

Joachim Fuchs, Karl Friedrich Jahr und Adolf Nebelung¹⁾

Zur Hydrolyse amphoterer Metallalkoxide, VIII ²⁾

Die Verseifung des Molybdän(VI)-säure-diäthylester-Ammoniak-Adduktes in Gegenwart von Anhydrobasen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 2. Dezember 1966)

Durch Hydrolyse des Molybdän(VI)-säure-diäthylester-Ammoniak-Adduktes in organischer Lösung in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat bzw. Ammoniak bzw. einem Gemisch von $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ werden kristallwasserfreie Polymolybdate folgender Zusammensetzung erhalten: Kaliummonomolybdat, K_2MoO_4 , Hexaammoniumheptamolybdat, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, und Tetraammonium-dihydrogenhexamolybdat, $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}$. Das Base/Säure-Verhältnis der Isopolysalze hängt im wesentlichen vom pK -Wert der Basen bzw. von der Basizität des Puffergemisches ab. Das $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -Gemisch verhält sich genau wie in wäßriger Lösung auch im organischen Medium wie ein Puffer.

Obwohl Polymolybdate bereits mit Hilfe verschiedenster physikalischer und chemischer Methoden eingehend untersucht worden sind, ist die Zusammensetzung der in Lösung vorliegenden Teilchen noch stark umstritten. Aus wäßrigen sauren Molybdatlösungen werden als kristallisierte Substanzen „Paramolybdate“, $3 \text{M}_2\text{O} \cdot 7 \text{MoO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, „Trimolybdate“, $\text{M}_2\text{O} \cdot 3 \text{MoO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, und „Metamolybdate“, $\text{M}_2\text{O} \cdot 4 \text{MoO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, erhalten (M = einwertiges Kation); alle diese Salze besitzen einen hohen Kristallwassergehalt. Röntgenstrukturuntersuchungen wurden bisher am Ammoniumparamolybdat und am Ammoniummetamolybdat durchgeführt. Das Paramolybdat enthält Heptamolybdat-Ionen, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, das Metamolybdat Octamolybdat-Ionen, $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$. Von den Polymolybdat-Ionen, die in wäßriger Lösung auftreten, gilt bisher nur das Heptamolybdat-Ion als gesichert. Sehr wahrscheinlich hat es in Lösung die gleiche Struktur wie im kristallisierten Ammoniumsalz³⁾. Das Heptamolybdat-Ion hat sein Beständigkeitsmaximum bei der „Acidifikation“ $x = 1.14$ ($8 \text{H}^+/7 \text{MoO}_4^{2-}$), und seine Bildung wird durch die nachstehende Gleichung beschrieben:



Wie physikalisch-chemische Untersuchungen zeigen, liegen in stärker sauren Lösungen neben protonierten Heptamolybdat-Ionen ($\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$, $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$) Teilchen vor, die zwei negative Ladungen pro 3 Mo-Atome bzw. eine negative Ladung pro 2 Mo-Atome tragen und somit bezüglich ihrer Acidifikation den Tri- bzw. Metamolybdaten entsprechen. Diskutiert werden für diese Teilchen die Formeln $\text{Mo}_6\text{O}_{20}^{4-}$ und $\text{H}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{4-}$ bzw. $\text{HMo}_6\text{O}_{20}^{3-}$,

1) A. Nebelung, Dissertat., Freie Univ. Berlin 1965.

2) VII. Mitteil.: J. Fuchs, K. F. Jahr, A. Eberhard und F. Preuss, Chem. Ber. 98, 3610 (1965).

3) J. Aveston, W. Anacker und J. S. Johnson, Inorg. Chemistry 3, 735 (1964).

$\text{H}_3\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{3-}$, $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, $\text{Mo}_{12}\text{O}_{39}^{6-}$, $\text{Mo}_4\text{O}_{13}^{2-}$ und $\text{HMo}_2\text{O}_7^{-}$ ⁴⁾. Unklarheiten bestehen also einmal über den Kondensationsgrad (6, 8, 12, 4, 2), zum anderen über das Sauerstoff-Molybdän-Verhältnis (bei $\text{H}_3\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{3-}$ und $\text{HMo}_2\text{O}_7^{-} = 3.5$, bei $\text{HMo}_6\text{O}_{20}^{3-} = 3.33$, bei $\text{Mo}_{12}\text{O}_{39}^{6-}$, $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ und $\text{Mo}_4\text{O}_{13}^{2-} = 3.25$).

Eine erst in neuerer Zeit entdeckte Möglichkeit, Auskunft über die Zusammensetzung polysaurer Salze zu erhalten, bietet die Alkoxidhydrolyse. Früheren Untersuchungen zufolge⁵⁾ führt die Hydrolyse von in organischen Lösungsmitteln gelösten Metallsäureestern durch geringe Wassermengen in Gegenwart von Basen zur Bildung von wohldefinierten Salzen. Da die auf diese Weise dargestellten Substanzen erfahrungsgemäß immer kristallwasserfrei sind, können sie zur Bestimmung des Konstitutionswassergehaltes bzw. des Metall/Sauerstoff-Verhältnisses der ihnen zugrunde liegenden Isopolysäuren dienen. Das Metall/Sauerstoff-Verhältnis der ausgefallten Salze läßt sich durch Messen des bei der Hydrolyse verbrauchten Wassers exakt bestimmen, wenn Ester und Base im Überschuß vorhanden sind und die Hydrolyse vollständig verläuft. Mit Hilfe des Metall-Sauerstoff-Verhältnisses und des Base/Säure-Verhältnisses lassen sich über die Zusammensetzung der entstandenen polysauren Salze Angaben machen.

Bei der Übertragung der an Vanadaten, Niobaten und Wolframaten gemachten Erfahrungen auf das Molybdätsystem taucht die Schwierigkeit auf, daß vom Mo^{VI} bisher kein reines, in organischen Solventien lösliches Alkoxid existiert. Bekannt ist nur das Molybdän(VI)-säure-diäthylester-Diammoniak-Addukt⁶⁾ (1). Bisher wurde die Darstellung polysaurer Salze mit unterschiedlichem Base/Säure-Verhältnis bei der Alkoxidhydrolyse dadurch ermöglicht, daß Basen verschiedenen pK -Wertes zur Salzbildung eingesetzt wurden. Je schwächer die verwendete Base, umso basenärmere Salze wurden im allgemeinen erhalten. Durch die ständige Anwesenheit von Ammoniak in der Molybdänsäureester-Lösung wird die Möglichkeit, die zur Salzbildung verwendete Base zu variieren, stark eingeschränkt.



Zwar war zu erwarten, daß bei Einsatz einer stärkeren Base als Ammoniak nur diese stärkere Base als Salzbildner wirkt, und somit Salze mit hohem Base/Säure-Verhältnis darstellbar sind.

Frühere Untersuchungen⁷⁾ hatten z. B. gezeigt, daß bei der Hydrolyse von Orthovanadinsäure-tert.-butylester in Gegenwart von Ammoniak und stark überschüssigem Pyridin reines Ammoniummetavanadat ausfällt, obwohl Pyridin bei Abwesenheit von Ammoniak durchaus selbst zur Salzbildung fähig ist.

Schwierigkeiten bereitete jedoch die Darstellung von Salzen mit niedrigerem Base/Säure-Verhältnis. Dieses Problem konnte jetzt gelöst werden, indem der Lösung des Molybdänsäureester-Ammoniak-Adduktes Ammoniumchlorid zugesetzt wurde. Das Ammoniak/Ammoniumchlorid-Gemisch wirkt bei der Alkoxidhydrolyse im organischen Lösungsmittel ebenso als Puffer wie in wäßriger Lösung. Die Alkoxidhydrolyse kann also nicht nur, wie bisher bekannt, durch die Gegenwart von Basen oder Salzen, sondern auch durch die Gegenwart eines Puffergemisches gelenkt werden, wodurch ihr Anwendungsbereich erweitert werden kann.

⁴⁾ Von den beiden letztgenannten Teilchen wird heute kaum noch angenommen, daß sie in nennenswerten Konzentrationen auftreten.

⁵⁾ K. F. Jahr und J. Fuchs, Chem. Ber. **96**, 2457 (1963); J. Fuchs und K. F. Jahr, ebenda **96**, 2460, (1963); J. Fuchs, K. F. Jahr und G. Heller, ebenda **96**, 2472 (1963).

⁶⁾ A. Nebelung und K. F. Jahr, Z. Naturforsch. **19b**, 654 (1964).

⁷⁾ J. Fuchs und K. F. Jahr, s. l. c.⁵⁾

Durch Molybdänsäureester-Hydrolyse erhielten wir bisher drei Salze mit unterschiedlichem Base/Säure-Verhältnis:

Kaliummonomolybdat	K_2MoO_4
Hexaammoniumheptamolybdat	$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$
Tetraammonium-dihydrogenhexamolybdat	$(NH_4)_4H_2Mo_6O_{21}$

K_2MoO_4 entsteht als farblose röntgenamorphe Fällung bei der Hydrolyse von **1** in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat. Die Analyse ergibt das Verhältnis $K_2O : MoO_3 = 1 : 1$. Die Summe der Oxide beträgt nach dem Trocknen 100%.

Bei der Hydrolyse von **1** in Gegenwart von Ammoniak entsteht wasserfreies Hexaammoniumheptamolybdat: gef. $(NH_4)_2O : MoO_3 = 2.99 : 7$. Der Wasserverbrauch bei der Hydrolyse wurde zu 9.99 Mol $H_2O/7$ Mo gefunden. Das Salz bildet sich also nach:



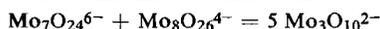
Bei allen Proben war die Summe aus basischem und saurem Oxid sehr konstant ($89.22 \pm 0.14\%$). Der Rest zu 100% entspricht 3 Moll. Äthanol. Es ist daher anzunehmen, daß das Äthanol nicht adsorptiv gebunden ist, sondern an die Stelle getreten ist, die bei den aus wäßriger Lösung gewonnenen Heptamolybdaten das stets vorhandene Kristallwasser einnimmt. Das Salz ist demnach als $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 3 C_2H_5OH$ zu formulieren. Die Darstellung eines kristallwasserfreien Ammoniumheptamolybdates dürfte hiermit erstmalig gelungen sein; denn thermische Entwässerungsversuche an aus wäßrigen Lösungen kristallisierten Salzen führten bisher zu keinem eindeutigen Ergebnis, da die Verbindung vor Abgabe der letzten Kristallwassermoleküle Ammoniak verlor und unter Reduktion des sechswertigen Molybdäns Sauerstoff abgab⁸⁾.

Ein Salz mit dem Base/Säure-Verhältnis eines „Trimolybdates“ (gef. $(NH_4)_2O : MoO_3 = 0.338$) wurde bei der Verseifung von **1** in Gegenwart von Ammoniumchlorid erhalten. Der Wasserverbrauch bei der Hydrolyse wurde zu 9.01 Mol $H_2O/6$ Mo bestimmt. Die einfachste Bildungsgleichung für das Salz ist demnach:



Aufgrund der Analysendaten ist nicht einfach auszuschließen, daß diese Bruttogleichung evtl. verdoppelt oder verdreifacht werden müßte, d. h., daß dem Salz möglicherweise ein dodecameres oder noch höher aggregiertes Polyanion zugrunde liegt. Nachdem aber aus dem Verhalten von Molybdatlösungen bei der Komplexbildung mit Orthotellursäure und mit Aluminium-Ionen^{9,10)} auf das Vorliegen von sechsfach aggregierten Molybdat-Ionen in wäßrigen Lösungen der entsprechenden Acidifikation ($x = 1.33$) geschlossen wurde, ist anzunehmen, daß die „Mindestformulierung“ den wahren Kondensationsgrad des Polyanions wiedergibt.

Die Existenz von $H_2Mo_6O_{21}^{4-}$ ist zweifellos überraschend. Lindquist¹¹⁾ folgert aus energetischen Betrachtungen, daß dem „Trimolybdat“ in wäßriger Lösung überhaupt kein eigenständiges Polyon entspricht. Er nimmt an, daß „Trimolybdate“ Hepta- und Octamolybdat-Ionen im Verhältnis 1 : 1 enthalten:



⁸⁾ A. Rosenheim, Z. anorg. allg. Chem. **96**, 141 (1916).

⁹⁾ K. F. Jahr und J. Fuchs, Angew. Chem. **78**, (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 689 (1966).

¹⁰⁾ G. Wiese, Dissertat., Freie Univ. Berlin 1964.

¹¹⁾ I. Lindquist, Acta chem. scand. **4**, 551 (1950); Ark. Kemi **2**, 325 und 349 (1950).

Die Bildung von $\text{H}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{4-}$ scheint auch den Erfahrungen, die bei den Untersuchungen anderer Isopolysäuresysteme (z. B. der Elemente Cr, W, Nb, Ta) gewonnen wurden, zu widersprechen, nachdem die Existenz des Heptamolybdates in einem weniger sauren Medium sichergestellt ist; denn das Sauerstoff/Zentralatom-Verhältnis kann mit wachsendem $[\text{H}^+]$ nicht zunehmen, wenn der energieliefernde Vorgang für die Bildung kondensierter Isopolyionen in der durch die Wasserstoff-Ionen verursachten Wasserabspaltung gesehen wird. Weiterhin beobachtete man an anderen Polysäuresystemen, daß der Kondensationsgrad eines Isopolyanions mit steigendem $[\text{H}^+]$ zunimmt. Ferner nimmt in der Regel die Koordinationszahl (KZ) des Zentralatoms eines zur Isopolysäurebildung befähigten Anions bei Erhöhung von $[\text{H}^+]$ zu, z. B. bei der Kondensation monomerer Wolframat-, Niobat- und Tantalat-Ionen (KZ 4 \rightarrow 6). Aus den Komplexbildungsreaktionen von Polymolybdat-Ionen mit Orthotellursäure bzw. Aluminium-Ionen ist zu schließen, daß $\text{H}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{4-}$ eine ringförmige Struktur besitzt^{9,10}. Ein ringförmiges Anion $\text{H}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{4-}$ kann aber nicht aus Oktaedern (KZ 6) allein aufgebaut werden. Hier muß vielmehr ein gemischter Aufbau aus Tetraedern und Oktaedern angenommen werden (KZ 4 und 6). Von den in stärker sauren Molybdatlösungen (Acidifikation ≥ 1.50) auftretenden Polymolybdat-Ionen konnte bisher nur das Octamolybdat-Ion, $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, röntgenstrukturanalytisch aufgeklärt werden. Es ist, wie *Lindquist* zeigen konnte, aus MoO_6 -Oktaedern aufgebaut.

Die Verhältnisse bei den Isopolymolybdaten unter Zugrundelegung der in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse und unter Einbeziehung von $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ zeigt die Tab.

Kondensationsgrad, Koordinationszahl und O/Mo-Verhältnis bei Isopolymolybdaten

Isopolyanion		Konden- sationsgrad	Koordinations- zahl	O/Mo
Orthomolybdat	MoO_4^{2-}	1	4	4.00
„Paramolybdat“	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	7	6	3.43
„Trimolybdat“	$\text{H}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{4-}$	6	4 u. 6	3.50
„Metamolybdat“	$\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$	8	6	3.25

Hierbei fällt sofort auf, daß alle bisher beobachteten Gesetzmäßigkeiten nur ihre Gültigkeit haben, wenn dem Heptamolybdat eine Sonderstellung eingeräumt wird.

Bei der Acidifikation 1.0 wird ein Polymerisationsgleichgewicht zwischen dem einfach protonierten Orthomolybdat-Ion, HMoO_4^- , und einem ringförmig aufgebauten Ion, $[(\text{HMoO}_4)_6]^{6-}$, angenommen. Für das Vorliegen eines solchen hexameren Teilchens sprechen der Ablauf bei Komplexbildungsreaktionen und neuere konduktometrische und salzkryoskopische Titrations^{12,10} von Molybdatlösungen mit Orthotellursäure, bei denen Tellur-Molybdän-Komplexe im Verhältnis $\text{Te} : \text{Mo} = 1 : 6$ und $1 : 12$ gefunden wurden⁹. Diese Komplexe dürften durch den Einbau der Tellursäure in den vom Anion $[(\text{HMoO}_4)_6]^{6-}$ gebildeten Ring bzw. durch Einlagerung der

¹²) K. Wegener, Dissertat., Freie Univ. Berlin 1964.

Tellursäure zwischen zwei solchen ringförmigen Hexamolybdat-Ionen zustande kommen; offensichtlich sind diese Komplexbildungsvorgänge mit einem Energiegewinn verbunden.

Es liegt nun nahe, hieraus den Schluß zu ziehen, daß die Bildung des Heptamolybdates auf dem gleichen Wege zustande kommt: durch die Erhöhung des Säuregrades der Lösung wird das primär entstandene ringförmige hexamere Teilchen unbeständig und stabilisiert sich durch Einlagerung eines HMoO_4^- -Ions. Diese Annahme wird durch die Tatsache gestützt, daß das Heptamolybdat-Ion nach Röntgenstrukturbestimmungen von Lindquist¹³⁾ im Kristall eine dem 6-Molybdat-1-tellurat-Ion sehr ähnliche Struktur hat. Dieser Deutung zufolge handelt es sich bei dem Heptamolybdat-Ion um eine durch Komplexbildung stabilisierte Verbindung von Heteropolysäurecharakter und somit um einen Sonderfall.

Selbstverständlich können diese Schlußfolgerungen noch nicht als völlig gesichert gelten, solange die Struktur von $\text{H}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{4-}$ nicht genau bekannt ist.

Beschreibung der Versuche

Reaktionslösung (R): Für alle im folgenden beschriebenen Hydrolysevorgänge wurde eine absol. äthanolische Lösung des Molybdän(VI)-säure-diäthylester-Diammoniak-Addukts (1)⁶⁾ verwendet, die ca. 0.7 molar an Mo war, und der das doppelte Volumen an trockenem Äther zugesetzt wurde, da alle im Verlauf dieser Versuchsreihe dargestellten Molybdate in reinem Äthanol löslich sind.

Fällungslösung (F): Da zum Messen des bei der Hydrolyse verbrauchten Wassers in einem Medium gearbeitet werden muß, das die Reaktion Alkoxid + Base + Wasser \rightarrow Salz + Alkohol quantitativ zu Gunsten der Reaktionspartner der rechten Seite verlaufen läßt, wurde als Fällungslösung wasserhaltiger Äther (ca. 0.3-proz.) verwendet.

Für die Durchführung der Hydrolyseversuche, die unter absolutem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit verlaufen müssen, wurde die schon zur Untersuchung der Hydrolyse von Vanadin(V)-säure-tert.-butylester in Gegenwart von Basen verwendete und ausführlich beschriebene Apparatur benutzt^{7,14)}. Alle aufgeführten Versuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Bei Zugabe von F zu R bildete sich jeweils momentan ein Niederschlag, der sofort abfiltriert werden konnte. Die im trockenen Stickstoffstrom getrocknete Substanz wird dann analysiert. Die Reaktionen wurden in dem als Reaktionsgefäß bezeichneten Teil der verwendeten Apparatur^{7,14)} durchgeführt.

Kaliumorthomolybdat, K_2MoO_4 : Als Anhydrobase wurde hier Kalium-tert.-butylat verwendet, da die Kaliumalkoholate primärer Alkohole sich aufgrund von Kondensationsreaktionen schnell verfärben und die ausgefällten Salze die Farbe annehmen. Durch Zugabe von 2ccm einer 3-proz. äthanolischen Lösung von Kalium-tert.-butylat¹⁵⁾ und 6ccm F zu 20ccm R wurde bei 7 Versuchsansätzen die gleiche farblose, röntgenamorphe Verbindung erhalten. Die gemittelten Analysenwerte ergeben:

K_2MoO_4 (238.1)	Ber. MoO_3 60.45	K_2O 39.55	$\text{K}_2\text{O}/\text{MoO}_3$ 1.000
	Gef. MoO_3 60.25 \pm 0.58	K_2O 39.43 \pm 0.20	$\text{K}_2\text{O}/\text{MoO}_3$ 0.998 \pm 0.011

¹³⁾ I. Lindquist, Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis Ser. IV, Vo. 15, Nr. 1 (1950).

¹⁴⁾ J. Fuchs und K. F. Jahr, Z. analyt. Chem. 176, 269 (1960).

¹⁵⁾ Beim Lösen entsteht Kaliumäthylat und tert.-Butylalkohol.

Hexaammonium-heptamolybdat-triäthanol, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: Durch Zugabe von 5 bzw. 10 ccm F zu 10 bzw. 20 ccm mit NH_3 gesättigtem R bildet sich eine farblose, röntgenamorphe Verbindung. Da bei der Variation der eingesetzten Wassermengen keine unterschiedlichen Ergebnisse erhalten wurden, muß ein einheitliches Produkt ausgefällt worden sein. Die aus 10 Versuchsansätzen gemittelten Analysenwerte lauten:

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1302.1)	Ber. $(\text{NH}_4)_2\text{O}/\text{MoO}_3$ 0.4290
	Gef. $(\text{NH}_4)_2\text{O}/\text{MoO}_3$ 0.4276 ± 0.0045
	Ber. Mol $\text{H}_2\text{O}/\text{g-Atom Mo}$ 1.4286 $(\text{NH}_4)_2\text{O} + \text{MoO}_3$ 89.39
	Gef. Mol $\text{H}_2\text{O}/\text{g-Atom Mo}$ 1.4280 $(\text{NH}_4)_2\text{O} + \text{MoO}_3$ 89.22 ± 0.14

Tetraammonium-dihydrogenhexamolybdat, $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}$: Durch Zugabe von 2 ccm einer mit NH_4Cl gesättigten absol. äthanolischen Lösung und 5 bzw. 6 ccm F zu 10 bzw. 15 ccm R wurde eine farblose, röntgenamorphe Substanz erhalten. Da die in Gegenwart dieses $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -Gemisches dargestellte Verbindung ebenfalls eine merkliche Löslichkeit in Äthanol besitzt, mußte auch hier zur Bestimmung des Wasserverbrauches Äther zugesetzt werden, was zur Folge hatte, daß mit dem Salz gleichzeitig NH_4Cl ausgefällt wurde. Zur Ermittlung des Ammoniumgehaltes des isolierten Molybdates wurde der Chloridgehalt in den Filtraten der Molybdän- und Ammoniumfällung (vgl. Analysenverfahren) mit $n/10 \text{AgNO}_3$ potentiometrisch bestimmt und der zu der gefundenen Chloridmenge gehörende Ammoniumwert von der gravimetrisch ermittelten Gesamtmenge abgezogen. Um unter weitgehend analogen Bedingungen ein Produkt zu erhalten, das von vornherein kein NH_4Cl enthält, wurde in einem anderen Fall eine äthanolische anstelle einer ätherischen Fällungslösung verwendet; die Hydrolyseprodukte wurden mit absol. Äthanol bis zur Chloridfreiheit gewaschen. Selbstverständlich ließen die so erhaltenen Analysenwerte infolge einer teilweisen Auflösung des Polymolybdates keine Rückschlüsse auf den Wasserverbrauch zu. Nach beiden Methoden wurden übereinstimmende Base/Säure-Verhältnisse erhalten.

Wurden zu dem Reaktionsgemisch einige ccm einer ätherischen HCl -Lösung zugesetzt, so führte die Hydrolyse ebenfalls zu $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}$:

$(\text{NH}_4)_4\text{H}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}$ (985.9)	Ber. $(\text{NH}_4)_2\text{O}/\text{MoO}_3$ 0.333	Mol $\text{H}_2\text{O}/\text{g-Atom Mo}$ 1.500
	Gef. $(\text{NH}_4)_2\text{O}/\text{MoO}_3$ 0.337 ± 0.002	Mol $\text{H}_2\text{O}/\text{g-Atom Mo}$ 1.510 ± 0.002

Analysenverfahren

Molybdän: Gravimetrisch als $\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_6\text{NO})_2$ nach der Vorschrift von *Balanescu*¹⁶⁾.

Ammonium: Gravimetrisch mit Kalignost nach der Methode von *Raff* und *Brotz*¹⁷⁾.

¹⁶⁾ G. Balanescu, Ann. Chim. analyt. Chim. appl. (2) 12, 259 (1930).

¹⁷⁾ P. Raff und W. Brotz, Z. analyt. Chem. 133, 241 (1951).