

Die Komplexbildung zwischen Molybdationen und Perjodsäure VI

The Formation of Complexes between Molybdations and Periodic Acid VI

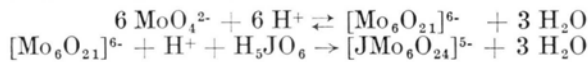
GÜNTHER WIESE

Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **29b**, 116 [1974]; eingegangen am 23. Juli 1973)

Molybdations, periodic acid

Titriert man Molybdatlösungen der Acidifikation $x < 1,167$ mit Perjodsäure, dann kommt es über eine Reihe von Zwischenstufen zur Bildung von $[\text{JMo}_6\text{O}_{24}]^{5-}$ * und anschließend zu einer Protonierung dieses Komplexes¹. In Lösungen der Acidifikation $x > 1,167$ genügt es schon, bis zum Atomverhältnis $\text{J}:\text{Mo} = 1:6$ mit H_5JO_6 zu titrieren und anschließend mit einer Säure (z. B. HClO_4) die Lösung weiter anzusäuern, um ebenfalls die Protonierungsstufen des Komplexes $[\text{JMo}_6\text{O}_{24}]^{5-}$ zu erhalten. In diesem Falle bildet sich nämlich der Komplex nicht über Zwischenstufen, sondern direkt aus der Isopolysäure² $[\text{Mo}_6\text{O}_{21}]^{6-}$:



Die Protonierung dieses Komplexes erfolgt – unter Umständen über einen (7:1)-Molybdato-perjodatkomplex³ – stufenweise unter schließlicher Bildung von $[\text{H}_6\text{JMo}_6\text{O}_{24}]^{1+}$. Das Auftreten eines solchen Komplexes ist außerordentlich interessant.

* Genauer müßte der Komplex als $[\text{JMo}_6\text{O}_{24} \cdot x \text{H}_2\text{O}]^{5-}$ formuliert werden, da er Strukturwasser enthalten kann. Der Strukturwassergehalt läßt sich aber durch Messungen in wäßriger Lösung nicht ermitteln, so daß im folgenden auf die Angabe $x \text{H}_2\text{O}$ verzichtet und die wasserärmste Form angegeben wird. Die bei der Protonierung des Grundkomplexes aufgenommenen H^+ werden dagegen zum besseren Verständnis aufgeführt.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. WIESE, D-1000 Berlin 33, Fabeckstraße 34/36.

stellt doch diese Verbindung eine Heteropolybase des Molybdäns dar. Um die Existenz dieser Verbindung zu sichern, wurde in einer 0,1 M Molybdatlösung der Acidifikation $x = 2,5$ mit einem Gehalt an H_5JO_6 im Molverhältnis $[\text{H}_5\text{JO}_6]:[\text{MoO}_4^{2-}] = 1:6$ eine elektrolytische Überführung durchgeführt (Abb. 1). Dabei ließ sich nach kurzer Zeit (in Abhängigkeit von der angelegten Spannung) sowohl im Anoden – als auch im Kathodenraum JO_4^- (nach Reduktion als Jodstärke) nachweisen. Da sowohl reines JO_4^- als auch JO_4^- in der normalen Heteropolysäure nur zur Anode wandern kann, war damit die Existenz einer Heteropolybase des Molybdäns eindeutig bewiesen. W. BEHR⁴ konnte auch präparativ aus stark sauren Molybdatlösungen eine Heteropolybase des Molybdäns isolieren, doch war hier das Atomverhältnis $\text{J}:\text{Mo} = 1:4$, so daß man sogar die Existenz von mehreren Heteropolybasen des Molybdäns im stark sauren Bereich annehmen muß.

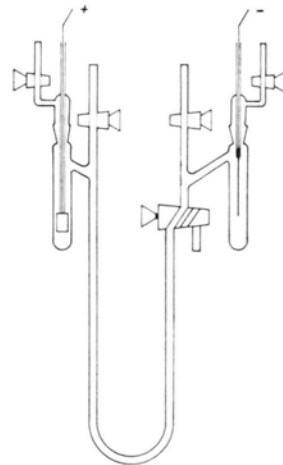


Abb. 1. Apparatur zur Durchführung einer elektrolytischen Überführung.

¹ K. F. JAHR, J. FUCHS, G. WIESE, Z. Naturforsch., **21b**, 11–22 [1966].

² G. WIESE, Z. Naturforsch. **27b**, 894–896 [1972].

³ G. WIESE u. D. BÖSE, Z. Naturforsch., im Druck.

⁴ W. BEHR, Diplomarbeit, Freie Univ. Berlin 1967.