

## Neue Wege und Ergebnisse der Polysäureforschung

VON PROF. DR. K. F. JAHR UND DR. J. FUCHS

INSTITUT FÜR ANORGANISCHE CHEMIE DER FREIEN UNIVERSITÄT BERLIN

*Es wird ein Überblick über den derzeitigen Stand der Forschung auf dem Gebiet der kondensierten Vanadin-, Molybdän- und Wolframsäuren gegeben. Aufschluß über die Struktur und den Bildungsweg von Polyanionen können die Röntgenstrukturanalyse, Kernresonanz-, IR- und Ramanspektren, aber auch Komplexbildungsreaktionen in wäßriger Lösung geben. – Zur Darstellung polysaurer Salze in organischen Lösungsmitteln eignet sich die Hydrolyse von Metallsäureestern.*

### 1. Einleitung

Die Chemie der Polysäuren bietet noch heute viele ungelöste Probleme, obwohl zahlreiche Verbindungen dieser Klasse seit mehr als 100 Jahren bekannt sind und immer wieder untersucht wurden. Während früher präparativ-analytische Arbeiten im Vordergrund standen, wurde später vor allem der Zustand der Polyanionen in wäßriger Lösung systematisch untersucht<sup>[1,3]</sup>. Vornehmlich durch Messung von Diffusions- und Dialyskoeffizienten konnte gezeigt werden, in welchen pH-Bereichen bestimmte Polyanionenarten dominieren und in welchen Bereichen starke Aggregationsvorgänge ablaufen. Die quantitative Auswertung dieser Messungen, nämlich die Bestimmung des Kondensationsgrades der Anionenarten, führte in einigen Fällen zu fehlerhaften Ergebnissen, weil die Beziehungen zwischen Diffusionskoeffizient und Molekulargewicht sehr komplex<sup>[2]</sup> sind. Trotzdem waren diese Arbeiten für die Weiterentwicklung der Forschung auf diesem Gebiet recht fruchtbar. Mit Hilfe moderner physikalischer Methoden wurden die Ergebnisse in der Folgezeit überprüft und teilweise korrigiert, so daß jetzt wenigstens eine weitgehend einheitliche Auffassung über die Größe der dominierenden Teilchenarten in den wichtigsten Polyanionensystemen erreicht ist. Im Polymolybdatsystem bestehen allerdings auch hierüber noch viele Unklarheiten.

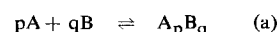
[1] Siehe G. Jander u. K. F. Jahr, Kolloid-Beih. 41, 1 (1934).

[2] K. F. Jahr, H. Kudelka u. J. Simon, Z. Naturforsch., im Druck.

[3] P. Souchay: Polyanions et polycations. Gauthier-Villars, Paris 1963.

### 2. Methoden zur Bestimmung des Kondensationsgrades von Polyanionen

Eine sehr exakte und universell anwendbare Methode zur Bestimmung der Größe<sup>[\*]</sup> polynuclearer Komplexe entwickelte Sillén<sup>[4]</sup>. Der Autor konnte zeigen, daß bei der Bildung eines Mehrkernkomplexes nach Gleichung (a)



die Werte für p und q rechnerisch ermittelt werden können. Es können mehrere nebeneinander im Gleichgewicht vorliegende Ionenarten erkannt und die Gleichgewichtskonstanten bestimmt werden. Die erforderlichen Meßdaten werden erhalten, indem man bei der Reaktion die Gesamtkonzentration einer Komponente, z. B.  $c_A$ , konstant hält und die Konzentration der anderen Komponente variiert. Bei Versuchsreihen mit verschiedenen vorgegebenen Anfangskonzentrationen  $c_A$  wird die Konzentration an nicht komplexgebundenem A und/oder B durch EMK-Messung ermittelt.

Sehr wichtige Ergebnisse hat auch die Salzkryoskopie geliefert. Diese bereits seit 1895<sup>[5]</sup> bekannte Methode konnte in den letzten Jahren besonders durch die Ausnutzung der Temperaturabhängigkeit von NTC-Widerständen sehr verfeinert werden. Der Vergleich der Er-

[\*] Als Maß für die Größe eines Komplexes verwendet man den Kondensationsgrad, der angibt, wieviele Metallatome im Polyanion enthalten sind.

[4] L. G. Sillén, Acta chem. scand. 8, 299, 318 (1954); 10, 186, 803 (1956); 16, 159 (1962).

[5] R. Löwenherz, Z. physik. Chem. 18, 71 (1895).

gebnisse sorgfältig durchgeführter salzkryoskopischer Untersuchungen mit denen anderer Meßmethoden zeigt, daß die Salzkryoskopie in der Praxis sehr brauchbare Resultate liefert. Die in letzter Zeit mehrfach geäußerte Kritik [6] an der Anwendung dieser Methode scheint uns daher unberechtigt.

Als sehr erfolgreich für die Aufklärung des Kondensationsgrades erwies sich auch der Einsatz der Ultrazentrifuge. Bestimmungen mit der Ultrazentrifuge können auch an dissoziierenden Verbindungen durchgeführt werden, wenn durch einen Überschuß an Fremdelektrolyt [7] für eine Entkoppelung der ungleich geladenen Ionen gesorgt wird. Ebenso wie die salzkryoskopischen

Messungen liefern auch Bestimmungen mit der Ultrazentrifuge nur mittlere Kondensationsgrade [8], wobei aber diese Methode den Vorteil hat, daß man erkennen kann [8], ob die untersuchte Lösung einheitliche Teilchen oder ein Gemisch verschieden schwerer Teilchen enthält.

Tabelle 1 zeigt eine Auswahl der nach verschiedenen Methoden erhaltenen Ergebnisse an Polyvanadat-, Polymolybdat- und Polywolframatlösungen.

### 3. Einige Polyanionen-Systeme

Im folgenden sollen die in Tabelle 1 aufgeführten Polyanionensysteme etwas näher diskutiert werden.

#### a) Das Vanadatsystem

Beim Ansäuern einer Vanadatlösung entsteht primär  $\text{HVO}_4^{2-}$ , das in einem von der Vanadinkonzentration abhängigen Gleichgewicht mit dem dimeren  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$  steht. Über die Stufe des  $\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$  [9] bilden sich bei weiterem Ansäuern in noch nicht völlig geklärter Weise Metavanadationen  $(\text{VO}_3)_n^{n-}$ . Hier besteht ein konzentrationsabhängiges Gleichgewicht [10] zwischen  $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$  und  $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ . Das trimere Ion wird nur bei Untersuchungen an sehr verdünnten Lösungen erfaßt. Unter dem Einfluß von weiterem  $\text{H}^+$  entstehen die Decavanadationen [11]  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ ,  $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$ ,  $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$  und schließlich die freie Säure  $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ . Der Übergang vom Meta- zum Decavanadat ist ebenfalls noch unbekannt; in konzentrierteren Lösungen kann man dabei ein kurzlebige rotes Zwischenprodukt [31] beobachten. Die freie Decavanadinsäure,  $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ , steht im Gleichgewicht

[12] Y. Sasaki, I. Lindqvist u. L. G. Sillén, J. inorg. nuclear Chem. 9, 93 (1959).

[13] Y. Sasaki u. L. G. Sillén, Acta chem. scand. 18, 1014 (1964).

[14] Y. Sasaki, Acta chem. scand. 15, 175 (1961).

[15] G. Schwarzenbach u. G. Parissakis, Helv. chim. Acta 41, 2425 (1958).

[16] K. F. Jahr u. L. Schoepp, Z. Naturforsch. 14b, 467 (1959).

[17] O. Glemser u. E. Preisler, Z. anorg. allg. Chem. 303, 303 (1960).

[18] K. F. Jahr, H. Schroth u. J. Fuchs, Z. Naturforsch. 18b, 1133 (1963).

[19] A. W. Naumann u. C. J. Hallanda, Inorg. Chem. 3, 70 (1964).

[20] K. F. Jahr u. L. Schoepp, Z. Naturforsch. 14b, 468 (1959).

[21] G. Wegener, Dissertation, Freie Universität Berlin 1964.

[22] H. Ressel, Dissertation, Technische Universität Berlin 1961.

[23] I. Hapke, Dissertation, Technische Universität Berlin 1955.

[24] H. P. Stock u. K. F. Jahr, Z. Naturforsch. 18b, 1134 (1963).

[25] O. Glemser u. E. Preisler, Z. anorg. allg. Chem. 303, 316 (1960).

[26] J. Aveston, W. Anacker u. J. S. Johnson, Inorg. Chem. 3, 735 (1964).

[27] O. Glemser u. W. Holznagel, Angew. Chem. 72, 918 (1960); O. Glemser, W. Holznagel u. J. S. Ali, Z. Naturforsch. 20b, 192 (1965).

[28] O. Glemser u. W. Hölte, Z. Naturforsch. 20b, 398 (1965).

[29] J. Aveston, Inorg. Chem. 3, 981 (1964).

[30] O. Glemser u. W. Hölte, Z. Naturforsch. 20b, 492 (1965).

[31] G. Jander, K. F. Jahr u. H. Witzmann, Z. anorg. allg. Chem. 217, 65 (1934).

Tabelle 1. Kondensationsgrade in mehreren Polyanionensystemen.

Säuregrad x der Lösung [a]	EMK-Messungen Kondensationsgrad	Salzkryoskopie mittlerer Kondensationsgrad	Ultrazentrifuge mittlerer Kondensationsgrad
Vanadate 2,00 (Metavanadat)	3 und 4 [9, 10]	3,4 [15]; 3,96 [16]; 4,14–4,33 [17]; 3,77 [18]; 4 [19]	4 [24]
2,4–2,6 (orangefarbenes Polyvanadat)	10 [11]	8,1 [15]; 9,58–9,85 [20]; 9,2–9,9 [17]; 9,7–10 [19]	10–11 [25]
Molybdate 1,14 (Paramolybdat)	7 [12, 13]	6,1 [21]	≈ 6 [26], 7 [27]
1,50 (Metamolybdat)		7,3 [21]	≈ 9 [26], 8 [27]
1,80	≈ 19	20 [21]	
Wolframate 1,167 (Parawolframat)	6 [14]	frische Lsg. 7 [22] [b]; 14 Tage alte 9,4 [22, 23]	7–8 [29], 8 [28]
1,50 (Metawolframat)	—	frische Lsg. 6 gealterte Lsg. verd. 6 gealterte Lsg. konz. 12	12 [27]
Lsg. eines krist. Parawolframats	—	11,6 [22]	12 [29]
Lsg. eines krist. Metawolframats	—	11,4 [22]	
Lsg. des amorphen Kalium-θ-metawolframats	—	—	24 [30]

[a] Der Säuregrad x einer Lösung ist das Zahlenverhältnis zwischen Wasserstoffionen und monomeren Metallationen.

[b] Sich langsam einstellendes Gleichgewicht zwischen hexameren und dodecameren Teilchen.

[6] R. S. Tobias, J. inorg. nuclear. Chem. 19, 348 (1961).

[7] T. Svedberg u. K. O. Pedersen: Die Ultrazentrifuge. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1940, S. 21.

[\*] Die Bestimmung mit der Ultrazentrifuge liefert ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts  $M_g = (\sum n_i M_i^2) / (\sum n_i M_i)$ , die Salzkryoskopie dagegen ein Molzahlenmittel  $M_n = (\sum n_i M_i) / (\sum n_i)$ .

Bei der Berechnung des mittleren Kondensationsgrades aus  $M_g$  und  $M_n$  können Differenzen auftreten, die sich besonders bemerkbar machen, wenn ein Gemisch von Teilchen sehr unterschiedlicher Größe, z. B. monomerer neben hexamerer, vorliegt.

[8] H. P. Stock, Z. Naturforsch. 20b, 933 (1965).

[9] N. Ingri u. F. Brito, Acta chem. scand. 13, 1971 (1959).

[10] F. Brito, N. Ingri u. L. G. Sillén, Acta chem. scand. 18, 1557 (1964).

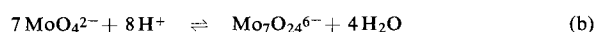
[11] F. J. C. Rossotti u. H. Rossotti, Acta chem. scand. 10, 957 (1956).

mit einem höhermolekularen  $V_2O_5 \cdot xH_2O$  [32]. Beim weiteren Ansäuern entstehen über Abbaureaktionen, die im einzelnen noch nicht bekannt sind, die monomeren Kationen  $VO_2^+$ .

Als kristallisierte Verbindungen erhält man aus Polyvanatlösungen je nach Säuregrad Divanadate,  $M_4V_2O_7$ , Metavanadate  $(MVO_3)_\infty$  mit Kettenstruktur, Decavanadate  $M_6V_{10}O_{28}$ ,  $M_5HV_{10}O_{28}$  und  $M_4H_2V_{10}O_{28}$  sowie „Hexavanadate“  $(M_2V_6O_{16})_\infty$  mit Schichtstruktur [33, 34] ( $M$  = einwertiges Metall). Fast alle Polyvanadate enthalten zusätzlich Kristallwasser.

#### b) Das Molybdatssystem

Diffusionsversuche, salzkryoskopische und spektralphotometrische Messungen zeigen, daß in Molybdatlösungen bereits nach Zugabe geringer Säuremengen kondensierte Ionen vorliegen. Als völlig gesichert kann die Existenz des  $Mo_7O_{24}^{6-}$  betrachtet werden, das gemäß



gebildet wird und demnach beim Säuregrad  $x = 1,14$  ( $8H^+/7MoO_4^{2-}$ ) sein Beständigkeitsmaximum hat. Oberhalb des Säuregrades 1,50 steigt der mittlere Kondensationsgrad stark an. Abbildung 1 zeigt den mittleren Kondensationsgrad  $P$  saurer Molybdatlösungen nach unseren salzkryoskopischen Messungen [21].

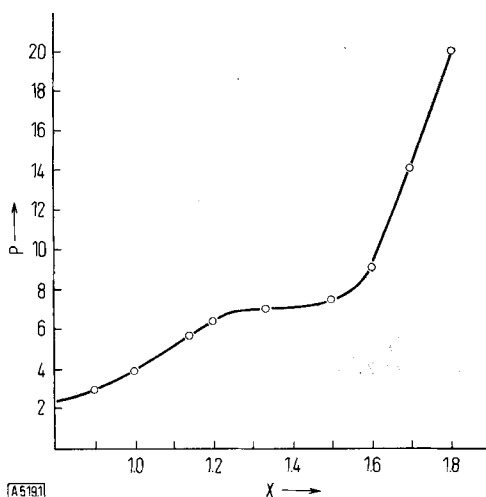


Abb. 1. Mittlerer Kondensationsgrad  $P$  von Polymolybdatlösungen in Abhängigkeit vom Säuregrad  $x$  nach salzkryoskopischen Messungen [21].

Bei den älteren Untersuchungen von Byé [35], der ein Wiederabsinken des Kondensationsgrades bei  $x > 1,14$  beobachtete, war offensichtlich der Einfluß der Wasserstoffionen auf die Gefrierpunktsdepression nicht ausreichend berücksichtigt worden. Die Hauptschwierigkeit bei der Aufklärung des Molybdat-systems besteht darin, daß in jedem pH-Bereich mehrere Polyanionenarten nebeneinander in Gleichgewichten vorliegen, die sich sehr schnell einstellen.

Kristallisiert erhält man aus sauren Molybdatlösungen neben Paramolybdaten,  $3M_2O \cdot 7MoO_3 \cdot nH_2O$ , die „Trimolybdate“,  $M_2O \cdot 3MoO_3 \cdot nH_2O$ , und die Metamolybdate,  $M_2O \cdot 4MoO_3 \cdot nH_2O$  ( $M$  = einwertiges Metall).

[32] K. F. Jahr, J. Fuchs u. F. Preuss, Chem. Ber. 96, 556 (1963).

[33] S. Block, Nature (London) 186, 540 (1960).

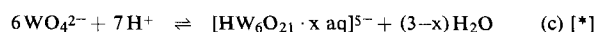
[34] A. D. Kelmers, J. inorg. nuclear Chem. 21, 45 (1961).

[35] J. Byé, Ann. Chimie 20, 463 (1945).

Aus stärker sauren Lösungen wurden zahlreiche Verbindungen [36] mit noch höherem Molybdä Gehalt isoliert. Ob es sich hier um einheitliche Verbindungen handelt, ist aber noch nicht geklärt.

#### c) Das Wolframatssystem

Beim Ansäuern von Wolframatlösungen bildet sich zunächst schnell ein hexamerer [38] Ion, das Parawolframation A [39]. Es setzt sich langsam über mindestens ein



Zwischenprodukt [40] (Parawolframation B [40]) mit einem dodecameren Ion [22, 29, 30] (Parawolframation Z [\*\*\*]  $W_{12}O_{36}(OH)_{10}^{10-}$  oder  $W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$ ) ins Gleichgewicht. In einer noch langsameren Reaktion bildet sich aus dem Gleichgewichtsgemisch teilweise Monowolframat,  $WO_4^{2-}$ , und „echtes“ Metawolframat,  $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$ . Bei schneller Zugabe von  $9H^+$  zu  $6WO_4^{2-}$  ( $x = 1,50$ ) entsteht über das  $[HW_6O_{21} \cdot xaq]^{5-}$  sofort ein anderes Hexawolframation (das Metawolframation A [41])  $[HW_6O_{20} \cdot xaq]^{3-}$ , das sich sehr langsam, ebenfalls über mindestens ein Zwischenprodukt, das  $\Psi'$ - (Pseudo-)metawolframation [\*\*\*] [39, 41], in das dodecamere „echte“ Metawolframation umwandelt.

Aus sauren Wolframatlösungen kristallisieren Parawolframate,  $5M_2O \cdot 12WO_3 \cdot nH_2O$ , und Metawolframate  $3M_2O \cdot 12WO_3 \cdot nH_2O$ . Ferner ist ein Natriumsalz der Zusammensetzung  $Na_2O \cdot 2WO_3 \cdot 5H_2O$  [42] bekannt. Aus den  $\Psi'$ -Metawolframatlösungen erhält man mit  $K^+$  oder  $Ba^{2+}$  amorphe Fällungen der Zusammensetzung  $K_2O$  bzw.  $BaO \cdot 4WO_3 \cdot nH_2O$  [39].

#### 4. Das Problem der Strukturermittlung

Es muß nun das Ziel weiterer Untersuchungen sein, die Struktur der in Lösung vorliegenden Polyionen zu ermitteln, und zu erkennen, auf welchem Wege sie sich ineinander umwandeln. Da eine direkte Bestimmung

[36] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System-Nr. 53, 8. Auflage, Verlag Chemie, Berlin 1935, S. 113.

[37] Vgl. D. L. Kepert, Progr. inorg. Chem. 4, 199 (1962).

[38] H. Schulz u. G. Jander, Z. anorg. allg. Chem. 162, 141 (1927); G. Jander, D. Mojert u. Th. Aden, ibid. 180, 129 (1929); K. F. Jahr u. H. Witzmann, ibid. 208, 145 (1932).

[39] P. Souchay, Ann. Chimie 18, 61, 169 (1943).

[\*] aq = Strukturwasser, vgl. Abschnitt 4.

[40] G. Ewald, Diplomarbeit, Humboldt-Universität Berlin 1951.

[\*\*] Wir folgen bezüglich der Nomenklatur dem Vorschlag von D. L. Kepert [37]. Das Parawolframat B wurde früher auch als Parawolframat  $A_2$ , das Parawolframat Z als Parawolframat B bezeichnet.

[41] G. Jander u. U. Krüerke, Z. anorg. allg. Chem. 265, 244 (1951).

[\*\*\*]  $\Psi'$ -Metawolframatlösungen enthalten wahrscheinlich mehrere Teilchenarten, in verdünnter Lösung vorwiegend hexamere, in konzentrierter Lösung vorwiegend [43] höher aggregierte Teilchen, die G. Jander und D. Exner als dodecamer interpretierten. Nach neueren Untersuchungen ist es wahrscheinlicher, daß der höhermolekulare Anteil 24-fach aggregiert ist, denn eine Lösung des amorphen Kalium- $\Psi'$ -meta-wolframats enthält nach O. Glemser et al. [88] Teilchen mit einem Molekulargewicht von 6450.

[42] E. L. Simons, Inorg. Chem. 3, 1079 (1964).

[43] G. Jander u. F. Exner, Z. physik. Chem. A 190, 195 (1942).

der Struktur gelöster Teilchen – von besonders günstigen Einzelfällen abgesehen – nicht möglich ist, kann dieses Ziel nur durch eine kombinierte Anwendung verschiedener Methoden erreicht werden.

Auf vielen Gebieten der Strukturchemie haben aufgrund theoretischer Betrachtungen entwickelte Modellvorstellungen die Aufklärung wesentlich gefördert. Der Versuch, Strukturmodelle für Polyanionen zu entwickeln, scheitert aber meist daran, daß die Zusammensetzung der Ionen nicht genau bekannt ist, denn durch den Kondensationsgrad und die Ladung der Ionen ist ihre Zusammensetzung noch nicht eindeutig charakterisiert. Da Polyionen Strukturwasser (aq) enthalten können, das mit den vorhandenen Sauerstoffatomen neutrale OH-Gruppen bildet, kann die Zahl der am Aufbau beteiligten Sauerstoff- und Wasserstoffatome nicht ohne weiteres angegeben werden. So läßt sich z.B. durch Untersuchungen in wäßriger Lösung nicht entscheiden, ob Parawolframat A die Struktur  $[\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})]^{5-}$  oder z.B.  $[\text{W}_6\text{O}_{19}(\text{OH})_3]^{5-}$  (anders geschrieben  $[\text{HW}_6\text{O}_{21}\cdot\text{H}_2\text{O}]^{5-}$ ) besitzt. Selbst bei kristallisierten Verbindungen ist die Frage, ob Strukturwasser vorliegt oder nicht, schwer zu beantworten. Auch der isobare oder isotherme Abbau und die Untersuchung der IR-Spektren erlauben nicht immer exakte Entscheidungen. Die besten Möglichkeiten bieten wohl Kernresonanzmessungen<sup>[44]</sup>, doch es müssen noch viele Erfahrungen gesammelt werden, um mehr als qualitative Aussagen machen zu können.

Für die Entwicklung von Strukturmodellen von Polyionen kommt erschwerend hinzu, daß die Koordinationszahl der komplexbildenden Metallionen gegenüber Sauerstoff nicht bekannt ist. Die Ionenradien für  $\text{V}^{5+}$  (0,59 Å),  $\text{Mo}^{6+}$  (0,65 Å) und  $\text{W}^{6+}$  (0,65 Å) erlauben sowohl eine tetraedrische als auch eine oktaedrische Sauerstoffkoordination.

## 5. Bedeutung und Ergebnisse röntgenographischer Strukturuntersuchungen

Als Grundlagen für die Strukturbestimmung kommen daher hauptsächlich Röntgenuntersuchungen an kristallisierten Verbindungen in Frage. Es muß aber noch jeweils geklärt werden, ob die in der Lösung vorliegenden Polyanionen tatsächlich die gleiche oder eine zumindest sehr ähnliche Struktur wie die kristallinen Verbindungen haben. Das ist keineswegs vorauszusetzen. So enthalten z.B. kristallisierte Metavanadate lange Ketten aus  $\text{VO}_4$ -Tetraedern<sup>[45]</sup> oder miteinander verbundene  $\text{VO}_5$ -Einheiten<sup>[46]</sup> (trigonale Bipyramiden), während in wäßriger Lösung Tetra- bzw. Trivanadationen vorliegen (vgl. Abb. 2a und 2b).

Zum Vergleich der Strukturen im Kristall und in Lösung können Raman- und IR-Spektrographie sowie Kernresonanzmessungen herangezogen werden. So stellte Aveston<sup>[26, 29]</sup> eine weitgehende Übereinstimmung der Ramanspektren

[44] Vgl. O. Glemser, Angew. Chem. 73, 785 (1961).

[45] H. T. Evans jr. u. S. Block, Amer. Mineralogist 39, 327 (1954); H. T. Evans jr., Z. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchem. 114, 257 (1960).

[46] C. L. Christ, J. R. Clark u. H. T. Evans jr., Acta crystallogr. 7, 801 (1954).

kristallisierter und gelöster Heptamolybdate sowie Parawolframate Z fest. –

Die IR-Spektren kristallisierter und gelöster Polywolframate untersuchten Spitzyn und Mitarbeiter<sup>[47, 48]</sup>. Da sich jedoch teils Übereinstimmungen, teils Abweichungen ergaben, konnten noch keine endgültigen Schlüsse gezogen werden. Aus Kernresonanzmessungen an Decavanadatlösungen<sup>[49]</sup> wurde geschlossen, daß drei verschiedenartig gebundene Vanadinatome im Verhältnis 2:6:2 vorliegen. Das Ergebnis läßt sich mit der von Evans jr., Swallow und Barnes<sup>[50]</sup> am  $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{Zn}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$  ermittelten Decavanadatstruktur aber nicht in Einklang bringen. Andere Untersuchungen (vgl. Abschnitt 8a) lassen darauf schließen, daß Decavanadationen in Lösung eine andere Struktur als im Kristall haben. Möglicherweise enthalten auch die kristallisierten Decavanadate nicht alle das gleiche Polyanion<sup>[51]</sup>.

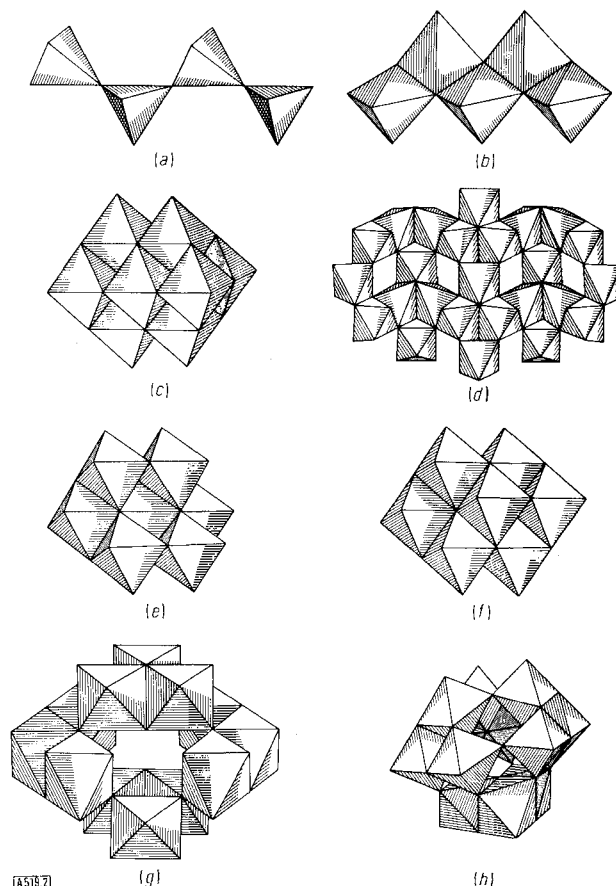


Abb. 2. Anionen der Salze: (a)  $\text{KVO}_3$  [45], (b)  $\text{KVO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  [46], (c)  $\text{K}_2\text{Zn}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$  [50], (d)  $\text{K}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$  [33], (e)  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [52], (f)  $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [52], (g)  $\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{36}(\text{OH})_{10}\cdot 23\text{H}_2\text{O}$  [53], (h) „Echtes“ Metawolframat  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$  (isomorph mit  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) [54].

[47] V. I. Spitzyn u. V. J. Kabanow, Z. anorg. allg. Chem. 322, 248 (1963).

[48] A. A. Babushkin, G. V. Yuknevich, Yu. F. Berezkina u. V. I. Spitzyn, Russ. J. inorg. Chem. 4, 373 (1959).

[49] O. W. Howarth u. R. E. Richards, J. chem. Soc. (London) 1965, 864.

[50] H. T. Evans jr., A. G. Swallow u. W. H. Barnes, J. Amer. chem. Soc. 86, 4209 (1964).

[51] A. M. Bystroem u. H. T. Evans jr., Acta chem. scand. 13, 377 (1959).

[52] I. Lindqvist, Ark. Kemi 2, 325, 349 (1950).

[53] I. Lindqvist, Acta crystallogr. 5, 667 (1952).

[54] J. F. Keggin, Nature (London) 131, 908 (1933); 132, 351 (1933); Proc. Roy. Soc. (London) A 144, 75 (1934); J. W. Illingworth u. J. F. Keggin, J. chem. Soc. (London) 1935, 575; R. Signer u. H. Gross, Helv. chim. Acta 17, 1076 (1934).

Leider wurden an polysauren Salzen bisher nur sehr wenige Röntgenstrukturuntersuchungen durchgeführt; sie sind zum Teil auch noch unvollkommen, weil nur die Schwermetallagen, nicht aber die Sauerstofflagen bestimmt werden konnten. Das große Streuvermögen der Schwermetallatome für Röntgenstrahlen, insbesondere das des Wolframs, macht die Lokalisierung der Sauerstoffatome äußerst schwierig. Auch andere Eigenschaften der isopolysauren Salze, z. B. große Elementarzellen, schlechtes Kristallisationsvermögen und Neigung zur Zwillingsbildung, machen diese Verbindungen zu besonders schwierigen Objekten der Röntgenstrukturanalyse. Abbildung 2 zeigt röntgenographisch untersuchte Strukturen isopolysaurer Salze.

Die Richtigkeit der Parawolframat Z-Struktur (Abb. 2g) wurde jetzt von *Lipscomb*<sup>[55]</sup> angezweifelt. *Lindqvist* bestimmte nur die Wolframlagen; die Lage der Sauerstoffatome wurde aufgrund räumlicher Betrachtungen geschätzt. *Lipscomb* konnte zeigen, daß ein anderes Strukturmodell (Abb. 3) mit weniger Sauerstoffatomen ( $W_{12}O_{42}$  statt  $W_{12}O_{46}$ ) mit den gemessenen Röntgenintensitäten ebenso gut in Einklang steht. Die kristallisierten Parawolframate Z wären also nach *Lindqvist* als  $M_{10}W_{12}O_{36}(OH)_{10} \cdot nH_2O$ , nach *Lipscomb* als  $M_{10}W_{12}O_{40}(OH)_2 \cdot nH_2O$  zu formulieren. Die Ergebnisse, die beim isobaren Abbau des Kaliumparawolframats,  $5K_2O \cdot 12WO_3 \cdot 11H_2O$ , und bei der Untersuchung der IR-Spektren seiner Abbauprodukte<sup>[87]</sup> erhalten wurden, stimmen mit der Formulierung von *Lipscomb* (nur ein Mol Strukturwasser) besser überein.

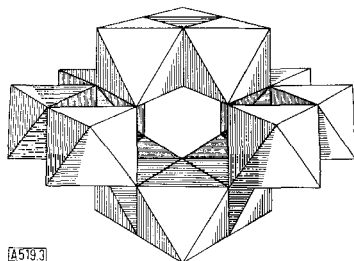


Abb. 3. Struktur des Anions von Natriumparawolframat  $Na_{10}W_{12}O_{40}(OH)_2$  nach *Lipscomb* [55].

Das bis jetzt vorhandene Material reicht noch nicht aus, um zu erkennen, auf welchem Wege sich diese Polyionen in Lösung bilden und wie sie sich ineinander umwandeln. Es ist daher äußerst wichtig, daß man möglichst viele der Zwischenprodukte erfaßt, die ja existieren müssen, die aber bis jetzt noch nicht bekannt sind, weil sie nur sehr kurzzeitig oder nur in sehr geringen Gleichgewichtskonzentrationen auftreten.

## 6. Nachweis intermediär auftretender Polyanionen

Die Möglichkeit, kurzlebige Zwischenprodukte zu erfassen, bietet in gewissem Umfange eine von *Meier* und *Schwarzenbach*<sup>[56]</sup> eingeführte Untersuchungsmethode. Mit Hilfe einer Strömungsapparatur, die eine äußerst schnelle Durchmischung von Reaktionslösungen (in etwa 5 msec) ermöglicht, wurde das Ansäuern von Vanadat- und Wolframatlösungen potentiometrisch verfolgt. Da Kondensationen bedeutend langsamer verlaufen als Protonierungen und Deprotonierungen, sollten durch diese Untersuchungen die Protonierungsstufen von Anionen und Polyanionen, möglichst unverfälscht durch nebenher verlaufende Kondensationsreaktionen, erfaßt

[55] W. N. Lipscomb, Inorg. Chem. 4, 132 (1965).

[56] J. Meier u. G. Schwarzenbach, Helv. chim. Acta 40, 907 (1957).

werden. Auf diesem Wege konnte neben bereits bekannten Polyanionen ein Polywolframat mit kurzer Lebensdauer ( $10^{-2}$  sec.) nachgewiesen werden, das sehr wahrscheinlich vierfach aggregiert ist und von den Autoren als  $H_5W_4O_{16}^{3-}$ <sup>[57]</sup> formuliert wird. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß *Hüllen*<sup>[58]</sup> ein Tetrawolframat als eines der Bauelemente des wasserhaltigen Lithiumwolframats  $Li_2WO_4 \cdot 4/7H_2O$  röntgenstrukturanalytisch nachgewiesen hat (siehe Abb. 4).

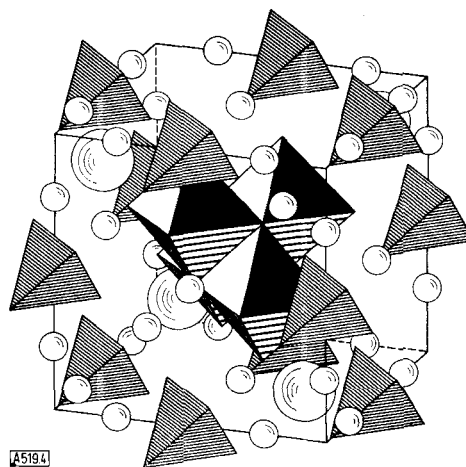


Abb. 4. Struktur des  $Li_2WO_4 \cdot 4/7H_2O$  [58]. Große Kugeln:  $H_2O$ ; kleine Kugeln:  $Li^+$ ; Tetraeder:  $WO_4^{2-}$ ; Gruppe aus vier Oktaedern:  $W_4O_{16}^{8-}$ .

## 7. Salzbildung in organischen Lösungsmitteln durch Hydrolyse von Metallsäureestern

Eine Möglichkeit zur Darstellung von polysauren Salzen, die bisher aus wäßriger Lösung nicht erhalten werden konnten, entdeckten *Jahr*, *Fuchs* und Mitarbeiter<sup>[59]</sup> bei der Untersuchung der Hydrolyse von Metallsäureestern. Die vollständige Hydrolyse eines (meist monomer) in organischen Lösungsmitteln gelösten Metallsäureesters führt normalerweise zu einem hochkondensierten Metalloxyd-hydrat. Bei der Kondensation werden die gleichen Zwischenstufen durchlaufen wie beim Ansäuern der Metallatlösung. Die intermediär entstehenden Polysäuren können durch die Anwesenheit einer Base, eines Salzes oder eines Puffergemisches im organischen Solvens unter Salzbildung abgefangen werden. Diese Methode der Fällung polysaurer Salze aus organischen Medien unter Mitwirkung nur ganz geringer Wassermengen ist nicht nur in präparativer Hinsicht, sondern auch für die Strukturforschung von großer Bedeutung, da es auf diesem Wege möglich ist, kristallwasserfreie Verbindungen darzustellen. Bei diesen ist viel leichter festzustellen, ob und gegebenenfalls wieviel Strukturwasser die Polyanionen enthalten. Präparativ bietet die Methode neue Möglichkeiten, weil im organischen Solvens andere Löslichkeitsverhältnisse vor-

[57] G. Schwarzenbach u. J. Meier, J. inorg. nuclear Chem. 8, 302 (1958); G. Schwarzenbach, G. Geier u. J. Littler, Helv. chim. Acta 45, 2601 (1962).

[58] A. Hüllen, Naturwissenschaften 51, 508 (1964). Für die Abbildung danken wir Herrn Dr. A. Hüllen, Berlin.

[59] K. F. Jahr u. J. Fuchs, Chem. Ber. 96, 2457 (1963).

liegen als in Wasser. Polyanionen, die in wäßriger Lösung zwar mit Sicherheit nachgewiesen wurden, von denen aber bis jetzt keine kristallisierten Salze erhalten werden konnten, weil andere als Gleichgewichtspartner vorhandene Polyanionen schwerer lösliche Verbindungen bilden, lassen sich auf diesem Wege als kristallisierte Salze abfangen.

So kannte man z. B. bis jetzt nur kristallisierte Parawolframate vom Z-Typ, deren Anion dodecamer ist. Durch Hydrolyse von Wolfram(VI)-säure-tetramethylester in Gegenwart von Piperidin ließ sich jetzt ein Pentapiperidinium-hexawolframat [\*] [60,61]  $[(C_5H_{11}NH)_5HW_6O_{21}]$  oder  $(C_5H_{11}NH)_5H_3W_6O_{22}]$  darstellen, das aufgrund seiner Reaktionen zweifellos das Parawolframat A-Ion enthalten muß. Auch das entsprechende Ammonium- und das Pyridiniumsalz ließen sich auf diesem Wege darstellen. Außerdem konnten wir Salze der Parawolframationen B, die als Zwischenprodukte bei der Umwandlung des Parawolframats A in Parawolframat Z auftreten, durch Hydrolyse des Wolfram(VI)-säure-tetramethylesters in Gegenwart von in Methanol gelöstem Kalium- oder Ammoniumacetat [62] darstellen. Abbildung 5 zeigt die Röntgendiagramme der Ammoniumparawolframate A, B und Z.

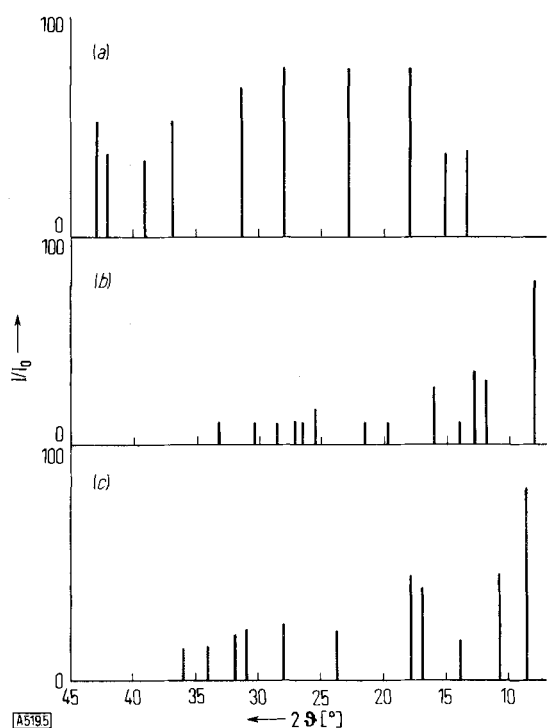


Abb. 5. Relative Röntgenintensitäten von

- (a) Ammoniumparawolframat A,
- (b) Ammoniumparawolframat B,
- (c) Ammoniumparawolframat Z,

nach Diffraktometraufnahmen mit  $CuK_2$ -Strahlung. (Analytische Zusammensetzung:  $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot x$  Solvens. A und B enthalten Methanol, Z Wasser).

Trotz der praktisch gleichen analytischen Zusammensetzung  $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot x$  Solvens (die Salze A und B enthalten Methanol, Z enthält Wasser) unterscheiden sich die Verbindungen auch in ihren chemischen Eigenschaften sehr wesentlich. So reagiert z. B. die frisch hergestellte wäßrige Lösung des Ammoniumparawolframats Z neutral, die Lösungen der Parawolframate A und B sind deutlich sauer. Das im Gegen-

satz zu den beiden anderen Salzen sehr lösliche Parawolframat A reagiert als einziges heftig mit  $H_2O_2$  [63], wobei die Lösung stark sauer wird.

Das Parawolframat B ist nach salzkryoskopischen Messungen hexamer, also  $[HW_6O_{21} \cdot xaq]^{5-}$ . Ob der Unterschied zwischen den Parawolframaten A und B auf einer Änderung im Strukturwassergehalt oder auf einer Umordnung beruht, ist bisher nicht bekannt. Interessanterweise ist im Parawolframat B ein weiteres H durch Metallionen ersetzbar,  $[W_6O_{21} \cdot xaq]^{6-}$ . Bei der Hydrolyse von Wolframsäureester in Gegenwart von Kaliumacetat in äthanolischer Lösung ließ sich ein Salz mit dem Verhältnis  $6K_2O : 12WO_3$  erhalten, dessen Struktur, wie das Röntgendiagramm zeigt, praktisch mit der des aus methanolischer Lösung erhaltenen Parawolframats B mit dem Verhältnis  $5K_2O : 12WO_3$  übereinstimmt. IR-Spektren von  $6K_2O : 12WO_3 \cdot xH_2O$  sind denen des aus wäßriger Lösung erhältlichen  $Na_2O : 2WO_3 \cdot 5H_2O$  so ähnlich, daß wir auch diese Verbindung als Salz der gleichen Hexawolframsäure betrachten und  $[Na_6W_6O_{21} \cdot xaq] \cdot (15-x)H_2O$  formulieren.

Ein weiterer Vorteil der Verwendung organischer Lösungsmittel zur Darstellung polysaurer Salze besteht darin, daß auch Verbindungen erhalten werden können, die in Wasser sofort hydrolysieren würden. So konnte kürzlich ein Tetra-n-butylammoniumwolframat  $[N(C_4H_9)_4]_2O \cdot 6WO_3$  [64] dargestellt werden, das stärker sauer ist als alle bisher aus wäßriger Lösung isolierten Polywolframate und somit einen Übergang vom Metawolframat zu den Wolframoxidhydraten darstellt. Das Salz ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Aceton, woraus es sich umkristallisieren läßt. Bei der Zugabe von wenig Wasser zu der Lösung in Aceton wird das Polyanion unter Abscheidung eines Wolframoxidhydrats zerstört. Der Kondensationsgrad des Anions ist z. Z. noch nicht bekannt [\*]. Aus Aceton erhält man das Salz in sehr gut ausgebildeten, stark lichtbrechenden Kristallen [\*\*].

Auch die Untersuchung der Hydrolyse eines Molybdänsäureesters hat zu einem interessanten Ergebnis geführt. Durch Verseifung des Molybdänsäureäthylester-Ammoniakaddukts  $3MoO_2(OC_2H_5)_2 \cdot 2NH_3$  [65] in Gegenwart von in Äthanol gelöstem Ammoniak und Ammoniumchlorid wurde ein Ammoniumtrimolybdat der Zusammensetzung  $2(NH_4)_2O \cdot 6MoO_3 \cdot H_2O$  [66] erhalten. Die Struktur der „Trimolybdate“ ist noch nicht bekannt. Das schlechte Kristallisationsvermögen und die Neigung zur Zwillingsbildung haben eine Röntgenstrukturaufklärung bisher unmöglich gemacht. Lindqvist [52] nimmt an, daß die Elementarzelle der „Trimolybdate“ Hepta-,  $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ , und Octamolybdatationen,  $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ , im Verhältnis 1:1 enthält. Diese Struktur trifft für das durch Esterhydrolyse dargestellte Salz sicher nicht zu, denn aufgrund der Darstellungsbedingungen müssen wir annehmen, daß das darin enthaltene Wasser, dessen Menge aus dem Wasserverbrauch

[63] K. F. Jahr u. E. Lothar, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1127 (1938).

[64] K. F. Jahr, J. Fuchs u. R. Oberhauser, unveröffentlicht.

[\*] Anmerkung bei der Korrektur: Während der Drucklegung hat Dr. H. P. Stock in unserem Institut den Kondensationsgrad mit der Ultrazentrifuge bestimmt. Die acetonische Lösung enthält das Hexawolframat  $W_6O_{19}^{2-}$  ( $M_{\text{gef.}} = 1424$ ,  $M_{\text{ber.}} = 1408$ ).

[\*\*] Eine Röntgenstrukturuntersuchung wurde in unserem Institut von A. Hüllen und G. Henning begonnen.

[65] A. Nebelung u. K. F. Jahr, Z. Naturforsch. 19b, 654 (1964).

[66] A. Nebelung, Dissertation, Freie Universität Berlin 1965.

bei der Hydrolyse exakt bestimmt werden konnte, Strukturwasser ist, also in Form von OH-Gruppen vorliegt. Obwohl der Kondensationsgrad des Polyanions aus dem analytischen Befund nicht eindeutig hervorgeht – er könnte auch ein Vielfaches von 6 betragen – ist es im Zusammenhang mit anderen Versuchsergebnissen, die im nächsten Abschnitt diskutiert werden, sehr wahrscheinlich, daß das Salz als Hexamolybdat,  $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}]$  oder  $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_6\text{O}_{19}(\text{OH})_2]$ , zu formulieren ist.

Besonders eingehend ist die Hydrolyse des Orthovanadinsäure-tert.-butylesters  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{VO}_4$  in Gegenwart von Basen [67–69] untersucht worden.

Sämtliche Typen von Polyvanadaten, die aus wäßriger Lösung erhältlich sind, lassen sich so auch aus organischen Lösungsmitteln darstellen. Die Stärke der bei der Hydrolyse anwesenden Base ist ausschlaggebend dafür, ob ein Di-, Meta-, Deca- oder ein „Hexa“-Vanadat entsteht, worüber ja in wäßriger Lösung der pH-Wert entscheidet. Außer den genannten Salzen konnte durch Hydrolyse des Orthovanadinsäure-tert.-butylesters in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat ein Hydrogendivanadat,  $\text{K}_3\text{HV}_2\text{O}_7$  [68], dargestellt werden, wodurch die Existenz des  $\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$ , das *Ingri* und *Brito* [9] bei Gleichgewichtsstudien nach der Sillénschen Methode fanden, bestätigt wurde.

## 8. Komplexbildung mit Polyanionen

### a) Komplexbildung mit Polyvanadationen

Die Salzbildung ist nicht die einzige Möglichkeit, um eine Polyanionenart in einem Gleichgewichtsgemisch nachzuweisen. Viele Polyanionen sind in Lösung zur Komplexbildung mit Kationen fähig. Es ist sehr wahrscheinlich, daß das Polyanion dabei in vielen Fällen unter Beibehaltung seiner Struktur als vielzähliger Ligand fungiert, so daß sich aus der Komplexzusammensetzung Hinweise auf die Größe des Polyanions ergeben können. Die Tatsache, daß sich überhaupt Komplexe bilden, erlaubt in einigen Fällen bereits Rückschlüsse auf deren Struktur. Bei der Titration einer Natriumdecavanadat-lösung mit der Lösung des Neutralsalzes eines zwei- oder dreiwertigen Kations beobachteten wir z. B. [32], daß die Leitfähigkeit der Lösung nicht linear ansteigt. Besonders mit dreiwertigen Kationen bilden sich sehr starke Komplexe. Aus dem Titrationsverlauf kann ermittelt werden, daß sich ein (1:1)-Komplex bildet. Das Ausmaß der Komplexbildung, das außer von der Ladung stark vom Radius des Kations abhängt, steigt mit zunehmendem Ionenradius. – Besonders interessant ist die Wirkung, die die Anwesenheit eines Neutralsalzes bei der Titration der freien Decavanadinsäure,  $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ , mit Lauge hervorruft. Abbildung 6 zeigt den Verlauf einer konduktometrischen Titration von freier Decavanadinsäure mit

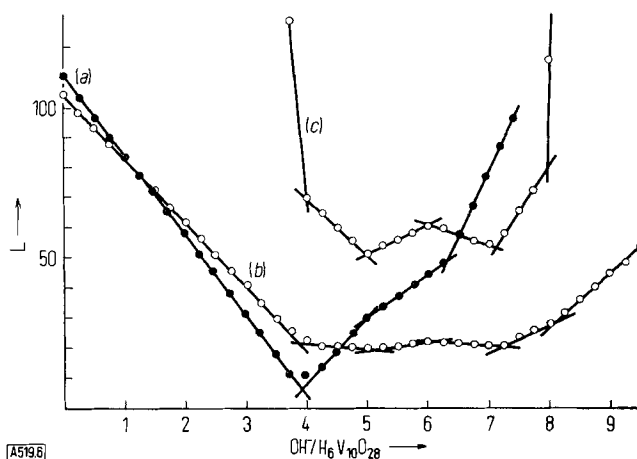
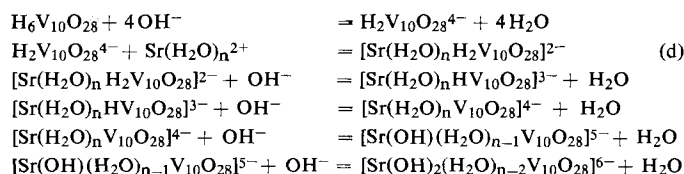


Abb. 6. Konduktometrische Titration von 10 ml  $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$  (0,01 M an  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) mit 0,05 N NaOH, (Kurve (a)) [32], desgl. in Gegenwart von 1 ml 0,1 N  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung (Kurve (b)). (c) zeigt einen Ausschnitt von (b) bei etwa 15 mal größerer Meßempfindlichkeit. Ordinate: Leitwert [Skalenteile], Abszisse:  $\text{OH}^-/\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ .

NaOH in Abwesenheit und in Gegenwart von  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung.

Bei Anwesenheit von  $\text{Sr}^{2+}$  verbraucht die Decavanadinsäure nicht nur 6, sondern 8 g-Äquivalente  $\text{OH}^-$ . Ähnliche Veränderungen des Titrationsverlaufs werden durch andere Metallionen hervorgerufen. Wenn dreiwertige Kationen ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ) oder  $\text{Be}^{2+}$  anwesend sind, werden insgesamt sogar 9  $\text{OH}^-$  verbraucht.

Wir deuten diese Erscheinung folgendermaßen: Das Decavanadat ist wahrscheinlich annähernd kugelförmig und hat einen Hohlraum. Ein hydratisiertes Kation kann in diesen Hohlraum eindringen und wird dort komplex gebunden. Durch die Feldwirkung der das Kation allseitig umgebenden Sauerstoffatome werden Wasserstoffatome des eingeschlossenen  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x]^{z+}$  als Protonen abgespalten und können durch  $\text{OH}^-$  neutralisiert werden. Im Innern des Komplexes bleibt dann ein monomeres Hydroxid bzw. ein Metallion übrig, z. B.  $[\text{Be}(\text{OH})_3]^-$ . Aufgrund dieser Deutung ist die Titration der  $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$  in Gegenwart z. B. von  $\text{Sr}^{2+}$  nach den Gleichungen (d) zu formulieren.



Für ein Decavanadat der Formel  $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$  sind, wenn man einen großen Innenhohlraum voraussetzt, nur wenige symmetrische Strukturen denkbar. Als Bauelemente kommen unter dieser Voraussetzung nur  $\text{VO}_4$ -Tetraeder in Frage, da aus  $\text{VO}_6$ -Oktaedern oder  $\text{VO}_5$ -Einheiten nur sehr kompakte Strukturen ohne Hohlraum konstruierbar sind. Die in Abbildung 7 gezeigte Struktur schlugen wir für das Decavanadat-ion in Lösung vor [32].

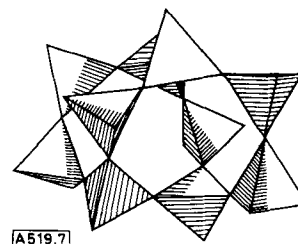


Abb. 7. Strukturvorschlag für das Decavanadat  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$  in Lösung [32].

[67] J. Fuchs u. K. F. Jahr, Chem. Ber. 96, 2460 (1963).

[68] J. Fuchs, K. F. Jahr u. A. Nebelung, Chem. Ber. 98, 3582 (1965).

[69] J. Fuchs, K. F. Jahr, A. Eberhard u. F. Preuss, Chem. Ber. 98, 3610 (1965).

## b) Komplexbildung mit Polymolybdaten

Gibt man zu einer Molybdatlösung des Säuregrades  $x = 1,5$  einige Tropfen einer Methylrotlösung, so beobachtet man, daß sich die anfangs rote Lösung nach kurzer Zeit gelb färbt<sup>[70, 71]</sup>. Erstaunlicherweise bleibt die Lösung auch gelb, wenn man starke Mineralsäure hinzufügt. Durch Leitfähigkeitstitrations ließ sich eine Komplexverbindung nachweisen, die Methylrot:Molybdän im Verhältnis 1:12 enthält. Die gelbe Farbe des Methylrots in der stark sauren Lösung läßt sich nur unter der Annahme verstehen, daß das Indikatormolekül im Zentrum eines Dodecamolybdatens komplex gebunden ist, und daß hier ähnliche Verhältnisse herrschen wie in den bekannten Einschlußverbindungen von Farbindikatoren in Cyclodextrinen<sup>[72, 73]</sup>, bei denen der Indikator ja ebenfalls nicht die normale Farbe hat.

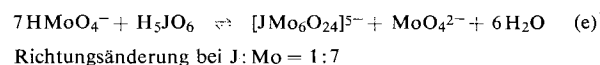
Das Auftreten der Komplexverbindungen läßt also darauf schließen, daß in Molybdatlösungen mit einem Säuregrad  $> 1,5$  dodecamere Anionen vorliegen, die wie das Decavanadation annähernd kugelförmig sind, einen Hohlraum haben und Einschlußkomplexe bilden können. Selbstverständlich kann nichts über die Konzentration dieser Polyanionen in der Lösung ausgesagt werden. Es ist durchaus möglich, daß nur ein geringer Teil des Molybdäns in Form dodecamerer Teilchen vorliegt, und daß nur durch die Bildung des verhältnismäßig stabilen Komplexes das Gleichgewicht zugunsten dieser Polyanionen verschoben wird. Die Bildungsgeschwindigkeit des „Einschlußkomplexes“ ist am größten in Lösungen des Säuregrades  $x = 1,65$  bis  $1,7$ . Bei Zugabe starker Phosphorsäure wird die gelbe Lösung wieder rot. Offenbar wird das Indikatoranion durch Phosphorsäure unter Bildung eines noch stabileren Komplexes verdrängt. Auch durch Lauge wird der Methylrotkomplex rasch zerstört, da das Polyanion abgebaut wird. Durch sehr vorsichtige Zugabe von  $\text{OH}^-$  kann man die scheinbar paradoxe Reaktion herbeiführen, daß sich die gelbe Lösung rot färbt, weil das Dodecamolybdat bereits bei einem pH-Wert zerstört wird, bei dem Methylrot normalerweise noch die rote Indikatorfarbe hat. Durch überschüssige  $\text{OH}^-$ -Ionen kommt man dann zum gelben Indikatoranion.

Sehr intensiv haben wir das Komplexbildungsvermögen von Molybdatlösungen der Säuregrade  $x < 1,50$  gegenüber Kationen und gegenüber Säuren studiert, die zur Bildung von Heteropolyverbindungen fähig sind<sup>[74, 75]</sup>. Viele Kationen können mit Polymolybdaten in Lösung Komplexe bilden, die aber fast alle sehr wenig stabil sind.  $\text{Al}^{3+}$  bildet eine sehr beständige Komplexverbindung mit dem Verhältnis  $\text{Al}:\text{Mo} = 1:6$ . Noch stabilere Komplexe bilden Orthotellursäure und Perjodsäure.

Auch hier besteht ein offensichtlicher Zusammenhang zwischen der Komplexbeständigkeit und dem Ionenradius des Komplexbildners. Die Radien von  $\text{Al}^{3+}$  (0,55 Å),  $\text{Te}^{6+}$  (0,56 Å) und  $\text{J}^{7+}$  (0,50 Å) sind sehr ähnlich. Bei diesen Komplexen, die sich in verhältnismäßig

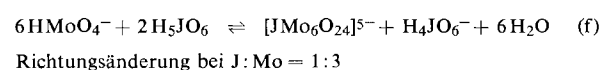
schwach saurer Lösung bilden, sind für die Ermittlung ihrer Zusammensetzung sehr umfangreiche Messungen erforderlich, weil das Komplexbildungsgleichgewicht nicht nur von den Konzentrationen zweier Reaktionspartner (Kern und Ligand), sondern zusätzlich von der Wasserstoffionenkonzentration abhängt. Die Abhängigkeit von  $[\text{H}^+]$  hat allerdings andererseits den Vorteil, daß nicht nur das Verhältnis Kern:Ligand exakt bestimmbar ist, sondern daß man auch die Ladung der Komplexe ermitteln und Protonierungsstufen feststellen kann. Durch thermometrisch, konduktometrisch und potentiometrisch koindizierte Titrations konnten wir<sup>[75]</sup> diese Reaktionen weitgehend aufklären.

Die Untersuchungsmethode soll am Beispiel der Komplexbildung zwischen Perjodsäure und Molybdaten diskutiert werden. Man beobachtet z. B. bei der Titration einer  $\text{HMoO}_4^-$ -Lösung ( $x = 1,00$ ) mit Perjodsäure Knickpunkte der thermometrischen und konduktometrischen Titrationskurven sowie Wendepunkte der potentiometrischen Kurve bei den Molverhältnissen  $\text{H}_5\text{JO}_6/\text{HMoO}_4^- = 1:7$  und  $1:3$ . Es wäre jedoch falsch, daraus den Schluß zu ziehen, daß sich Komplexe mit den Verhältnissen  $\text{J}:\text{Mo} = 1:7$  und  $1:3$  gebildet hätten. In Wirklichkeit sind die Knickpunkte auf die Bildung des (1:6)-Komplexes  $[\text{JMo}_6\text{O}_{24}]^{5-}$  zurückzuführen, der sich zunächst nur aus einem Teil des Molybdats bildet (Reaktion (e)).



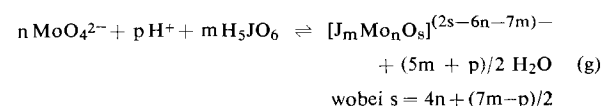
1/7 des Molybdats kann vorläufig nicht komplex gebunden werden, weil nicht genügend  $\text{H}^+$  vorhanden sind.

Hierbei tritt ein interessantes Phänomen auf. Durch den Verbrauch von  $\text{H}^+$  und die damit verbundene Umwandlung von  $\text{HMoO}_4^-$  in  $\text{MoO}_4^{2-}$  nimmt der pH-Wert während der Titration vorübergehend stark zu, obwohl mit der verhältnismäßig stark sauren Perjodsäure titriert wird. Da Perjodsäure selbst  $\text{H}^+$  liefern kann<sup>[\*]</sup>, wird schließlich das restliche Molybdat komplex gebunden (Reaktion (f)).



Wenn man von anderen Säuregraden ausgeht, liegen die Knick- und Wendepunkte bei anderen Verhältnissen  $\text{H}_5\text{JO}_6/\text{MoO}_4^{2-}$  [\*\*\*]. Durch eine mathematische Auswertung der Meßergebnisse, die man bei den Titrations von Molybdatlösungen verschiedenen Säuregrades mit Perjodsäure erhält, läßt sich die Zusammensetzung der Komplexe bestimmen.

Die Komplexbildungsvorgänge lassen sich allgemein folgendermaßen formulieren:



Verändert man nun den Säuregrad  $x$  der Molybdatlösung und bestimmt das Atomverhältnis  $\text{J}:\text{Mo} = Z$  für den zunächst unvollständigen Abschluß der Komplexbildung (alle vorhandenen  $\text{H}^+$  sind verbraucht) und für den vollständigen Abschluß

[\*] Perjodsäure reagiert im gesamten untersuchten pH-Bereich von 2,5 bis 7,5 als einbasige Säure.

[\*\*] Aus diesem Beispiel geht klar hervor, zu welchen Fehlschlüssen man bei der Untersuchung von Komplexbildungsvorgängen kommen kann, wenn Messungen nur unter ungenügend variierten Anfangsbedingungen durchgeführt werden.

[70] C. Thieme, Dissertation, Freie Universität Berlin 1962 (hier auch die UV-Spektren).

[71] K. F. Jahr, Angew. Chem. 75, 236 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 320 (1964).

[72] F. Cramer: Einschlußverbindungen. Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1964, S. 87.

[73] W. Broser, Z. Naturforsch. 8b, 722 (1953).

[74] K. F. Jahr, J. Fuchs, M. Gross u. L. Klingbiel, unveröffentlicht.

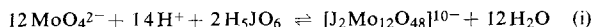
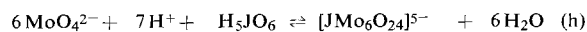
[75] G. Wiese, Dissertation, Freie Universität Berlin 1965.



(alle vorhandenen  $\text{MoO}_4^{2-}$  sind komplex gebunden), dann findet man zwischen  $Z$ ,  $x$ ,  $n$ ,  $p$  und  $m$  die Beziehungen, aus denen sich ganzzahlige Zahlentripel  $n$ ;  $p$ ;  $m$  aufstellen lassen.

$$Z = mx/p \text{ bzw. } Z = -x + (m+p)/n$$

Für die Komplexbildung mit Perjodsäure lassen sich aus den Meßwerten die Zahlentripel 6; 7; 1 und ihre Vielfachen wie 12; 14; 2 berechnen, woraus sich die Gleichungen (h) und (i)



ergeben. Die Frage, ob der einkernige Komplex  $[\text{JMo}_6\text{O}_{24}]^{5-}$  oder ein Mehrkernkomplex entsteht, kann aufgrund der Titrationen nicht beantwortet werden; jedoch wurde das Ionengewicht des Komplexions von Stock<sup>[76]</sup> mit der Ultrazentrifuge zu 1110 bestimmt ( $M_{\text{theor.}}$  für  $[\text{JMo}_6\text{O}_{24}]^{5-} = 1086,5$ ), wodurch entschieden ist, daß die Reaktion nach Gleichung (h) verläuft. Weitere Meßpunkte lassen sich durch die Bildung der Protonierungsstufen  $[\text{HJMo}_6\text{O}_{24}]^{4-}$ ,  $[\text{H}_2\text{JMo}_6\text{O}_{24}]^{3-}$ ,  $[\text{H}_3\text{JMo}_6\text{O}_{24}]^{2-}$  und  $[\text{H}_4\text{JMo}_6\text{O}_{24}]^{-}$  zwanglos deuten.

Vielseitiger als die Reaktion mit Perjodsäure ist die Komplexbildung zwischen Polymolybdaten und Orthotellursäure. Salze der Zusammensetzung  $\text{M}_6\text{TeMo}_6\text{O}_{24} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  sind bereits lange bekannt<sup>[77]</sup>; die Komplexbildung in Lösung wurde dagegen erst 1963 von Gross<sup>[74]</sup> untersucht. Leitfähigkeitsmessungen ergaben, daß neben dem (1:6)-Komplex noch weitere Komplexe mit anderen Atomverhältnissen  $\text{Te}:\text{Mo}$  auftreten. Durch spektralphotometrische Untersuchungen<sup>[78]</sup> (molar-ratio-Methode) sowie durch salzkryoskopische Titrationen<sup>[79]</sup> konnten wir dann feststellen, daß diese Verbindungen die Verhältnisse  $\text{Te}:\text{Mo} = 1:7$  und  $1:12$  aufweisen. Durch koindizierte Titrationen gelang es schließlich, die Ladung dieser Komplexe zu ermitteln. Neben  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  treten die Ionen  $[\text{HTeMo}_7\text{O}_{28}]^{7-}$  (oder  $[\text{TeMo}_7\text{O}_{27}(\text{OH})]^{7-}$ ) bzw.  $[\text{H}_6\text{TeMo}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$  (oder  $[\text{TeMo}_{12}\text{O}_{42}(\text{OH})_6]^{12-}$ ) auf. Das Ionengewicht des (1:6)-Komplexes wurde mit der Ultrazentrifuge bestimmt<sup>[80]</sup> ( $M_{\text{gef.}} = 1163$ ,  $M_{\text{theor.}}$  für  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-} = 1087,3$ ).

Durch die salzkryoskopische Titration erhält man Angaben über die relative Beständigkeit der Komplexe.

Aus Abbildung 8 geht hervor, daß der (1:6)-Komplex am stabilsten ist. Die gemessene Gefrierpunktsdepression

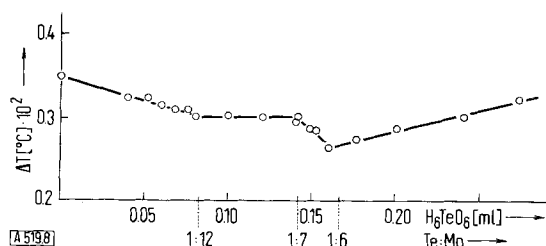


Abb. 8. Relative Gefrierpunktsdepression  $\Delta T$  bei der salzkryoskopischen Titration von 2,5 ml 0,3 M  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ -Lösung des Säuregrades  $x = 1,14$  mit 0,06 M  $\text{H}_6\text{TeO}_6$ , gemessen im Glaubersalz-Eis-Eutektikum.

[76] Zit. in K. F. Jahr, J. Fuchs u. G. Wiese, Z. Naturforsch. 21b, 11 (1966).

[77] Vgl. [36], S. 322.

[78] E. Gegner, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin 1963; K. F. Jahr u. E. Gegner, unveröffentlicht.

[79] H. Schroth, Dissertation, Freie Universität Berlin 1964.

[80] H. G. Bubam, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin 1964.

entspricht fast<sup>[\*]</sup> der für  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  erwarteten, obwohl die im Glaubersalz-Eis-Eutektikum durchgeführten Messungen wegen der geringen Löslichkeit des Natriumhexamolybdatotellurats bei einer sehr niedrigen Konzentration ( $\approx 0,01$  g-Atom Mo/l) vorgenommen werden mußten. Das Eutektikum erstarrt bei  $-1,126^\circ\text{C}$ . Der (1:7)- und der (1:12)-Komplex sind stärker dissoziiert als der (1:6)-Komplex. Sehr interessant ist es, in welcher Weise die Beständigkeit des (1:6)-Komplexes vom Säuregrad der Molybdatlösung abhängt (Abb. 9).

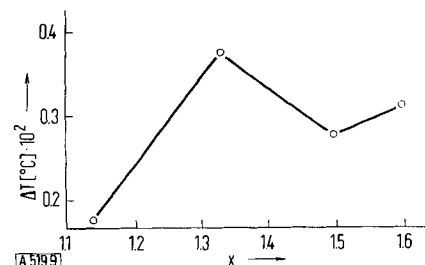
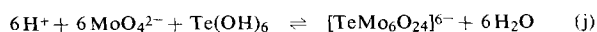


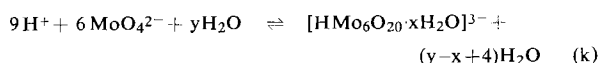
Abb. 9. Relative Gefrierpunktsdepression  $\Delta T$  des Glaubersalz-Eis-Eutektikums, hervorgerufen durch  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ , in Abhängigkeit vom Säuregrad  $x$  der Molybdatlösung.

Die Beständigkeit dieses Komplexes, der formal dem Säuregrad  $x \approx 1,00$  entspricht (Gleichung (j)), nimmt



oberhalb  $x = 1,33$  wieder zu. Diese Erscheinung kann durch die Annahme erklärt werden, daß die Konzentration der Liganden, die mit der Orthotellursäure reagieren, bei  $x = 1,33$  kleiner ist als in der saureren ( $x = 1,50$ ) und weniger sauren ( $x = 1,14$ ) Lösung (s.u.).

Diese Annahme wird gestützt durch Beobachtungen bei der Untersuchung der Komplexbildung der Polymolybdaten mit  $\text{Al}^{3+}$ . Bei der thermometrischen, konduktometrischen und potentiometrischen Titration von sauren Molybdatlösungen mit  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung beobachtet man in den Meßkurven nicht nur Richtungsänderungen, die den Abschluß einer Komplexbildung anzeigen, sondern es treten darüberhinaus Knick- und Wendepunkte auf, die eine andere Ursache haben müssen. Die Ergebnisse lassen sich deuten, wenn man annimmt, daß das  $\text{Al}^{3+}$  nur mit einem bestimmten Polyanion reagieren kann, das selbst formal dem Säuregrad  $x = 1,50$  entspricht. Ein solches Polyanion müßte eine halbe negative Ladung pro Mo-Atom haben, z.B.  $[\text{HMo}_2\text{O}_7 \cdot x\text{aq}]^{-}$ ,  $[\text{Mo}_4\text{O}_{13} \cdot x\text{aq}]^{2-}$ ,  $[\text{HMo}_6\text{O}_{20} \cdot x\text{aq}]^{3-}$ ,  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26} \cdot x\text{aq}]^{4-}$  (Gleichung (k)).



Die Auswertung der Meßergebnisse ergibt, daß der Aluminiumkomplex als  $[\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}]^{3-}$  zu formulieren ist.

Die Ergebnisse, die bei den Untersuchungen der Komplexbildung und der Hydrolyse des Molybdänsäureesters erhalten wurden, lassen sich in vernünftiger Weise erklären und mit vielen anderen Tatsachen verbinden, wenn man annimmt, daß beim Ansäuern einer Molybdatlösung nacheinander folgende Reaktionen ablaufen:

[\*] Es wäre eine Gefrierpunktsdepression von  $0,259 \cdot 10^{-2}^\circ\text{C}$  zu erwarten. Die Meßwerte der salzkryoskopischen Titration geben nur die relative Änderung der Teilchenzahl wieder. Für die Absolutbestimmung des Kondensationsgrades sind Meßreihen über einen größeren Konzentrationsbereich erforderlich.

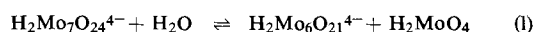
Die primär gebildeten  $\text{HMoO}_4^-$ -Ionen lagern sich rasch zu einem 6Mo-Atome enthaltenden ringförmigen Polyanion zusammen. Möglicherweise werden  $\text{HMoO}_4^-$ -Ionen über H-Brücken zusammengehalten, so daß das Teilchen als  $[\text{H}_6\text{Mo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  zu formulieren ist. Im Gegensatz zum Wolframatssystem, in dem ein 6W-Atome enthaltendes Polyanion recht beständig ist, stabilisiert sich das Hexamolybdat durch Aufnahme eines Partners mit geeignetem Ionenradius. In einer reinen Molybdatlösung bildet sich so das Heptamolybdat  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ . In Gegenwart von  $\text{H}_5\text{JO}_6$  oder  $\text{Te}(\text{OH})_6$  entstehen dagegen die Heterokomplexe  $[\text{JMo}_6\text{O}_{24}]^{5-}$  bzw.  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  oder  $[\text{H}_6\text{TeMo}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$ . Das  $[\text{H}_6\text{TeMo}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$  fassen wir als einen Komplex auf, in dem das  $\text{Te}^{6+}$ , ähnlich wie in einer Sandwichverbindung, von zwei  $\text{Mo}_6\text{O}_{24}$ -Ringen umgeben ist. Die größere Stabilität des  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  im Vergleich zu  $[\text{MoMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  (Heptamolybdat) ist wohl darauf zurückzuführen, daß das kleinere  $\text{Te}^{6+}$  noch besser in den Hexamolybdatring hineinpaßt als das  $\text{Mo}^{6+}$ .

Diese Vorstellung entspricht gut dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse des  $(\text{NH}_4)_6\text{TeMo}_6\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  von Evans<sup>[81]</sup>, wonach das  $\text{Te}^{6+}$  im Zentrum eines aus sechs  $\text{MoO}_6$ -Oktaedern aufgebauten Ringes sitzt, während sich im  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$  das siebente Mo-Atom außerhalb der Ringebene befindet, so daß dies Teilchen eine Art „Schüsselform“ besitzt (Abb. 2e). Die Schüsselform macht offenbar die Bildung des Komplexes  $[\text{HTeMo}_7\text{O}_{28}]^{7-}$  möglich. Durch den unsymmetrischen Bau des Heptamolybdats, das nach Aveston<sup>[26]</sup> wahrscheinlich in Lösung eine ähnliche Struktur besitzt wie im Kristall, ist das Bestreben zur Komplexbildung verständlich. Hier sei darauf verwiesen, daß viele Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{M}_4^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  und  $\text{M}_3^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ , die als rein salzartige Verbindungen aufgefaßt werden könnten, wahrscheinlich Komplexe sind. Dies wurde z.B. für  $(\text{NH}_4)_3\text{Ce}^{\text{III}}\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  wegen der Farbe – die Verbindung ist, auch in Lösung, orangegelb, obwohl  $\text{Ce}^{3+}$  farblos ist – bereits von Barbieri<sup>[82]</sup> angenommen.

Das Heptamolybdat ist, wie auch Sasaki<sup>[12,13]</sup> nach der Sillén'schen Methode feststellte, sicher über einen größeren Säuregradbereich stabil und existiert in Lösungen mit  $x > 1,14$  als protoniertes  $[\text{HMo}_7\text{O}_{24}]^{5-}$  oder  $[\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{4-}$ . Seine Komplexbildung mit Orthotellursäure (1:7-Komplex) ließ sich (sowohl durch die „koindizierten“ als auch durch salzkryoskopische Titrationen) noch in Lösungen mit  $x = 1,33$  nachweisen. Mit Sicherheit treten aber in Lösungen mit  $x = 1,33$  daneben bereits andere Teilchenarten auf, wie durch Ultrazentrifugenversuche<sup>[80]</sup> festgestellt werden konnte. Andererseits spricht die Existenz des durch Molybdänsäureesterhydrolyse dargestellten  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}$  für das Auftreten von  $[\text{H}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}]^{4-}$ .

Die Frage, ob ein definiertes Polymolybdat existiert, das dem Säuregrad  $x = 1,33$  entspricht, war lange Zeit umstritten, weil bei potentiometrischen und konduktometrischen Titrationen von Molybdatlösungen mit Säure keine Richtungsänderung der Meßkurven be-

merkt wurde (außer von R. H. Saxena und G. P. Saxena<sup>[83]</sup>). Bei genauen thermometrischen Titrationen kann man aber eine solche Richtungsänderung beobachten, die wir der Bildung des Anions  $[\text{H}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}]^{4-}$  zuschreiben, von dem sich möglicherweise die „Trimolybdate“ ableiten. Wir nehmen an, daß das Heptamolybdat durch die Protonierung an Stabilität verliert und etwa nach der Gleichung (1)



teilweise in diese – nunmehr anders strukturierten – Hexamolybdatationen übergeht. Die Komplexbildungsreaktionen in den Lösungen mit  $x < 1,50$ , besonders die Reaktion mit  $\text{Al}^{3+}$ , sind durchaus verständlich, wenn man annimmt, daß in diesen Lösungen durch Protonierung von  $[\text{H}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}]^{4-}$  das Anion  $[\text{H}_3\text{Mo}_6\text{O}_{21}]^{3-}$  entsteht. Auch diese Protonierung muß mit einer Strukturänderung verbunden sein, denn sonst wäre nicht zu verstehen, warum  $\text{Al}^{3+}$  nur mit  $[\text{H}_3\text{Mo}_6\text{O}_{21}]^{3-}$  ( $[\text{HMo}_6\text{O}_{20} \cdot \text{H}_2\text{O}]^{3-}$ ), nicht aber mit  $[\text{H}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}]^{4-}$  reagieren kann; die koindizierten Titrationen haben ja ergeben, daß der Komplexbildung mit  $\text{Al}^{3+}$  die Bildung eines Polymolybdats, das  $x = 1,50$  entspricht, vorausgeht (vgl. S. 733). Auch die Orthotellursäure reagiert nicht mit  $[\text{H}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}]^{4-}$ , wohl aber mit  $[\text{H}_6\text{Mo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  und  $[\text{H}_3\text{Mo}_6\text{O}_{21}]^{3-}$ . Das Beständigkeitsminimum des  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  bei  $x = 1,33$  findet hierin seine einfache Erklärung.

Neben hexameren Polymolybdatationen muß die Lösung mit  $x = 1,50$  auch bereits dodecamere Anionen enthalten, da die Komplexbildung mit Methylrot anders nicht zu verstehen ist. Noch offen bleibt die Frage, ob in dieser Lösung auch nennenswerte Mengen an Octamolybdatationen existieren. Viele Autoren nehmen an, daß das Octamolybdat  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$  der dominierende Bestandteil der Lösungen mit  $x = 1,50$  ist. Hauptargumente dafür sind die Tatsachen, daß das kristallisierte Ammoniummetamolybdat dieses Anion<sup>[52]</sup> enthält, und daß der mittlere Kondensationsgrad der Lösung  $\approx 8$  beträgt. Ein wirklich schlüssiger Beweis konnte aber noch nicht erbracht werden. Aufgrund unserer Vorstellungen über die Umwandlungen der Polymolybdatationen wäre ein Octamolybdat durchaus denkbar, denn ein protoniertes Heptamolybdat sollte ebenso mit einem  $\text{HMoO}_4^-$ -Ion unter Kondensation reagieren können wie mit einem Orthotellursäuremolekül. Durch Komplexbildung konnte ein Octamolybdat nicht nachgewiesen werden. Das ist aber wohl auch nicht zu erwarten, denn wenn es so aufgebaut ist, wie wir uns das  $[\text{HTeMo}_7\text{O}_{28}]^{7-}$  vorstellen – ein kompaktes, annähernd kugelförmiges Teilchen – dürfte es nicht zur Komplexbildung fähig sein. Wir können die Existenz des Octamolybdats daher weder bejahen noch verneinen.

Nähere Angaben über die Verhältnisse in stärker sauren Molybdatlösungen ( $x > 1,50$ ) sind heute noch nicht möglich.

### c) Komplexbildung mit Polywolframationen

Auch die Untersuchung der Komplexbildung von Polywolframationen in Lösung hat interessante Ergebnisse<sup>[84]</sup> geliefert. Die Parawolframationen A und B (die durch Ansäuern von  $\text{WO}_4^{2-}$ -Lösungen auf  $x = 1,167$  hergestellt werden können) bilden mit zwei- und dreiwertigen

[81] H. T. Evans jr., J. Amer. chem. Soc. 70, 1291 (1948).

[82] G. A. Barbieri, Atti Accad. Lincei (Roma) 17, 1, 540 (1908).

[83] R. H. Saxena u. G. P. Saxena, Z. physik. Chem. N.F. 29, 181 (1961).

[84] P. Scharner, Dissertation, Freie Universität Berlin 1965.

Kationen Komplexe mit dem Atomverhältnis  $M^{2+}$  oder  $M^{3+}:W = 1:6$ . Komplexe mit Kationen vom Ionenradius  $\approx 0,75 \text{ \AA}$  sind am stabilsten, während Polymolybdaten Kationen vom Radius  $\approx 0,5 \text{ \AA}$  bevorzugen. In Lösungen, die Parawolframat Z enthalten, bilden sich die gleichen Komplexe erst nach etwa 24 Stunden. Eine Komplexbildung mit Kationen ( $M^{2+}:W = 1:12$ ) beobachtet man ferner in Lösungen kristallisierter Metawolframate und sogar in Lösungen von freier Metawolframsäure. Die Stärke der Komplexbildung hängt von der Ladung und dem Ionenradius ab und ändert sich etwa in folgender Reihenfolge:  $La^{3+} > Yb^{3+} > Al^{3+} \approx Ba^{2+} > Cd^{2+} \approx Sr^{2+} > Ca^{2+} \approx Cu^{2+} \approx Zn^{2+} \approx Mn^{2+} \approx Co^{2+} \approx Ni^{2+} > Mg^{2+} > Be^{2+} \approx Cs^{+}$ .

Mit  $Rb^{+}$  und den leichteren Alkalimetallen ist keine Komplexbildung nachzuweisen. Phosphorsäure reagiert mit Metawolframat und Metawolframsäure nicht. Metawolframatlösungen, die durch Ansäuern von  $WO_4^{2-}$ -Lösungen auf  $x = 1,50$  hergestellt wurden, reagieren erst nach mehrstündigem Kochen oder nach langem Stehen (etwa 200 Tage) mit Kationen, also erst dann, wenn sich „echte Metawolframationen“ gebildet haben. Dagegen beobachtet man bei frisch angesäuerten Lösungen eine wenn auch schwache Reaktion mit Phosphorsäure. Dadurch wird erneut die in letzter Zeit mehrfach angezeifelte Beobachtung von G. Jander<sup>[41]</sup> bestätigt, daß sich beim Ansäuern auf  $x = 1,50$  nicht gleich das Pseudometawolframation, sondern erst ein anderes Ion, das Metawolframation A, bildet. Das Metawolframation A und das Pseudometawolframation unterscheiden sich offensichtlich von den Parawolframationen A und B nicht nur im Protonierungsgrad, sondern sie haben offensichtlich auch andere Strukturen; andernfalls wäre es unverständlich, daß sie nicht, wie diese, Komplexe mit Kationen bildeten.

Sehr lange gealterte Parawolframatlösungen (und zwar sowohl A als auch Z) zeigen die Komplexbildung des „echten“ Metawolframations. Dadurch wird erneut bestätigt, daß in Parawolframatlösungen allmählich eine „Dismutation“ in das saurere Metawolframation und in das basischere Monowolframation eintritt<sup>[85,86]</sup>. Diese beiden sind wohl die einzigen thermodynamisch stabilen Wolframationen.

## 9. Schlußbetrachtung

Sicher treten beim Versuch, aus der Zusammensetzung einer in Lösung nachgewiesenen Komplexverbindung zwischen Polyanionen und Kationen Aussagen über die Natur der in der Lösung vorhandenen Isopolyanionen

zu machen, ähnliche Schwierigkeiten auf wie beim Versuch, Rückschlüsse vom Kristall- auf den Lösungszustand zu ziehen. Ein solcher Komplex kann sich auf zwei Wegen bilden:

1. Der Komplexbildner reagiert mit Monomeren oder kleineren Isopolyanionen;
2. Der Komplexbildner reagiert mit dem fertigen Isopolyanion.

Nur im zweiten Falle sind Rückschlüsse vom Komplex auf das Isopolyanion zulässig.

Bei der Bildung von Heterokomplexen sind offensichtlich beide Reaktionen möglich. So zeigt die Tatsache, daß „echte“ Metawolframationen nicht mit Phosphorsäure reagieren, sehr deutlich, daß sich z.B. das Dodecawolframatphosphation, das ja sehr ähnlich wie das echte Metawolframation<sup>[54]</sup> gebaut ist, nur nach 1 bilden kann: es entsteht durch Ansäuern einer Lösung, die Monowolframat- und Phosphationen enthält. Die hier von uns beschriebenen Komplexverbindungen dagegen bilden sich offenbar nach 2, so daß eine direkte Beziehung zwischen diesen Komplexen und den Isopolyanionen besteht, die ursprünglich in der Lösung vorhanden waren. Dafür sprechen viele Gründe, von denen einige genannt seien:

Es wäre nicht zu verstehen, warum sich in Parawolframatlösungen gleicher Konzentration und gleichen pH-Wertes, aber unterschiedlichen Alters verschiedene Komplexe mit Kationen bildeten, wenn nicht die jeweils vorhandenen verschiedenartigen Polywolframationen, sondern irgendwelche Bruchstücke die Heterokomplexe aufbauten.

Echte Metawolframationen und Decavanadationen werden selbst in alkalischer Lösung nur langsam abgebaut. Da sich die Komplexbildung mit diesen Polyanionen momentan vollzieht, ist es kaum möglich, daß sie über Bruchstücke verläuft.

Die Reaktion zwischen Methylrot und Molybdat im Molverhältnis 1:12 wäre unverständlich, nähme man nicht die Existenz fertiger Dodecamolybdaten mit Hohlräumen an, in die das Methylrot hineinschlüpfen kann.

Wir haben hier versucht, anhand von Beispielen den heutigen Stand der Polysäureforschung zu skizzieren und einige Wege zu beschreiben, die auf diesem Arbeitsfeld ein Stück weiter geführt haben. Sicherlich wird es auch in Zukunft gelingen, durch Heranziehung möglichst zahlreicher und möglichst vielseitiger chemischer und physikalischer Verfahren sowie durch sinnvolle Kombination aller Einzelergebnisse neue Einblicke in die Chemie der Polysäuren zu gewinnen.

Eingegangen am 30. Juli 1965 [A 519]

[85] G. von Knorre, Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 2362 (1885).

[86] R. Kubens, Dissertation, Humboldt-Universität Berlin 1952.

[87] K. Lohoff, Dissertation, Freie Universität Berlin 1966.

[88] O. Glemser, W. Holznagel, W. Hölte u. E. Schwarzmann, Z. Naturforsch. 20b, 725 (1965).