulvertes Zinn mehrere Stunden mit konzentrierter Oxalsäure (bisweilen auch bei Gegenwart von Alkalioxalat) gekocht. Nach dem Verdünnen der Lösung konnte zwar mit H_2S direkt kein Zinn nachgewiesen werden, aber nach Zerstören der Oxalsäure durch salzsaure $KMnO_4$ -Lösung², wurde ein Niederschlag von SnS_2 erhalten. Es ist daher wahrscheinlich, daß Zinn als oxalsaures Zinnoxid in der Lösung vorhanden war, denn aus oxalsauren Lösungen vierwertigen Zinns wird ja dasselbe infolge der Bildung komplexer Oxalate von H_2S nicht gefällt. Die Menge des gelösten Zinns ist jedoch selbst bei längerem Kochen sehr gering. So lösten sich z. B. bei 3stündigem Kochen von 20 g Oxalsäure in 50 ccm Wasser nur 0.194 g Zinn. Ist dagegen ein leicht reduzierbares Oxyd, z. B. MoO_3 , WO_3 u. a., am besten als Oxalat, anwesend, so geht Zinn unter gleichzeitiger Reduktion des Oxyds in oxalsaures Zinnoxidul über. Dies wird dann allmählich, je nach den vorhandenen Bedingungen seiner Löslichkeit³, mehr oder weniger aus der Lösung abgeschieden. Übrigens hängt, wie zu erwarten, die Geschwindigkeit, womit sich die Reduktion vollzieht, in beträchtlichem Grade von der Teilchengröße des verwendeten Zinns ab. Während die Reaktion mit gewöhnlichem „Zinn geraspelt“ von Kahlbaum-Berlin selbst nach 10stündigem Kochen nicht beendet war, gelangt sie mit feingepulvertem Zinn (Teilchengröße etwa 0.5 mm) in weniger als einer Stunde zum Abschluß. Sehr schnell verläuft die Reduktion unter Verwendung reinsten, feinzerschnittenen Stanniols.⁴

Wird eine wie oben dargestellte oxalsaure Lösung der Wolframsäure mit Stanniol versetzt, so tritt Reduktion ein, deren Fortschreiten leicht an der allmählichen Farbenänderung der Lösung (siehe unten) zu verfolgen ist, die Reduktion vollzieht sich aber ziemlich langsam, wohl infolge der Schwerlöslichkeit des gebildeten Zinnoxalats in Oxalsäure. Zwar konnten aus der nach dem Auskristallisieren überschüssiger Oxalsäure erhaltenen Lösung keine festen Produkte isoliert werden, wurde jedoch die dunkelbraun

¹ *Ann. d. Chem.* **89** (1854), 104.

² Vgl. ROSENHEIM u. PLATSCH, *Z. anorg. Chem.* **20** (1899), 310.

³ Oxalsaures Zinnoxidul ist in konzentrierter Oxalsäure sehr schwerlöslich, dagegen in Kaliumoxalat und noch mehr in Ammoniumoxalat leichtlöslich. HAUSMANN u. LÖWENTHAL, l. c., S. 104—106.

⁴ Das verwendete Stanniol enthielt etwa 98.8% Zinn.

gefärbte konzentrierte Lösung mit HCl-Gas gesättigt und dann mit in konzentrierter Salzsäure gelöstem Rubidiumchlorid versetzt, so kristallisierte in guter Ausbeute die unten beschriebene Verbindung $\text{Rb}_2\text{W}^{\text{V}}\text{OCl}_5$. Hieraus erhellt, daß wenigstens der größte Teil des Wolframs als 5-wertig in der Lösung vorhanden war. Zum präparativen Zweck erwies es sich jedoch aus mehreren Gründen als viel besser, bei der Reduktion von der oxalsauren Lösung eines Alkaliwolframats (statt der Wolframsäure) auszugehen. Erstens läßt sich eine derartige Lösung von beträchtlichem Gehalt an Wolfram (etwa 20 g WO_3 auf 50 ccm Lösung) bequem darstellen, da die Alkaliwolframate von konzentrierter Oxalsäure leicht aufgenommen werden. Zweitens verläuft die Reaktion weit glatter bei Gegenwart eines Alkalioxalats, wahrscheinlich infolge der größeren Löslichkeit des Zinnoxalats in Alkalioxalaten. Drittens endlich lassen sich in diesem Falle aus der reduzierten Lösung leicht feste Produkte isolieren, die sich zur Darstellung anderer Verbindungen besser als die oben erhaltene reduzierte Wolframlösung eignen.

Wird eine oxalsaure Lösung eines Alkaliwolframats (am besten in Gegenwart eines geringen Überschusses von Alkalioxalat) mit Stanniol versetzt, so nimmt sie sofort eine schön dunkelblaue Farbe an, die dann allmählich durch Grün und Grüngelb in Rot übergeht. Eine weitere Farbenänderung tritt nicht ein. Beim Erkalten scheiden sich aus der stark konzentrierten Lösung Alkalioxalat, Oxalsäure und Zinnoxalat aus, während Wolfram größtenteils in der Lösung bleibt. Nach dem Ausfällen des Zinns mit H_2S gibt die Lösung beim vorsichtigen Versetzen mit Alkohol ein rotbraunes Pulver oder eine halb feste, schmierige, dunkelrote Substanz, die beim Ausrühren mit Alkohol in ein dunkelrotes Pulver übergeht.¹ Diese Reduktionsprodukte enthalten Alkalimetall, Oxalsäure und Wolfram, aber kein Zinn. Wie aus ihrer Darstellungsweise zu erwarten, werden sie nicht in analysenreinem Zustand erhalten, sondern immer mehr oder weniger von Alkalioxalaten verunreinigt. Die Reindarstellung der erhaltenen Verbindungen bot anfangs ganz besondere Schwierigkeiten dar. Beim Umkristallisieren aus Wasser worin sie leicht löslich sind, verändert sich das Atomverhältnis der eingehenden Elemente, und die abgeschiedenen Substanzen enthalten etwas mehr Wolfram als die Rohprodukte; es gelang mir aber nie, einheitliche Verbindungen auf diesem Wege zu isolieren. Es wurde

¹ Über die Darstellung der K-, NH_4 - und Na-Verbindungen siehe unter K-, NH_4 - bzw. $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}$ -Chlorowolframit.

dann zunächst versucht, die Reduktionsprodukte in schwerlösliche Verbindungen überzuführen. Derartige werden z. B. von Ba-Salzen erzeugt. In diesem Falle werden aber auch die Verunreinigungen mit ausgefällt, und Trennungsversuche durch Behandeln dieser Niederschläge mit Schwefelsäure waren ebenfalls erfolglos. Werden die Substanzen in wässriger Lösung mit Anilin behandelt, so scheiden sich schöne, hellgelbe Kristallschuppen aus. Diese konnten jedoch bisher nicht in reinem Zustande isoliert werden, da sie sich während des Trocknens trotz größter Vorsicht unter Blaufärbung zersetzten. Etwas besseren Erfolg hatte die Umkristallisation der K-Verbindung aus verdünnter $K_2C_2O_4$ -Lösung. Bei geeigneter Konzentration wurde aus der auf 0° abgekühlten Lösung eine geringe Menge eines tiefroten Kristallpulvers ausgefällt, das wenigstens annähernd eine einheitliche Zusammensetzung besaß. Es wurde endlich gefunden, daß die Löslichkeit der Reduktionsprodukte in Gegenwart eines Überschusses des entsprechenden Alkaliions in recht beträchtlichem Grade herabgesetzt wird, so daß sie aus ihrer wässrigen Lösung leicht ausgefällt werden, wenn man diese mit einem leicht löslichen Salz des betreffenden Alkalimetalls versetzt. Selbstverständlich verbietet sich dabei die Verwendung solcher Salze, die mit den Reduktionsprodukten in Reaktion treten können, z. B. Rhodanide (siehe unten). Vorläufig habe ich zum Ausfällen bei der K-Verbindung Jodkalium und bei der Na-Verbindung Bromnatrium benutzt, da diese Salze wegen ihrer großen Löslichkeit in Alkohol durch Auswaschen damit von den ausgefallten Substanzen leicht zu trennen sind. Das Rohprodukt wurde demnach in heißem Wasser gelöst und die Lösung nach Erkalten mit dem entsprechenden leichtlöslichen Alkalisalze versetzt (KJ oder NaBr). Bei genügender Konzentration des hinzugefügten Salzes beginnt die Abscheidung eines roten Kristallpulvers. Dies wird aufs Filter genommen, zuerst mit einer konzentrierten Lösung von KJ bzw. NaBr, dann mit heißem Alkohol und endlich ein paarmal mit Äther gewaschen und in CO_2 -Strom getrocknet. Zur Prüfung der erhaltenen Verbindungen auf Jod bzw. Brom wurden sie längere Zeit auf dem Wasserbade mit Bariumhydroxyd digeriert, und die Filtrate, nach Ausfällen überschüssigen Bariumhydroxyds mit CO_2 und Ansäuern durch HNO_3 , mit Silbernitrat versetzt. Es wurde dabei höchstens eine schwache Trübung beobachtet. Die ausgefallten Substanzen enthalten demnach kein Jod bzw. Brom. Es mögen hier die Analysen der so dargestellten K- und Na-Verbindungen mitgeteilt werden.

Die näheren Daten werden in einer folgenden Mitteilung gegeben werden.

A. K-Verbindung:

Ber. f. $3\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{W}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{C}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{aq}^1$	Gefunden:
W = 45.19	45.1
K = 14.40	14.0
$\text{C}_2\text{O}_3 = 17.68$	18.4
$6\text{H}_2\text{O} = 6.64$	6.5 (bei 100°)

B. Na-Verbindung:

Ber. f. $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{W}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{C}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{aq}^1$	Gefunden:
W = 46.40	46.6
Na = 8.70	8.4
$\text{C}_2\text{O}_3 = 18.16$	18.2; 18.5
$8\text{H}_2\text{O} = 9.09$	9.0 (bei 95°)

Daß die Verbindungen Derivate 5-wertigen Wolframs sind, ergibt sich aus ihrer Umsetzung mit konzentrierter Salzsäure, eine Reaktion, bei der sowohl Oxydations- als Reduktionsvorgänge ausgeschlossen sein dürften. Hierbei erhält man, wie unten dargelegt werden wird, in sehr guter Ausbeute (z. B. bei der Darstellung von $(\text{NH}_4)_2\text{WOCl}_5$ 85—90% der berechneten Menge) Chloride, in denen Wolfram 5-wertig ist.

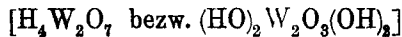
Die dargestellten Verbindungen sind kristallinische Pulver von schön roter Farbe. Sie sind, wenn völlig getrocknet, ziemlich beständig und können mehrere Stunden an gewöhnlicher Luft aufbewahrt werden, ohne eine merkbare Veränderung zu erleiden. Beim längeren Stehen werden sie jedoch allmählich oxydiert. Im Trockenschrank auf 100° erhitzt, geben sie Wasser ab, weitere Zersetzung tritt nicht ein. Die Substanzen sind unlöslich in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Benzol und Pyridin; lösen sich dagegen leicht in Wasser. Die konzentrierten wässrigen Lösungen besitzen eine hübsch rote Farbe, die beim Verdünnen in Braungelb bis Gelb übergeht. Beim Stehen an der Luft werden diese allmählich unter vorübergehender Blaufärbung bis zum 6-wertigen Wolfram oxydiert. Mit verdünnten Säuren geben sie grüne Lösungen, die nach einiger Zeit einen blauen Farbenton annehmen. Mit Natriumhydroxyd in der Kälte erhält man einen hellbraunen, amorphen Niederschlag. Dieser dürfte 5-wertiges Wolfram enthalten, denn er liefert mit konzentrierter Salzsäure eine tiefblaue Lösung, die mit Rubidiumchlorid in guter

¹ Der Wassergehalt variierte ein wenig bei verschiedenen Darstellungsversuchen und der oben angegebene Wert dürfte daher nicht als endgültig betrachtet werden.

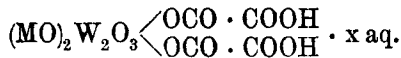
Ausbeute Rb_2WOCl_5 gibt. Wird aber der hydratische Niederschlag mit Überschuß an NaOH gekocht, so wandelt er sich in eine dunkelbraune, fast schwarze Substanz um, die sich in konzentrierter Salzsäure mit roter Farbe löst¹, während die alkalische Lösung eine große Menge von Wolframat enthält. Es ist daher wahrscheinlich, daß das in erster Linie ausgefällte Hydroxyd 5-wertigen Wolframs beim Kochen mit NaOH in 6-wertiges und 4-wertiges Hydroxyd gespalten wird. Eine derartige Zersetzung ist auch bei dem Molybdänylhydroxyd von NORDENSKJÖLD² nachgewiesen worden.

Nach der bei den säurebildenden Oxyden üblichen Terminologie kann das Hydroxyd des 5-wertigen Wolframs als wolframige Säure und ein etwaiges Salz dieser Säure als Wolframat bezeichnet werden. Ein komplexes Oxalat 5-wertigen Wolframs wird dann zweckmäßig Oxalowolframat genannt.

Über die Konstitution der dargestellten Oxalowolframate kann gegenwärtig nur eine Vermutung geäußert werden, bis man durch eine weitere Untersuchung eine nähere Kenntnis von den Dissoziationsverhältnissen, vor allem von der Basizität der entsprechenden komplexen Säure, erhalten hat. Ganz einfach läßt sich sonst die Konstitution der Verbindungen erklären, wenn man sie als saure Salze einer kondensierten Säure betrachtet, die sich von einer pyrowolframigen Säure



ableitet. Ihre Formel wäre demnach



Die obigen Oxalowolframate eignen sich nun ganz besonders als Zwischenprodukte zur Darstellung anderer 5-wertigen Wolframverbindungen, da sie sich sehr leicht mit verschiedenen Reagenzien umsetzen. Es kann dabei auf eine Reindarstellung der Verbindungen verzichtet werden, da die durch Ausfällen mit Alkohol erhaltenen Rohprodukte sich ebenso gut zu derartigen Umsetzungen eignen. Es möge an dieser Stelle genügen, folgende Reaktionen zu erwähnen.

1. Sie lösen sich in konzentrierter Salzsäure zu einer tiefblauen Lösung, aus der Oxychloride 5-wertigen Wolframs isoliert werden können.

¹ Rubidiumchlorid erzeugt in dieser Lösung keine Fällung.

² Studier öfver Molybdensemipentoxid, Stockholm 1903, S. 41.

2. Sie werden von Rhodankalium mit roter Farbe gelöst. Versetzt man diese Lösung mit Salzsäure, so nimmt sie einen grünen Farbenton an und gibt mit Pyridin eine grüne, Py, W und SCN enthaltende Substanz.

3. Sie werden auch leicht von konzentrierter Flußsäure mit violetter Farbe gelöst. Beim Erkalten scheidet sich ein dunkelgrünes, fast schwarzes, metallglänzendes Kristallpulver ab, das von Wasser teilweise zersetzt, von verdünnter Flußsäure aber mit violetter Farbe aufgenommen wird.

Erwähnenswert ist auch, daß diese Reduktionsprodukte beim Kochen mit Cyankalium gelbe Lösungen geben, aus denen Cyanide vom Typus $M_4W(CN)_8$ isoliert werden können.

III. Chlorowolframite.

A. Allgemeiner Teil.

Werden die nach dem Obigen dargestellten Oxalowolframite mit heißer konzentrierter Salzsäure behandelt, so lösen sie sich sehr glatt mit tiefblauer Farbe unter Bildung von Oxychloriden 5-wertigen Wolframs. Es ist hierbei zu bemerken, daß zum Reindarstellen der Oxychloride ein sehr großer Überschuß an konzentrierter Salzsäure verwendet werden muß (etwa 6 ccm Salzsäure auf jedes Gramm Oxalowolframit). Nimmt man weniger Salzsäure — z. B. etwa 3 ccm auf jedes Gramm der Substanz, entsprechend etwa 18HCl auf 1W —, so erhält man andere Umsetzungsprodukte: rotviolette Lösungen, aus denen beim Erkalten nebst Alkalichloriden, Oxalaten und einer grüngefärbten Substanz auch eine geringe Menge roter Kristalle abgeschieden wird, die sich in Salzsäure mit roter Farbe lösen. Leider ist es mir bisher nicht gelungen, dieses rotgefärbte Reaktionsprodukt in analysenreinem Zustande zu isolieren.

Die bisher dargestellten Chlorowolframite sind nach folgenden Methoden erhalten:

A. Aus der salzsauren Lösung eines Oxalowolframits durch Sättigung mit HCl-Gas: NH_4 - und K-Verbindungen.

B. Aus der salzsauren Lösung eines Oxalowolframits durch Umsetzung mit anderen Chloriden: Rb-, Cs-, $C_6H_5NH_2$ -, $(C_2H_5)_4N$ - und $(C_3H_7)_4N$ -Verbindungen.

C. Durch Umsetzung zwischen Ammoniumchlorowolframit und Chloriden in stark salzsaurer Lösung: C_5H_5N - und C_6H_7N -Verbindungen.

Der Zusammensetzung nach kann man nachstehende Typen unterscheiden:

Ia. Verbindungen vom Typus	M_2WOCl_5 ($M = NH_4, Rb, Cs, C_6H_5NH_3$).
Ib. " " "	$M_2WOCl_5 \cdot xH_2O$ ($M = K$).
IIa. " " "	$MWOCl_4$ ($M = C_5H_5NH, C_6H_7NH$).
IIb. " " "	$MWOCl_4 \cdot H_2O$ [$M = (C_2H_5)_4N, (C_3H_7)_4N$].

Die zum Typus I gehörenden Verbindungen schließen sich in ihrer Zusammensetzung den von KLASON¹, NORDENSKJÖLD² und KALISCHER³ dargestellten sogenannten Molybdänylchloriden an. Sie besitzen eine schöne grüne Farbe, deren Intensität im allgemeinen mit der Größe der Kristalle wechselt. Die Verbindungen vom Typus IIa werden in glänzend braunen Kristallen erhalten und zeigen im durchfallenden Licht eine braungelbe Farbe. Weder dieser noch der folgende Typus wurde bei den Molybdänylchloriden angetroffen. Die Chloride vom Typus IIb sind hellblau gefärbt mit einem Stich ins Grüne. In ihrer Zusammensetzung weichen sie von den letzterwähnten Verbindungen nur darin ab, daß sie 1 Mol Wasser enthalten. Dieses Wassermolekül scheint bei $(C_2H_5)_4N.WOCl_4 \cdot H_2O$ sehr fest gebunden zu sein. Selbst bei monatelangem Aufbewahren über Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd konnte kein Wasserverlust nachgewiesen werden. Die Substanz könnte daher möglicherweise als eine Hydroxoverbindung $(C_2H_5)_4N.W(OH)_2Cl_4$ aufzufassen sein. Da aber die analoge Tetrapropylammoniumverbindung beim Stehen über Schwefelsäure einen allmählichen Wasserverlust erleidet und dann an der Luft in HCl-Atmosphäre Wasser wieder aufnimmt, scheint es mir am geeignetsten, die Verbindungen als Oxosalze zu betrachten und ihre Formel demnach $MWOCl_4 \cdot H_2O$ zu schreiben.

Die meisten Chlorowolframite sind feinkristallinische Pulver, nur wenige Verbindungen $[(C_2H_5)_4N$ und $C_6H_5NH_2]$ wurden in etwas größeren, ziemlich gut ausgebildeten Kristallen erhalten. An völlig trockener Luft sind diese Verbindungen sehr beständig und können z. B. über Schwefelsäure beliebig lange aufbewahrt werden, ohne eine merkbare Veränderung zu erleiden. Beim Erhitzen im Trockenschrank tritt schon bei 60 bis 70° Zersetzung unter Oxydation ein, die Substanzen färben sich bald dunkelblau und werden bei weiterem Erhitzen mehr oder weniger schnell in ein weißes Pulver übergeführt, das alles Wolfram als 6-wertiges enthält. In einigen Fällen konnte bei dieser Zersetzung eine Abspaltung von HCl nachgewiesen werden.

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 148.

² *l. c.*, S. 12f.

³ *l. c.*, S. 41.

Von Wasser werden die Chlorowolframite sofort zersetzt. Mit viel Wasser wird die Hydrolyse im allgemeinen vollständig. Es bildet sich ein rotbraunes Hydroxyd oder eine braungefärbte Lösung, die bald ein braunes, flockiges Hydrolysenprodukt absetzt, und alle drei Chloratome in WOCl_3 können nach Abfiltrieren des Niederschlags als freie Säure titriert werden. Nur bei den am schwersten löslichen Substanzen, vor allem bei Cs_2WOCl_5 , bleibt die Hydrolyse unvollständig, es entsteht ein braunes, stark chlorhaltiges Pulver, das selbst beim Kochen mit Wasser nicht in das obige chlorfreie Produkt übergeführt wird. Außer diesem braunen Hydrat wurde in einigen Fällen ein dunkelblaues Hydrolysenprodukt nachgewiesen, und zwar bei den leichtlöslichen Verbindungen, z. B. $(\text{NH}_4)_2\text{WOCl}_5$, die mit wenig Wasser eine grünblaue Lösung nebst einem tiefblauen Niederschlag geben. Dieser konnte nicht bei weiterem Wasserzusatz in braunes Hydrat übergeführt werden. Selbst die geringe Feuchtigkeit der Luft genügt, hydrolytische Zersetzung zu erzeugen, und die Verbindungen nehmen daher beim Stehen an gewöhnlicher Luft unter Hydrolyse und gleichzeitiger Oxydation eine dunkelblaue Farbe an, welche, sobald die Oxydation vollendet ist, in weiß übergegangen ist. Wie zu erwarten, schreitet die Zersetzung weit schneller bei den leicht- als bei den schwerlöslichen Verbindungen fort. Diese große Neigung zur Hydrolyse bewirkt auch, daß die frisch dargestellten Verbindungen während des Trocknens in HCl -Atmosphäre aufbewahrt werden müssen, um Zersetzung ganz zu vermeiden.

Die Chlorowolframite sind in konzentrierter Salzsäure löslich. Bei den NH_4 -, Rb- und Cs-Verbindungen nimmt die Löslichkeit mit steigendem Atomgewicht des Alkalimetalls stark ab. Die Lösungen besitzen eine durchsichtige, tiefblaue Farbe, sind gegen die oxydierende Wirkung der Luft ziemlich beständig und können in CO_2 -Atmosphäre bis zum Kochen erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen. Beim allmählichen Zusatz von Wasser tritt Hydrolyse ein, und die Lösungen nehmen dabei einen grünen Farbenton an, der bei weiterem Wasserzusatz in Grüngelb und weiter in Braungelb übergeht. Beim Stehen scheiden sich aus der Lösung tiefblaue oder braune Hydrolysenprodukte ab. Die Lösungen in verdünnter Salzsäure werden an der Luft weit schneller als diejenigen in konzentrierter Salzsäure oxydiert. Alle diese Verbindungen werden auch durch Behandeln mit etwa 35%iger Schwefelsäure in Lösung gebracht. Beim Verdünnen mit Wasser geht die anfangs blauviolette Farbe der Lösungen

in Braungelb über, und es werden dunkelblau gefärbte Hydrolysenprodukte ausgefällt. In den meisten üblichen organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform, sind die Chlorowolframite ganz unlöslich, werden dagegen, mit Ausnahme der Rubidium- und Cäsiumverbindungen von absolutem Methyl- und Äthylalkohol gelöst. Zu bemerken ist hierbei, daß die Löslichkeit in Methylalkohol weit größer als die in Äthylalkohol ist. Die verdünnten alkoholischen Lösungen sind braungelb, die konzentrierten dunkelgrün gefärbt. Sie zersetzen sich jedoch bald, selbst wenn man sie möglichst vollständig vor Feuchtigkeit schützt, und nehmen dabei eine dunkelblaue Farbe an. Die im experimentellen Teil bei einigen Verbindungen angegebenen Werte der Löslichkeit in Alkohol sind daher als annähernd zu betrachten und dürften nur zu einer Vergleichung der verschiedenen Löslichkeiten dienen. Beim Verdünnen der alkoholischen Lösungen mit Wasser tritt sofort Zersetzung ein, und es scheiden sich graugrüne, nach dem Trocknen auf Ton blau werdende Niederschläge ab, denen keine einheitliche Zusammensetzung zukommt. Auch von alkoholischer Salzsäure werden diese Verbindungen ein wenig gelöst, und diese Lösungen sind etwas mehr haltbar.

Mit Alkalien oder Ammoniak behandelt, geben die Chlorowolframite ein braungefärbtes, hydratisches Produkt, das bisher nicht in analysenreinem Zustand isoliert worden ist. Von Oxydationsmitteln, wie Chlorwasser, Salpetersäure, Wasserstoff-superoxyd, Permanganat u. a., werden die Chlorowolframite meistens vollständig bis zum 6-wertigen Wolfram oxydiert. Über die Umsetzung mit Permanganat siehe jedoch unten.

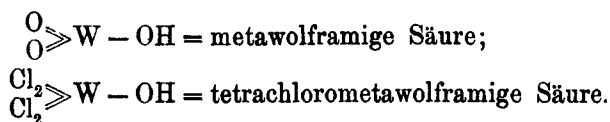
Bei Behandlung mit einer konzentrierten Cyankaliumlösung tritt sofort eine heftige Reaktion unter Gasentwicklung (größtenteils HCN) ein. Es bilden sich rotgelbe Lösungen der Cyanide vom Typus $M_4W(CN)_8$, was durch Isolieren der schwerlöslichen Cadmiumverbindung $Cd_2W(CN)_8 \cdot 8H_2O$ nachgewiesen werden konnte.

Die Chlorowolframite werden auch von einer konzentrierten Rhodankaliumlösung mit intensiv roter Farbe gelöst. Nach Zusetzen verdünnter Salzsäure erhält man mit Pyridin ein grün-schwarzes Pyridin, Rhodan und Wolfram enthaltendes Produkt, das vom Wasser teilweise zersetzt, von Methylalkohol aber mit rotvioletter Farbe aufgenommen wird. Behandelt man dagegen die Lösung eines Chlorowolframits in Rhodankalium mit konzentrierter Salzsäure, so erhält man eine grüne Lösung, die mit

Pyridinrhodanid ein schön grüngefärbtes Pulver gibt. Eine vorläufige Analyse ergab $\text{Py} : \text{W} : \text{SCN} = 1.9 : 1 : 4.8$, und die wahrscheinliche Formel wäre demnach $(\text{PyH})_2\text{WO}(\text{SCN})_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Die Substanz ist in kaltem Wasser fast unlöslich, beim Erwärmen tritt Zersetzung ein. Dagegen löst sie sich leicht in 95%igem Alkohol zu einer grüngefärbten Lösung, die beim Zusatz von Wasser in intensives Rot übergeht. Die beiden isolierten Reaktionsprodukte sind aller Wahrscheinlichkeit nach Derivate 5-wertigen Wolframs, denn bei Behandlung mit konzentrierter Salzsäure und Rubidiumchlorid geben sie in guter Ausbeute Rubidiumchlorowolframit, Rb_2WOCl_5 . Es sind übrigens aus den Lösungen der Chlorowolframite in Rhodankalium auch andere Verbindungen isoliert worden. Die nähere Untersuchung dieser Reaktionsprodukte ist unter Arbeit.

Beim Kochen mit einem neutralen Alkalioxalat in wässriger Lösung werden die Chlorowolframite ebenfalls gelöst, und je nach der Konzentration des Alkalioxalats erhält man Lösungen von verschiedener Farbe. Die an Alkalioxalat geringhaltigen Lösungen sind blau; diejenigen von etwas größerer Konzentration besitzen einen gelbroten Farbenton, der an die Farbe der oben dargestellten Oxalowolframite erinnert. Die mit konzentriertem Alkalioxalat erhaltenen Lösungen haben eine intensiv rote Farbe und setzen beim Erkalten ein tiefrotes, allmählich schwarz werdendes Kristallpulver ab. Dieses gibt mit Wasser eine intensiv rote Lösung, etwa wie Eisenrhodanid. Die Substanz besitzt demnach ganz andere Eigenschaften als die oben dargestellten Oxalowolframite, und es wird also hoffentlich gelingen, Oxalowolframite verschiedener Typen darzustellen.

Die obigen Chlorowolframite sind als Anlagerungsverbindungen von WOCl_3 mit Chloriden einwertiger Kationen aufzufassen. Nach der von KLASON bei den entsprechenden Molybdänverbindungen verwendeten Terminologie könnte man WOCl_3 als Wolframylchlorid bezeichnen und die erhaltenen Verbindungen, als Salze der komplexen Säuren H_2WOCl_5 bzw. HWOCl_4 , Wolframylchloride nennen. In Analogie mit den oben beschriebenen Oxalowolframiten habe ich es jedoch vorgezogen, nach dem Vorgang von WEINLAND u. a. dieselben als chlorierte Sauerstoffsalze anzusehen und sie demnach Chlorowolframite zu nennen. Die Verbindungen der Typen IIa und IIb lassen sich dann ungezwungen als Salze einer Tetrachlorometasäure darstellen, indem man die doppelt gebundenen Sauerstoffatome der Metasäure durch je zwei Chloratome ersetzt werden läßt.



Die Chloride vom Typus M_2WOCl_5 müssen dagegen als Salze einer von dem Hydroxyd $\text{W}(\text{OH})_5$ derivierenden chlorierten Säure aufgefaßt werden, indem man in $\text{W}(\text{OH})_5$ drei Hydroxylgruppen durch je ein Chloratom und daneben das O-Atom einer Hydroxylgruppe durch zwei Chloratome ersetzt.¹



Für mehrere chlorierte Sauerstoffsalze hat man den Beweis erbringen können, daß sie nicht als Doppelsalze aufzufassen sind, und zwar durch Fällung mit Silbernitrat, wobei immer weniger Chlor ausgefällt wurde, als bei Annahme eines Doppelsalzes zu erwarten war. Obwohl eine solche Prüfung sich nicht bei den Chlorowolframiten ausführen läßt, scheint mir kein Grund vorzuliegen, diesen Verbindungen eine andere Konstitution als den analog zusammengesetzten Antimon- und Molybdänverbindungen zuzuschreiben.

Im Sinne der von A. WERNER durchgeführten Systematik, wonach man 5-wertigen Verbindungen die Endung -an und komplexen Anionen noch die Endung -at² zuteilt, sind die obigen Verbindungen als Oxopenta- (bzw. tetra-) chlorowolfranat zu bezeichnen. Die Verbindungen M_2WOCl_5 gehören dann einem koordinativ gesättigten Grenztypus MA_6 an. Auch die Verbindungen $\text{MWOCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sind wohl als koordinativ gesättigt aufzufassen und ihre Formel demnach $\text{M}[\text{WOCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ zu schreiben. Eine derartige Formel findet vielleicht eine Stütze in der Tatsache, daß diese Verbindungen eine ganz andere Farbe als diejenigen vom Typus MWOCl_4 besitzen. Auch die geringe Dampfspannung des Wassers weist wohl darauf hin, daß sich das Wassermolekül am Aufbau des komplexen Anions beteiligt.

B. Experimenteller Teil.

Bestimmung der Oxydationsstufe des Wolframs.

Eine zur bequemen Wertigkeitsbestimmung geeignete Methode wäre, die festen Substanzen mit ammoniakalischer Silberlösung zu behandeln und die dabei reduzierte Silbermenge zu wägen, welche

¹ Vgl. darüber WEINLAND, *Z. anorg. Chem.* 44 (1905), 88.

² Neuere Anschauungen usw., III. Auflage, S. 94.

Methode früher von verschiedenen Forschern bei der Analyse niederer Wolframverbindungen verwendet worden ist. Es wurden jedoch mit dieser Methode immer zu niedrige Werte des abgeschiedenen Silbers erhalten, entsprechend 8 bis 16% weniger als die unter Voraussetzung 5-wertigen Wolframs berechnete Menge. Die Verbindungen sollten demnach sowohl 5- als 6-wertiges Wolfram enthalten. Um hierüber Auskunft zu erhalten, schien es mir geboten, die Oxydationsstufe des Wolframs nach anderen Methoden zu bestimmen, besonders da die Methode mit ammoniakalischer Silberlösung jedenfalls untereinander wenig übereinstimmende Resultate ergibt.¹

Ich habe daher die Wertigkeit des Wolframs einerseits mit Kaliumpermanganat, andererseits mit Jod bestimmt und nach diesen beiden klassischen Methoden Werte der zur völligen Oxydation erforderlichen Sauerstoff- bzw. Jodmenge erhalten, die mit höchstens 2 bis 3% von den unter Annahme 5-wertigen Wolframs berechneten abweichen, also im schlechtesten Falle einem Oxyd $W_2O_{5.03}$ entsprechend. Es dürfte nach diesen Bestimmungen keinem Zweifel unterliegen, daß die Verbindungen Derivate 5-wertigen Wolframs sind.

a) Mit Permanganat.

Vom Wasser werden diese Verbindungen, wie oben erwähnt, zersetzt, und die abgeschiedenen Hydrolysenprodukte werden nur teilweise von verdünnter Schwefelsäure gelöst. Gibt man dessenungeachtet Permanganat hinzu, so verläuft die Oxydation unvollständig. Es bilden sich blaue hydratische Produkte, die von der $KMnO_4$ -Lösung nicht weiter angegriffen werden. Dasselbe ist der Fall, wenn die festen Substanzen in überschüssige, schwefelsaure Permanganatlösung hineingebracht werden. Versuche, die Verbindungen in Phosphorsäure zu lösen, waren erfolglos. Von einer Salzsäure hinreichender Konzentration werden sie zwar in Lösung gebracht, aber ein so großer Überschuß an Salzsäure würde die Permanganattitration störend beeinflussen. Bei näherer Untersuchung ergab sich nun, daß alle diese Verbindungen von Schwefelsäure bei Zimmertemperatur gelöst werden, wenn nur eine Säure geeigneter

¹ Vgl. BELLUCCI u. CORELLI: „Wir können behaupten, daß die Methode der Reduktion mit Silbernitrat soviel Fehlerquellen in sich schließt, daß sie für eine exakte oxydometrische Bestimmung ungeeignet erscheint, und höchstens angenäherte Resultate ergibt.“ *Z. anorg. Chem.* 86 (1914), 94.

Konzentration gewählt wird. Die in konzentrierter Salzsäure ziemlich leichtlöslichen Substanzen, wie $(\text{NH}_4)_2\text{WOCl}_5$, lösen sich bei Behandlung mit etwa 20%iger Säure; die schwerlöslichen Verbindungen, z. B. Rb_2WOCl_5 und vor allem Cs_2WOCl_5 , verlangen eine etwas stärker konzentrierte Säure. Bei allen Bestimmungen wurde daher 35 bis 36%ige Schwefelsäure verwendet. Versetzt man eine so erhaltene schwefelsaure Lösung mit Permanganat, so wird das Wolfram völlig oxydiert. Die Flüssigkeit nimmt anfangs eine blaue Farbe an, welche, wenn die Reaktion fast beendet ist, plötzlich in einen grüngelben Farbenton übergeht, um sich dann bei weiterem Permanganatzusatz sofort in farblos umzuwandeln. Es ist indessen sehr schwer, in einer so stark schwefelsauren Lösung den Endpunkt der Titration genügend scharf zu beobachten, welcher Übelstand durch Verdünnen der schwach grüngelben Lösung mit ausgekochtem Wasser leicht zu vermeiden ist. Der Gang einer Bestimmung war demnach der folgende. 0.2 bis 0.6 g Chlorowolframit wird in einem mit CO_2 gefüllten Kolben je nach seiner Löslichkeit mit 40 bis 60 ccm Schwefelsäure (spez. Gew. = 1.275) behandelt. Wenn alles gelöst ist, versetzt man mit 6 bis 8 ccm einer Manganlösung, die auf 500 ccm 40 g kristallisiertes Mangansulfat, 75 ccm Phosphorsäure (spez. Gew. 1.70) und 65 ccm konzentrierte Schwefelsäure enthält, gibt dann sofort 0.1-n. Permanganat hinzu, bis nach Verschwinden der blauen Farbe die Lösung nur einen schwach grüngelben Farbenton besitzt, verdünnt mit etwa 325 ccm ausgekochtem Wasser und titriert mit KMnO_4 auf Rosafarbe. Der Endpunkt ist sehr scharf. Die Übereinstimmung verschiedener Versuche geht aus den nachstehenden Bestimmungen hervor, die an Ammoniumchlorowolframit ausgeführt wurden.

0.2162 g Substanz	=	5.26 ccm KMnO_4^1	=	1.90% O	} Ber. f. $(\text{NH}_4)_2\text{WOCl}_5$: 1.94
0.3144 „ „	=	7.72 „ „	=	1.92 „	
0.4031 „ „	=	9.80 „ „	=	1.90 „	
0.5061 „ „	=	12.50 „ „	=	1.93 „	
0.6203 „ „	=	15.16 „ „	=	1.91 „	

Die erhaltenen Werte der zur Oxydation verbrauchten Sauerstoffmenge fallen demnach ein wenig zu niedrig aus; was vielleicht in einer während der Auflösung unvermeidlichen Oxydation seinen Grund hat. Der Fehler beträgt jedoch in keinem Falle mehr als etwa 2% der Sauerstoffmenge.

¹ 1 ccm KMnO_4 = 0.0007815 g O.

b) Mit Jod und arseniger Säure.

Wird ein Chlorowolframit in festem Zustande mit Jodlösung behandelt, so bilden sich, wie bei der KMnO_4 -Titration, blaue hydratische Produkte, die vom Jod nicht in 6-wertiges Wolfram oxydiert werden. Auch in einer salzsauren Lösung verläuft die Oxydation nicht besonders glatt. Beim Versetzen mit überschüssigem Jod bekommt man eine grüne Fällung, die erst nach längerem Stehen in Wolframsäure übergeführt wird. Behandelt man aber dieses Reaktionsgemisch mit einem Überschuß von Natriumbikarbonatlösung, so werden die zuerst abgeschiedenen Reaktionsprodukte unter Bildung von Wolframat gelöst, und die Oxydation verläuft demnach vollständig bis zum 6-wertigen Wolfram.¹ Diese Methode ist von BERNHARDI-GRISSON bei Wertigkeitsbestimmungen elektroreduzierter Wolframlösungen benutzt worden. Das überschüssige Jod bestimmte er jedoch mit Thiosulfat. Dies dürfte aber nach den Untersuchungen von FOERSTER und GYR² prinzipiell fehlerhaft sein, da auch in bikarbonathaltigen Lösungen eine beträchtliche Bildung unterjodiger Säure stattfindet, selbst wenn der Gehalt an Bikarbonat sehr gering ist.³ Da nun nach FOERSTER und GYR unterjodige Säure mit Thiosulfat nach der Gleichung $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 4\text{HJO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{HJ}$, Jod dagegen nach $\text{J}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2\text{NaJ} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$, reagiert, so müssen die Thiosulfatwerte zu niedrig, die Jodwerte demnach zu hoch und die Wertigkeit des Wolframs somit zu niedrig ausfallen. Ich habe daher zur Rücktitration arsenige Säure verwendet, weil damit sowohl Jod als unterjodige Säure in derselben Weise reagieren: in beiden Fällen reduziert 1 Mol As_2O_3 4 Atome Jod. Eine etwaige Jodatbildung, welche die Titration stören würde, ist nach MÜLLER und DIEFENTHÄLER selbst in an Bikarbonat gesättigten Lösungen nicht zu befürchten, wenn man nicht mehr als eine Stunde mit der Rücktitration wartet.⁴ Die Wertigkeitsbestimmung wurde also wie folgt ausgeführt. Die in einen mit CO_2 gefüllten, langhalsigen Kolben gebrachte Substanz wird mit etwa 5 ccm konzentrierter Salzsäure, danach vorsichtig mit einigen Kubikzentimetern ausgekochten Wassers in kleinen

¹ Selbstverständlich verbietet es sich, statt Natriumbikarbonat neutrales Karbonat oder Hydroxyd zu verwenden, weil Jod in Gegenwart von Hydroxylionen sofort in Hypojodit und Jodat übergeführt wird.

² *Zeitschr. f. Elektrochem.* 9 (1903), 1.

³ MÜLLER u. DIEFENTHÄLER, *Z. anorg. Chem.* 67 (1910), 425.

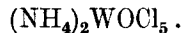
⁴ l. c., S. 426.

Portionen versetzt, bis sich alles gelöst hat. Man versetzt dann mit überschüssigem Jod, läßt einige Minuten stehen, neutralisiert mit einer gesättigten Natriumbicarbonatlösung, und gibt einen geringen Überschuß davon hinzu. Nachdem das grüngefärbte Oxydationsprodukt völlig gelöst ist, wird mit arseniger Säure zurücktitriert.

Wenn die Lösung eine hellgelbe Farbe angenommen hat, gibt man 0.5 ccm Stärkelösung¹ hinzu und titriert auf farblos. Der Endpunkt ist sehr scharf. Verwendet man dagegen zu viel Stärkelösung, so geht die Farbe vom Blau in Rötlich über, und der Endpunkt wird nicht genügend scharf. Die erhaltenen Jodwerte sind unter der Annahme 5-wertigen Wolframs 2 bis 2.5% zu niedrig ausgefallen, was wohl auf verschiedene Umstände zurückzuführen ist. Erstens kann die ziemlich hohe Tension des Jods in der anfangs stark salzsauren Lösung einen geringen Verlust an Jod bewirkt haben. Zweitens ist es wohl bei der Neutralisation mit Bicarbonat nicht leicht, einen Jodverlust völlig zu vermeiden. Endlich kann beim Behandeln der mit konzentrierter Salzsäure versetzten Substanz mit Wasser eine geringe Oxydation stattgefunden haben, da ja die verdünnten salzsauren Lösungen dieser Verbindungen leicht Oxydation erleiden.

Zur Chlorbestimmung wurde nach BERNHARDI-GRISSE² die Substanz mit wenig Wasser behandelt, mit Bariumhydroxyd längere Zeit auf dem Wasserbade digeriert, überschüssiges Bariumhydroxyd mit CO₂ ausgefällt und aus der Lösung Chlor als AgCl gefällt. Wolfram wurde entweder in üblicher Weise als Merkurowolframat gefällt und als WO₃ gewogen, oder es wurde bei Verbindungen mit flüchtigen Chloriden (NH₄Cl nebst organischen Chloriden) die Substanz in einer Platinschale mit einem Überschuß von frisch destilliertem Ammoniak behandelt, zur Trockne verdampft, geglüht und gewogen. Zur Bestimmung des organischen Radikals wurden nur Stickstoffbestimmungen ausgeführt.

Diammoniumpentachlorowolframat.



Eine konzentrierte Lösung von 25 g Oxalsäure u d 15 g Ammoniumoxalat wird allmählich mit 25 g Ammoniumwolframat versetzt. Wenn sich alles Wolframat gelöst hat, gibt man zu der

¹ Nach TREADWELL, Lehrbuch d. anal. Chem., 6. Aufl., S. 536.

² Dissert. Berlin 1910, S. 36.

kochenden Lösung etwa 8 g feinzerschnittenes Stanniol. Es tritt sofort Reduktion ein, und die Flüssigkeit nimmt zuerst einen schön tiefblauen Farbenton an, der nach ein paar Minuten in reines Grün übergeht, um dann allmählich durch Grüngelb und Rotbraun in Rot umgewandelt zu werden. Man läßt die Reaktion zweckmäßig ein 3—4faches der zum Erscheinen der reinen Rotfärbung erforderlichen Zeit fortgehen, filtriert dann die sehr konzentrierte Lösung vom ungelösten Zinn nebst etwaigem ausgefälltem Zinnoxalat, verdünnt sie auf etwa 55 ccm und befreit das Reaktionsprodukt vom Überschuß an Oxalsäure und Ammoniumoxalat durch 2- bis 3stündiges Stehenlassen bei 0°, am besten in CO₂-Atmosphäre, um die oxydierende Einwirkung der Luft zu vermeiden. Nach Filtrieren fällt man das noch in der Lösung vorhandene Zinn als Zinnsulfid aus und vertreibt überschüssigen Schwefelwasserstoff durch Kohlendioxyd. Dann wird die Lösung auf etwa 70 ccm verdünnt, und unter Umschütteln allmählich mit dem gleichen Volumen 95%igem Alkohol bei Zimmertemperatur versetzt, wobei eine rote, ölige, bald halbfest werdende Substanz abgeschieden wird. Man läßt das Reaktionsgemisch etwa 12 Stunden stehen, gießt die obenstehende, schwach gelbe Flüssigkeit ab, schüttelt die halbfeste Substanz ein paarmal mit 70%igem Alkohol, und behandelt dieselbe endlich mit 95%igem Alkohol, wobei sie bald in ein tiefrotes Pulver übergeführt wird. Dieses wird mit Alkohol und Äther gewaschen und im CO₂-Strom völlig getrocknet. Ausbeute etwa 32 g Ammoniumoxalowolframt (Gehalt an W etwa 45%), entsprechend 75 bis 80% der berechneten.

Um das erhaltene Produkt in Chlorid überzuführen, löst man 5 g NH₄Cl in 135 ccm konzentrierter Salzsäure, erhitzt die Lösung auf 55 bis 60° und versetzt sie allmählich mit 25 g Ammoniumoxalowolframt. Die Substanz löst sich sehr glatt mit tiefblauer Farbe, und bereits ehe alles zugegeben ist, beginnt die Abscheidung eines hellgrünen Kristallpulvers. Man läßt erkalten, und leitet unter guter Kühlung mit Eis-Kochsalz HCl-Gas bis zur Sättigung ein. Nach etwa 12 Stunden wird durch ein fest gepacktes Asbestfilter in CO₂-Atmosphäre filtriert und mit konzentrierter (bei 0° gesättigter) Salzsäure gewaschen. Dann wird die Substanz möglichst schnell auf Tonplatten abgepreßt, welche sofort in einen Exsikkator über Schwefelsäure gebracht werden. Nur auf diese Weise, an völlig trockener Luft und in HCl-Atmosphäre, gelingt es, die Substanz zu trocknen, ohne daß sie während des Trocknens eine hydrolytische Zersetzung erleidet. Wenn völlig getrocknet,

wird sie einige Stunden über Ätznatron in den Vakuumexsikkator hineingestellt, um sie ganz von Chlorwasserstoff zu befreien, und dann über Schwefelsäure aufbewahrt. Ausbeute etwa 20 bis 22 g, entsprechend 78 bis 85% des Ammoniumoxalowolframits, also 59 bis 64% des Ammoniumwolframats.

Die so dargestellte Verbindung ist ein feinkristallinisches grünes Pulver. An völlig trockener Luft kann sie ziemlich lange aufbewahrt werden, ohne eine erwähnenswerte Zersetzung zu erleiden. So verbrauchte ein drei Monate lang über Schwefelsäure aufbewahrtes Präparat zur völligen Oxydation etwa die gleiche Menge Permanganat wie ein frisch dargestelltes (0.3210 g frisch dargestellt = 7.66 ccm 0.1-n. KMnO_4 ; 0.3210 nach drei Monaten 7.58 ccm). Die Verbindung kann ohne merkbare Veränderung auf 55 bis 60° erhitzt werden. Bei höherer Temperatur tritt allmählich Zersetzung ein, wobei die Substanz in ein tiefblaues Pulver übergeführt wird. Gegen Wasser ist sie sehr empfindlich. Beim Stehen an gewöhnlicher Luft tritt schon nach wenigen Minuten merkbare Hydrolyse ein, was an einer oberflächlichen Blaufärbung zu erkennen ist. Die Löslichkeit in konzentrierter Salzsäure beträgt bei Zimmertemperatur etwa 1 g Substanz auf 20 ccm Salzsäure. In absolutem Methyl- und Äthylalkohol ist die Verbindung ziemlich leicht löslich: die gesättigte methyllkoholische Lösung enthält etwa 25% Ammoniumchlorowolframit, die Lösung in Äthylalkohol etwa 6.5%. Die Analysen I und II beziehen sich auf verschiedene Präparate:

I.	0.2361 g Substanz	=	0.1326 g WO_3
	0.2732 „ „	=	0.4734 g AgCl
	0.6293 „ „	=	29.90 ccm 0.1-n. HCl
	0.3689 „ „	=	8.97 ccm KMnO_4 ¹
	0.3578 g Substanz	=	16.68 ccm J_2 ²
II.	0.3713 „ „	=	0.2080 g WO_3
	0.4838 „ „	=	23.92 ccm 0.1-n. HCl
	0.2650 „ „	=	0.4609 g AgCl
	0.3206 „ „	=	14.85 ccm J_2

Ber. f. $(\text{NH}_4)_2\text{WOCl}_5$:	Gefunden:	
	I.	II.
W = 44.51	44.5	44.4
NH_4 = 8.73	8.6	8.9
Cl = 42.89	42.9	43.0
O = 1.94	1.90 ³	—
J = 30.74	30.3	30.1

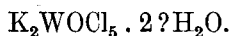
¹ 1 ccm KMnO_4 entspricht bei allen Wertigkeitsbestimmungen 0.0007815 g O.

² 1 ccm Jod entspricht bei allen Wertigkeitsbestimmungen 0.006495 g Jod.

³ Um auch bei den KMnO_4 -Titrationsen eine Auskunft über den Fehler geben zu können, sind in diesem Falle $\frac{1}{100}^0\%$ angegeben.

Wird Ammoniumoxalwolframit ohne Zusatz von Ammoniumchlorid in konzentrierter Salzsäure gelöst, so erhält man bei geeignetem Gehalt an Oxalwolframit durch Sättigung mit HCl-Gas ein braunes, glänzendes Kristallpulver. Ein analoges Produkt ist auch mehrmals bei den Versuchen, Kaliumchlorowolframit darzustellen, erhalten worden, sowie auch beim Behandeln einer salzsauren Lösung eines Oxalwolframits mit Tetramethylammoniumchlorid. Da aber diese Substanzen noch nicht in analysenreinem Zustande dargestellt worden sind, und da das Atomverhältnis der eingehenden Elemente ziemlich kompliziert erscheint, kann die Zusammensetzung und somit die Formel dieser Verbindungen erst nach erneuten Untersuchungen festgestellt werden.

Dikaliumpentachlorowolframit.



Die Reindarstellung dieser Verbindung bietet große Schwierigkeiten, einerseits wegen der relativen Leichtlöslichkeit der Verbindung, andererseits wegen der Schwerlöslichkeit des Kaliumchlorids in konzentrierter Salzsäure. Nach folgender Methode habe ich die Verbindung einmal in analysenreinem Zustande, in anderen Fällen immer durch mehr oder weniger Kaliumchlorid verunreinigt erhalten. Die Ausbeute war sehr schlecht, nur wenige Prozente betragend.

Zur Darstellung des erforderlichen Zwischenprodukts, des Kaliumoxalwolframits, werden 30 g Oxalsäure in möglichst wenig Wasser gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von 20 g Wolframsäure in 15 g Kaliumkarbonat versetzt. Nach Zugabe von 7 bis 8 g Stanniol wird die Lösung wie oben bei der Darstellung des Ammoniumoxalwolframits reduziert. Wenn die Reduktion beendet ist, wird filtriert, auf etwa 95 ccm verdünnt und mit kaltem Wasser bis zur eintretenden Kristallisation gut gekühlt. Nach etwa 2stündigem Stehenlassen filtriert man von ausgeschiedenen Salzen, fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff, verdrängt den Schwefelwasserstoff mit Kohlendioxyd, verdünnt die Lösung auf 125 ccm und versetzt sie allmählich unter Umschütteln mit 60 ccm Alkohol, wobei das Kaliumoxalwolframit als ein rotbraunes Pulver ausgefällt wird. Nach etwa 12 Stunden wird filtriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und in CO₂-Strom getrocknet. Die so dargestellte Substanz ist ein rotbraunes bis gelbbraunes Pulver. Ausbeute 30 bis 32 g (Gehalt an W = 38 bis 39%), entsprechend etwa 80% der berechneten.

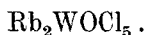
Um diese Substanz in Chlorid überzuführen, löst man 20 g in 200 ccm Salzsäure bei etwa 55 bis 60°, kühlt die Lösung mit Eis-Kochsalz ab und läßt sie in der Kältemischung einige Stunden stehen. Dann wird von auskristallisierten Salzen filtriert, mit konzentrierter Salzsäure auf 300 ccm verdünnt und in der Kälte mit HCl-Gas gesättigt. Es scheidet sich dabei eine geringe Menge hellgrüner Kristalle ab. Nach etwa 24 Stunden wird die Substanz auf Filter genommen, mit stark konzentrierter (bei -10° gesättigter) Salzsäure gewaschen, möglichst schnell auf Ton abgepreßt und dann sofort in HCl-Atmosphäre über Schwefelsäure hineingebracht. Es wurde auf diese Weise nur 0.2 bis 0.4 g erhalten. Die so dargestellte Substanz ist ein grünes Kristallpulver. Sie ist gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich und wird daher an gewöhnlicher Luft schnell zersetzt. In konzentrierter Salzsäure ist sie ziemlich leichtlöslich.

0.2139 g Substanz = 0.1029 g WO_3 und 0.0780 g K_2SO_4
 0.1932 „ „ = 0.2897 g AgCl.

	Ber. f.:	Gefunden:
K_2WOCl_5	$K_2WOCl_5 \cdot 2H_2O$	
W = 40.40	37.44	38.2
K = 17.17	15.91	16.4
Cl = 38.92	36.07	37.1

In Analogie mit der vorher bekannten Molybdänverbindung $K_2MoOCl_5 \cdot 2H_2O$ ist es daher wahrscheinlich, daß die Verbindung eine der Formel $K_2WOCl_5 \cdot 2H_2O$ entsprechende Zusammensetzung besitzt, obwohl sie während des Trocknens einen geringen Verlust von Wasser erlitten hat.

Dirubidiumpentachlorowolframit.



5 g des oben beschriebenen Kaliumoxalowolframits werden in 35 ccm konzentrierter Salzsäure bei etwa 60° gelöst und die Lösung während einiger Stunden mit Eis-Kochsalz gekühlt. Es tritt hierbei eine reichliche Kristallisation von Kaliumchlorid und oxalsaurem Kalium ein. Man filtriert durch Asbest, erwärmt die Lösung in CO_2 -Atmosphäre auf etwa 50° und gibt sie zu einer warmen Lösung von 3.2 g Rubidiumchlorid in 100 ccm konzentrierte Salzsäure ($2\frac{1}{2}$ Rb:1 W). Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung ab. Zur völligen Kristallisation läßt man einige Stunden in CO_2 -Atmosphäre stehen, wäscht die Kristalle mit konzentrierter Salzsäure und trocknet, wie oben, auf Ton.

Die dargestellte Verbindung ist ein ziemlich feinkristallinisches Pulver von sehr schön grüner Farbe. An trockener Luft erscheint sie völlig beständig, und selbst an gewöhnlicher Luft wird sie ihrer Schwerlöslichkeit zufolge bei weitem nicht so schnell wie das Ammoniumchlorowolframit zersetzt. So hatte ein Präparat in einem Tage keine merkbare Veränderung erlitten. Allmählich tritt jedoch auch hier Zersetzung ein, und nach wochenlangem Stehen wird die Substanz unter völliger Oxydation in ein weißes Pulver übergeführt. Rubidiumchlorowolframit ist sehr schwerlöslich in konzentrierter Salzsäure: 1 g löst sich bei Zimmertemperatur in etwa 200 ccm Salzsäure. Auch die Löslichkeit in Alkohol ist sehr gering. Versuche, durch Veränderung des Atomverhältnisses Rb:W in der Lösung andere Verbindungen darzustellen, waren, wie aus den Analysen erhellt, erfolglos. Analyse I: Rb:W = $2\frac{1}{2}$:1. Analyse II: Rb:W = 1:4.

I.	0.3570 g Substanz = 0.1513 g WO_3 und 0.1751 g Rb_2SO_4
	0.4078 „ „ = 0.5348 g AgCl
	0.4160 „ „ = 7.63 ccm $KMnO_4$
	0.3971 „ „ = 13.89 ccm J_2
II.	0.4638 „ „ = 0.1972 g WO_3 und 0.2266 g Rb_2SO_4

Ber. f. Rb_2WOCl_5 :

Gefunden:

	I.	II.
W = 33.56	33.6	33.7
Rb = 31.17	31.4	31.3
Cl = 32.34	32.4	—
O = 1.46	1.43	—
J = 23.15	22.7	—

Dicäsiumpentachlorowolframit.



Diese Verbindung wird in analoger Weise wie Rb_2WOCl_5 aus 5 g Kaliumoxalowolframit in 35 ccm konzentrierter Salzsäure und 4 g Cäsiumchlorid in 150 ccm Salzsäure ($Cs:W = 2\frac{1}{4}:1$) dargestellt. Beim Vermischen der erwärmten Lösungen wird die Verbindung sofort abgeschieden. Sie ist ein bläßgrünes, sehr feinkristallinisches Pulver, das selbst bei mehrtägigem Stehen an der Luft nicht merkbar verändert wird. Erst nach wochenlangem Aufbewahren beginnt auch hier allmähliche Zersetzung einzutreten. Während die übrigen Chlorowolframite mit viel Wasser ein braunes, chlorfreies, voluminöses Hydrolysenprodukt liefern, gibt die Cäsiumverbindung ein dunkles chlorhaltiges Pulver, das selbst beim Kochen mit Wasser nicht völlig hydrolysiert wird. Cäsiumchlorowolframit

ist in konzentrierter Salzsäure fast unlöslich: beim Schütteln mit dem Kristallpulver nimmt die Säure nicht merkbare Blaufärbung an.

Auch in Alkohol erscheint es völlig unlöslich. Das Existenzgebiet der Verbindung in stark salzsauren Lösungen muß sehr groß sein, denn man erhält, wie aus den Analysen ersichtlich, dieselbe Verbindung aus Lösungen mit $Cs : W = 1 : 1$ (Analyse II) und $Cs : W = 1 : 5$ (Analyse III).

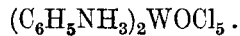
I.	0.3278 g Substanz	=	0.1178 g WO_3	und	0.1857 g Cs_2SO_4
	0.3641 „ „	=	0.4030 g $AgCl$		
	0.4110 „ „	=	12.29 ccm J_2		
II.	0.4730 „ „	=	0.1718 g WO_3	und	0.2677 g Cs_2SO_4
III	0.4166 „ „	=	0.1487 g WO_3	und	0.2371 g Cs_2SO_4

Ber. f. Cs_2WOCl_5 :

Gefunden:

	I.	II.	III.
W = 28.62	28.5	28.8	28.3
Cs = 41.31	41.6	41.5	41.8
Cl = 27.58	27.4	—	—
J = 19.74	19.4	—	—

Dianilinpentachlorowolframit.



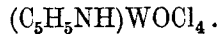
Zur Darstellung wird 10 g Kaliumoxalowolframit in 60 ccm konzentrierter Salzsäure bei 55 bis 60° gelöst, die Lösung in derselben Weise wie bei der Rubidiumverbindung vom Überschuß an Kaliumchlorid und oxalsaurem Kalium befreit und bei etwa 50° mit 5.4 g Anilinhydrochlorid in 50 ccm konzentrierter Salzsäure ($2C_6H_5NH_2 : 1W$) versetzt. Es beginnt bald eine Abscheidung glänzender Kristallschuppen. Nach etwa 12stündigem Stehen wird die Substanz aufs Filter genommen, anfangs mit einer salzsauren Lösung von Anilinhydrochlorid, dann einige Male mit konzentrierter Salzsäure gewaschen und wie oben auf Ton getrocknet. Nach dieser Darstellungsweise erhält man die Verbindung in grünen, glänzenden, dünnen Kristallschuppen (Analyse I). Verwendet man dagegen bei der Darstellung eine salzsaure Oxalowolframitlösung, die mit HCl -Gas unter Köhlen mit Eis-Kochsalz gesättigt ist, und dazu einen Überschuß an Anilinhydrochlorid ($3C_6H_5NH_2Cl : 1W$), so erhält man glänzende Kristallschuppen von sehr hübscher, blaugrauer Farbe, die jedoch dieselbe Zusammensetzung wie die obige grüne Substanz besitzen (Analyse II). Eine genügende Erklärung dieser Farbenverschiedenheit wurde nicht gefunden. Die Verbindung ist an der Luft ziemlich beständig, zersetzt sich aber beim Erhitzen im Trockenschranke sehr leicht. Sie ist in konzentrierter Salzsäure

ziemlich schwerlöslich, in absolutem Alkohol dagegen ungemein leichtlöslich. So löst Methylalkohol bei Zimmertemperatur mehr als sein eigenes Gewicht von der Verbindung.

I.	0.3057 g Substanz	=	0.1260 g WO_3
	0.3018 „ „	=	0.3816 g AgCl
	0.5670 „ „	=	25.0 ccm N_2 (21°, 766 mm)
II.	0.4325 „ „	=	0.1787 g WO_3
	0.3303 „ „	=	0.4153 g AgCl

Ber. f. $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{WCl}_6$:	Gefunden:	
	I.	II.
W = 32.54	32.7	32.8
N = 4.96	5.2	—
Cl = 31.36	31.3	31.1

Monopyridintetrachlorowolframit.



Diese Verbindung entsteht gewöhnlich, wenn die nicht allzu konzentrierte Lösung eines Oxalwolframits in konzentrierter Salzsäure mit Pyridinhydrochlorid versetzt wird. In reinem Zustande erhält man die Verbindung am besten durch Umsetzen von Ammoniumchlorowolframit mit Pyridinhydrochlorid. Zur Darstellung schüttelt man 5 g $(\text{NH}_4)_2\text{WCl}_5$ mit 120 ccm konzentrierter Salzsäure unter möglichst völligem Luftabschluß, bis fast alle Substanz gelöst ist, filtriert durch Asbest in CO_2 -Atmosphäre und gibt die klare, tiefblaue Flüssigkeit zu einer Lösung von 1.9 g Pyridin in 20 ccm konzentrierter Salzsäure (2Py:1W). Es tritt bald eine Abscheidung eines braunen Kristallpulvers ein. Nach 3—5stündigem Stehen wird die Substanz aufs Filter genommen, mit einer salzsauren Pyridinlösung (1 g Py auf 20 ccm konzentrierte Salzsäure), dann ein paarmal mit konzentrierter Salzsäure gewaschen und auf Ton getrocknet.

Die Verbindung ist ein dunkelbraunes, glänzendes Kristallpulver, das unter dem Mikroskop als braungelbe Tafeln mit quadratischem Umriß erscheint. An der Luft erleidet die Substanz schnell hydrolytische Zersetzung. Schon nach wenigen Stunden ist sie in ein tiefblaues Pulver umgewandelt, das bei wochenlangem Stehen völlig oxydiert wird. Auch beim Erhitzen tritt bald Zersetzung ein: nach 1stündigem Aufbewahren bei 100° war die Substanz in ein weißes Pulver übergeführt. Die Verbindung löst sich schwer in konzentrierter Salzsäure, dagegen leicht in absolutem Alkohol. Die bei Zimmertemperatur gesättigte methylalkoholische Lösung

enthält etwa 26% Pyridinhydrochlorowolframit, die Lösung in Äthylalkohol etwa 16%. Mit Pyridin reagiert die Verbindung unter starker Wärmeentwicklung, es bildet sich eine rotviolette Lösung nebst einer schwarzbraunen, halbfesten Substanz, die in Methylalkohol unlöslich ist, von Wasser zersetzt wird, sich aber mit gelbbrauner Farbe in pyridinhaltigem Wasser löst. Das Reaktionsprodukt ist noch nicht näher untersucht worden.

Um Pyridinhydrochlorowolframit aus Kaliumoxalowolframit darzustellen, löst man 5 g dieser Substanz in 35 ccm konzentrierter Salzsäure, läßt wie oben den Überschuß an Kaliumchlorid und oxalsaurem Kalium auskristallisieren, verdünnt auf 50 ccm und versetzt bei Zimmertemperatur mit 2.1 g Pyridin (2.5 Py: 1 W) in 15 ccm konzentrierter Salzsäure (Analyse II).

I.	0.4505 g Substanz	= 0.2473 g WO ₃
	0.3614 „ „	= 0.4942 g AgCl
	0.5076 „ „	= 15.2 ccm N ₂ (17°, 764 mm)
	0.3238 „ „	= 7.71 ccm KMnO ₄
	0.2231 „ „	= 10.01 ccm J ₂
II.	0.2072 „ „	= 0.1132 g WO ₃
	0.3149 „ „	= 0.4313 g AgCl

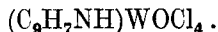
Ber. f. (C ₅ H ₅ NH)WOC _l ₄ :	Gefunden:	
	I.	II.
W = 43.61	43.5	43.3
N = 3.32	3.5	—
Cl = 33.62	33.8	33.9
O = 1.90	1.86	—
J = 30.08	29.1	—

Versuche, durch Veränderung des Atomverhältnisses Py: W in der stark salzsauren Lösung eine Verbindung vom Typus (PyH)₂WOC_l₅ darzustellen, waren erfolglos. Auch aus Lösungen mit 6 Py auf 1 W wurde die Verbindung (PyH)WOC_l₄ erhalten. Wird aber diese mit einer salzsauren Pyridinlösung erwärmt, bis sich alles gelöst hat, so scheiden sich nach einiger Zeit nebst einem tiefblauen, anscheinend amorphen Pulver auch hellgrüne Kristallnadeln aus, die jedoch bisher nicht in einer zur Analyse hinreichenden Menge isoliert werden konnten. Nach ihrer Farbe und Kristallform zu urteilen, sind diese Kristallnadeln wahrscheinlich ein Wolframchlorid von der Zusammensetzung (PyH)₂WOC_l₅, analog der von NORDENSKJÖLD¹, KALISCHER² u. a. dargestellten Molybdänverbindung (PyH)₂MoOC_l₅.

¹ l. c.

² l. c.

Monochinolintetrachlorowolframit.



Wird in derselben Weise wie die Pyridinverbindung aus 6.4 g Chinolinhydrochlorid in 20 ccm konzentrierter Salzsäure und 4 g $(\text{NH}_4)_2\text{WOCl}_5$ in 100 ccm Salzsäure ($4\text{C}_9\text{H}_7\text{N}:1\text{W}$) dargestellt (Analyse I). Wie die Pyridinverbindung, kann sie auch aus einer salzsauren Lösung von Kaliumoxalowolframit durch Versetzen mit Chinolinhydrochlorid erhalten werden (Analyse II). Die Verbindung ist ein braunes Kristallpulver, das unter dem Mikroskop als braungelbe, prismatische Kristalle erscheint. An der Luft wird sie bald zersetzt und nimmt dabei eine oberflächlich graugrüne Farbe an, die beim Stehen in Tiefblau übergeht. In konzentrierter Salzsäure ist sie bei Zimmertemperatur sehr schwerlöslich, löst sich aber darin ein wenig beim Erhitzen.

I.	0.3630 g Substanz =	0.1779 g WO_3
	0.4287 „ „ =	0.5163 g AgCl
	0.5669 „ „ =	15.0 ccm N_2 (17°, 771 mm)
II.	0.4162 g Substanz =	0.2056 g WO_3
	0.3630 „ „ =	0.4390 g AgCl

Ber. f. $(\text{C}_9\text{H}_7\text{NH})\text{WOCl}_4$:	Gefunden:	
	I.	II.
W = 38.99	38.9	39.2
N = 2.97	3.2	—
Cl = 30.06	29.8	29.9

Monotetraäthylammoniumtetrachlorowolframit.



Man erhält diese Verbindung, wenn die Lösung eines Oxalowolframits in sehr konzentrierter Salzsäure mit Tetraäthylammoniumchlorid versetzt wird. Zur Reindarstellung verwendet man am besten eine salzsaure Lösung des Natriumoxalowolframits, da wegen der Schwerlöslichkeit des Natriumchlorids, sowie wegen der wahrscheinlichen Leichtlöslichkeit des Natriumchlorowolframits in konzentrierter Salzsäure¹ eine Verunreinigung der Verbindung durch diese Substanzen kaum zu befürchten ist.

Zur Darstellung des Natriumoxalowolframits löst man 20 bis 22 g Oxalsäure nebst 5 g Natriumoxalat in möglichst wenig Wasser, gibt eine konzentrierte Lösung von 25 g Natriumwolframat hinzu und reduziert mit 7 bis 8 g Stanniol. Wenn die Reduktion vollendet

¹ Vgl. S. 257.

ist, filtriert man, verdünnt auf 55 ccm, läßt ein paar Stunden bei 0° stehen, filtriert von ausgeschiedenen Oxalaten und fällt Zinn mit Schwefelwasserstoff aus. Nach dem Verdrängen des Schwefelwasserstoffs mit CO₂ wird die Lösung auf 60 ccm verdünnt und allmählich mit 40 ccm Alkohol versetzt, wobei eine tiefrote, schwere, ölige Substanz abgeschieden wird. Man läßt das Reaktionsgemisch einige Stunden stehen, gießt die obenstehende rotgelbe Flüssigkeit ab, schüttelt das halb feste Produkt ein paarmal mit 70%igem Alkohol und führt es durch Behandeln mit 95%igem Alkohol in ein tiefrotes Pulver über, das wie oben mit Alkohol und Äther gewaschen und in CO₂-Strom getrocknet wird. Ausbeute etwa 25 g Natriumoxalowolframit (Gehalt an W = 44%), entsprechend etwa 80% der berechneten.

Zur Überführung in Tetraäthylammoniumchlorowolframit werden 10 g des erhaltenen Reduktionsprodukts in 75 ccm konzentrierter Salzsäure bei 60° gelöst, die Lösung unter Kühlen mit Eiswasser mit HCl-Gas gesättigt und dann etwa 12 Stunden bei dieser Temperatur stehen gelassen. Man filtriert von ausgefallenen Salzen (hauptsächlich NaCl) und setzt das Filtrat zu einer Lösung von 9 g Tetraäthylammoniumchlorid in 50 ccm konz. Salzsäure [(C₂H₅)₄NCl: W = 2¹/₄: 1]. Allmählich beginnt eine Abscheidung blaugrüner Kristalle. Nach 2 bis 4 Tagen wird die Substanz aufs Filter genommen, mit einer salzsauren Lösung von Tetraäthylammoniumchlorid, dann mit sehr konzentrierter Salzsäure gewaschen und wie bei den übrigen Verbindungen getrocknet.

Die Verbindung kristallisiert in schön hellblauen prismatischen Kristallen, die gewöhnlich in einer Länge von bis etwa 0.5 cm erhalten wurden. Im durchfallenden Licht unter dem Mikroskop zeigen sie eine schwach hellblaue Farbe. Sie sind an der Luft recht beständig: ein Präparat erlitt keine merkbare Zersetzung in zwei Stunden, hatte aber nach zwei Tagen einen tiefblauen Farbenton angenommen. Beim Erhitzen auf 100° wird die Verbindung allmählich zersetzt. Es konnte dabei eine Abspaltung von Chlorwasserstoff nachgewiesen werden. Das Wassermolekül ist sehr fest gebunden: bei einem 5 Monate lang über Schwefelsäure aufbewahrten Präparat konnte kein Gewichtsverlust nachgewiesen werden. Mit Wasser reagiert die Verbindung in derselben Weise wie andere Chlorowolframite, jedoch vollzieht sich die hydrolytische Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur nicht so schnell. Die Verbindung ist in Alkohol löslich: die bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung in

Methylalkohol enthält etwa 5.5 bis 6%. Bei der Wertigkeitsbestimmung mit Jodlösung bildet sich beim Versetzen der salzsauren Lösung mit Jod ein braunes Kristallpulver, wahrscheinlich ein Perjodid, welches vom Natriumbikarbonat nicht zerlegt wird. Versetzt man jedoch die bikarbonathaltige Lösung mit arseniger Säure in Überschuß, so wird alles Jod reduziert. Man läßt dann einen geringen Überschuß an Jodlösung zufließen und titriert wie üblich mit arseniger Säure zurück. Wie aus den Analysen II und III ersichtlich, erhält man dieselbe Verbindung auch aus Lösungen des Tetraäthylammoniumchlorid und W im Verhältnis 1:1 (I) und 5:1 (II) enthalten.

I.	0.3692 g Substanz = 0.1756 g WO_3
	0.3866 „ „ = 0.4489 g AgCl
	0.3772 „ „ = 10.0 ccm N_2 (20°, 761 mm)
	0.3349 „ „ = 13.02 ccm J_2
	0.3740 „ „ = 7.66 ccm KMnO_4
II.	0.4862 „ „ = 0.2318 g WO_3
	0.4849 „ „ = 0.5661 g AgCl
III.	0.2152 „ „ = 0.1019 g WO_3

Ber. f. $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{WOCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
W = 37.55	37.7	37.8	37.6
N = 2.86	3.1	—	—
Cl = 28.95	28.7	28.9	—
O = 1.63	1.60	—	—
J = 25.90	25.2	—	—

Monotetrapropylammoniumtetrachlorowolframit.



Man löst 5 g Natriumoxalowolframit in 40 ccm Salzsäure und befreit wie oben die Lösung vom überschüssigen Natriumchlorid, verdünnt mit konzentrierter Salzsäure auf 160 ccm, erhitzt dann in CO_2 -Atmosphäre auf 45 bis 50° und gibt eine ebenfalls erwärmte Lösung von 4.1 g Tetrapropylammoniumjodid in 120 ccm Salzsäure hinzu [1.1 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NJ}$ auf 1W]. Nach etwa 12stündigem Stehen wird filtriert, zuerst mit einer salzsauren Lösung von Tetrapropylammoniumjodid, dann mit konzentrierter Salzsäure gewaschen und auf Ton getrocknet. Die dargestellte Substanz erwies sich als ganz frei von Jod. Die Verbindung ist ein hellblaues Pulver, das im durchfallenden Licht unter dem Mikroskop schwach hellblau gefärbte tafelförmige Kristalle zeigt. Gegen die Feuchtigkeit der Luft ist sie ziemlich beständig und kann mehrere Tage an gewöhnlicher Luft aufbewahrt werden, ohne merkbare Veränderung zu erleiden.

Beim Erhitzen auf 90 bis 100° wird die Verbindung leicht zersetzt, indem sie in ein weißes Pulver übergeht, das alles Wolfram als 6-wertiges enthält. Über Schwefelsäure verliert sie langsam Wasser und färbt sich dabei dunkelblau. Beim Stehen über konzentrierter Salzsäure wird Wasser wieder aufgenommen und die Verbindung nimmt ihre anfängliche Farbe an.

I.	0.3614 g	Substanz	=	0.1528 g	WO ₃
	0.3127	„	=	0.3302 g	AgCl
	0.4250	„	=	9.8 ccm	N ₂ (17°, 758 mm)
II.	0.2810	„	=	0.1196 g	WO ₃
	0.3079	„	=	0.3241 g	AgCl

Ber. f. (C ₃ H ₇) ₄ N . WOC _l ₄ . H ₂ O:	Gefunden:	
	I.	II.
W = 33.69	33.5	33.8
N = 2.57	2.7	—
Cl = 25.97	26.1	26.0

Upsala, Medicinisch-chemisches Institut der Universität, Nov. 1917.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. November 1917.