

EXTRAKTION UND SPEKTROPHOTOMETRISCHE
MOLYBDÄNBESTIMMUNG IM DREIKOMPONENTENKOMPLEX
MIT BRENZCATECHIN UND ALKYLTRIPHENYLPHOSPHONIUMKATION

B.GREBEŇOVÁ* und M.VRCHLABSKÝ

*Institut für analytische Chemie,
Purkyně-Universität, Brno*

Prof. Dr A. Okáč, korrespondierendem Mitglied der Tschechoslovakischen Akademie der Wissenschaften, zum 70. Geburtstag gewidmet.

Eingegangen am 31.August 1971

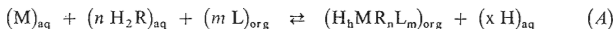
Der Dreikomponentenkomplex des Mo(VI) mit Brenzcatechin und Alkyltriphenylphosphoniumkation wird aus wäßrigen Lösungen mit 7N-H₂SO₄ bis zum pH-Wert 2 in chlorierte Kohlenwasserstoffe extrahiert. Seine grüne Färbung mit den Absorptionsmaxima bei 620 und 410 nm, welche die selektive extraktions-photometrische Bestimmung des Molybdäns neben anderen Elementen ermöglicht, ist als Ergebnis von Elektronenverschiebungen bei der Assoziation des Oniumkations mit dem Anionenkomplex des Molybdän (VI)-Brenzcatechinats anzusehen. Die vorausgesetzte Assoziatzusammensetzung $\{L^+, HMoO_2R_2^-\}$ wurde aus den photometrischen Analysen der Extrakte abgeleitet.

Molybdän(VI) bildet in schwachsauren wäßrigen Lösungen mit Brenzcatechin Anionenkomplexe im Verhältnis Mo : R = 1 : 1 mit dem Absorptionsmaximum bei 360 nm und im Verhältnis 1 : 2 in neutralen Lösungen mit dem Maximum¹ bei 400 nm. In sauren Lösungen nehmen die Komplexanionen ein Proton an², in Gegenwart von Kationen bilden sie Salze, aus denen $Me_2^1MoO_3R$ und $Me_2^1MoO_2R_2$ isoliert wurden^{3,4}. Von Busev und Rudzit^{5,6} wurde die Bildung der Assoziat der Anionen dieser Salze mit organischen Basen und deren Extrakten in organischen Lösungsmitteln beschrieben. Von Bock und Strecker⁷ wurde die Extraktionsfähigkeit des Molybdäns in Komplexen mit Brenzcatechin in Gegenwart von Tetraphenylarsoniumchlorid, Diphenylguanidin oder Pyridin untersucht. Wie wir in unserer früheren Mitteilung⁸ zeigten, kann die Extraktion der Brenzcatechinatkomplexe des Mo(VI) in Gegenwart von Alkylphenylphosphoniumsalzen zur selektiven extraktions-photometrischen Molybdänbestimmung neben Wolfram, Niob, Eisen, Vanadin und Uranyl herangezogen werden. Eine ausführliche Untersuchung dieses Systems wird in der vorliegenden Arbeit durchgeführt.

* Jetzige Adresse: Institut für makromolekulare Chemie, Brno.

THEORETISCHER TEIL

Die in dieser Arbeit verwendeten graphischen Transformationen wurden unter folgenden Voraussetzungen abgeleitet: Die Reaktion im Zweiphasensystem Chloroform-Wasser wird bei der Extraktion des Dreikomponentenkomplexes Mo(VI)-Brenzcatechin-Oniumkation unter der Voraussetzung, daß sich ein einkerniger Dreikomponentenkomplex bildet, von der Gleichung



erfaßt, wobei die Ladungen der Ionenverbindungen der Vereinfachung halber ausgelassen wurden und wo H_2R Brenzcatechin und L das Oniumkation bezeichnen. Molybdän, das in der wäßrigen Phase nicht in den Komplex gebunden ist, kann beim $pH > 6$ als einkerniges Anion MoO_4^{2-} , beim $pH < 3$ in Form des H_2MoO_4 und auch mehrkerniger Anionen gebunden sein⁹. In den Komplex kann sich Mo(VI) einerseits mit Brenzcatechin im Verhältnis 1 : 1 und 1 : 2, andererseits mit dem Phosphoniumkation unter Bildung eines Salzes im Verhältnis $Mo : L = 1,4 : 1$ binden¹⁰. Die Brenzcatechinkomplexe des Mo(VI) sind überwiegend einkernig, das Salz mit Phosphonium von der Zusammensetzung M_7L_5 ist mehrkernig, es entsteht jedoch bei größeren Molybdänkonzentrationen.

In der organischen Phase kann Molybdän überwiegend in Form des Dreikomponentenkomplexes $H_h MR_n L_m$ und bei besonders niedriger Brenzcatechinkonzentration zum Teil in Form von ML zugegen sein. Die Komplexe MR und MR_2 werden nicht extrahiert. Ist V das Volumen der wäßrigen Phase, V_{org} das Volumen der organischen Phase und c_M , c_R , c_L die Molybdän-, Brenzcatechin- und Oniumsalzgesamtkonzentration in der wäßrigen Phase vor der Extraktion, kann geschrieben werden:

$$V \cdot c_M = V([M] + x[M_x] + [MR^+] + [MR_2] + 7[M_7L_5]) + V_{org}([H_h MR_n L_m]_{org} + 7[M_7L_5]_{org}), \quad (I)$$

wo $[M]$ und $[M_x]$ die Konzentrationen der einkernigen und x -kernigen Komplexe der nicht gebundenen Mo(VI)-Verbindungen bezeichnen.

Bei niedriger Mo(VI)-Konzentration in der wäßrigen Phase (größenordnungsmäßig $10^{-4}M$) ist die Bildung mehrkerniger Anionen vernachlässigbar gering¹¹, so daß $[M_x] \rightarrow 0$. Nach der Extraktion ist die wäßrige Phase farblos, so daß die Konzentration der Komplexe $[MR]$ ($\epsilon = 1,9 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ bei $\lambda_{max} 360 \text{ nm}$) und $[MR_2]$ ($\epsilon = 4,3 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ bei $\lambda_{max} = 400$) (siehe^{1,2}) vernachlässigbar niedrig ist und $[MR]$ als auch $[MR_2] \rightarrow 0$. Bei genügend großem Überschuß an Brenzcatechin ist $[M_7L_5] \rightarrow 0$. Damit kann der Ausdruck (I) vereinfacht

$$V \cdot c_M = V[M] + V_{org}[H_h MR_n L_m]_{org} \quad (2)$$

und als

$$[M] = c_M - [H_hMR_nL_m] \cdot V_{\text{org}}/V \quad (3)$$

ausgedrückt werden. Brenzcatechin ist in der wäßrigen und organischen Phase in nichtdissoziierter Form H_2R beim $\text{pH} < 2$ oder in den Komplex gebunden zugegen

$$Vc_R = V[H_2R] + V_{\text{org}}[H_2R]_{\text{org}} + nV_{\text{org}}[H_hMR_nL_m]_{\text{org}} \quad (4)$$

Bei Brenzcatechinüberschuß ist

$$nV_{\text{org}}[H_hMR_nL_m]_{\text{org}} \ll V[H_2R] + V_{\text{org}}[H_2R]_{\text{org}},$$

dann ist

$$Vc_R \approx V[H_2R] + V_{\text{org}}[H_2R]_{\text{org}}, \quad (5)$$

$$Vc_R \approx [H_2R] \cdot (V + V_{\text{org}}K_{D(H_2R)}), \quad (6)$$

wo $K_{D(H_2R)} = [H_2R]_{\text{org}}/[H_2R]$ und nach Umformung

$$[H_2R] = c_R(K_{D(H_2R)} + V) V/V_{\text{org}} = c_{R,\text{konst}} = c_R k_R \quad (7)$$

Das Oniumkation ist in der wäßrigen Phase als freies Ion zugegen, da das quartäre Oniumsalz vollkommen dissoziiert ist. In der organischen Phase befindet es sich in Form des elektroneutralen Assoziats entweder mit dem Komplexanion des Molybdänbrenzcatechins oder mit weiteren Anionen. Die Assoziation mit dem oligomeren Molybdatanion ist vernachlässigbar, da bei den verwendeten Bedingungen $[M_x] \rightarrow 0$.

$$V \cdot c_L = V[L] + V_{\text{org}}[L]_{\text{org}} + m \cdot V_{\text{org}}[H_hMR_nL_m]_{\text{org}}; \quad (8)$$

für $m \cdot V_{\text{org}}[H_hMR_nL_m]_{\text{org}} \ll V[L] + V_{\text{org}}[L]_{\text{org}}$ kann geschrieben werden:

$$V \cdot c_L \approx V[L] + V_{\text{org}} \cdot [L]_{\text{org}} = ([L]) (V_{\text{org}} \cdot K_{D(L)} + V), \quad (9)$$

wo $K_{D(L)} = [L]_{\text{org}}/[L]$ und

$$[L] = c_L \cdot V/(V_{\text{org}}K_{D(L)} + V) = c_L \cdot k_L \quad (10)$$

Wird mit Hilfe der Ausdrücke (3), (7) und (10), die für die Anfangskonzentration der Komponenten in der wäßrigen Phase vor der Extraktion abgeleitet wurden, die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion A ausgedrückt, erhält man die Beziehung

$$K_{\text{ex}} = \frac{[H_hMR_nL_m]_{\text{org}} [H]^x}{(c_M - V_{\text{org}}[H_hMR_nL_m]_{\text{org}}/V) \cdot c_R^n \cdot c_L^m \cdot k_R^n \cdot k_L^m} \quad (11)$$

Falls es sich bei dem in Betracht gezogenen System beim Komplex $H_hMR_nL_m$ um eine einzige Farbkomponente handelt und seine fast quantitative Extraktion ($K_D > 100$) erfolgt⁸, kann für eine 1 cm dicke Küvette geschrieben werden:

$$[H_hMR_nL_m]_{org} = A/\varepsilon \quad \text{und} \quad [M] = (A - A_0)/\varepsilon \quad (12), (13)$$

wo A die Absorbanz der organischen Phase und ε den Molabsorptionskoeffizienten des Komplexes $H_hMR_nL_m$ bezeichnet; $A_0 = c_M \cdot \varepsilon$ ist die Absorbanz, die erreicht würde, wenn das gesamte Metall im Farbkomplex $H_hMR_nL_m$ gebunden wäre. Durch Einsetzen der Ausdrücke (12) und (13) in die Beziehung (11) und unter der Voraussetzung daß $V_{org} = V$, erhält man

$$K_{ex} = (A \cdot [H]^x) / ((A_0 - A) \cdot c_R^n \cdot c_L^m \cdot k_R^n \cdot k_L^m) \quad (14)$$

Durch Umformung¹² der Beziehung (14) erhält man die Grundbeziehung der graphischen Transformation

$$A = (A_0 - A) \cdot [H]^x / c_R^n \cdot c_L^m \cdot k_R^n \cdot k_L^m \cdot K_{ex} \quad (15)$$

$$A = f(A[H]^x / c_R^n \cdot c_L^m) \quad (16)$$

Die Abhängigkeit (16) ist nur für die tatsächlichen Werte n , x und m linear und gestattet die Bestimmung dieser Parameter durch Auswertung der Abhängigkeiten (17)–(20):

$$A = f(A/c_R^n) \quad \text{bei konstantem } [H] \text{ und } c_L, \quad (17)$$

$$A = f(A/c_L^m) \quad \text{bei konstantem } [H] \text{ und } c_R, \quad (18)$$

$$A = f(A \cdot [H]^x) \quad \text{bei konstantem } c_R \text{ und } c_L. \quad (19)$$

Durch Logarithmieren des Ausdruckes (14) erhält man die Beziehung für die logarithmische Analyse

$$\log (A/(A - A_0)) = n \cdot \log c_R + m \cdot \log c_L + x \text{ pH} + \log K_{ex} + \text{konst}, \quad (20)$$

die auch bei der Auswertung der Überschußkurven für Brenzcatechin Geltung hatte

$$\log [A/(A - A_0)] = f(\log c_R) \quad \text{für konstantes } c_L \text{ und pH.} \quad (21)$$

EXPERIMENTELLER TEIL

Verwendete Chemikalien und Apparate

Die Molybdatlösungen wurden durch Lösen von $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (p. a. Lachema, Brno) in Wasser hergestellt. Ihre Konzentration wurde mittels 8-Hydroxychinolin gravimetrisch bestimmt. Die mit dem Isotop ^{99}Mo markierte Molybdatlösung wurde durch Lösen des radioaktiven $^{99}\text{MoO}_3$ in 2M-NaOH und Neutralisieren der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure hergestellt. Die spezifische Aktivität der Vorratslösung betrug 1,5–25 $\mu\text{Ci/ml}$, Halbwertszeit des Zerfalls von ^{99}Mo beläuft sich auf 2,8 Tage.

Die Lösung von Propyltriphenylphosphoniumbromid (I) und n-Butyltriphenylphosphoniumbromid (II) wurden aus Präparaten der Firma Lachema, Brno, die durch Rekrystallisieren aus Alkohol in Gegenwart von Äthyläther nachgereinigt wurden, hergestellt. Die Reinheit der Präparate wurde wie in Arbeit⁸ kontrolliert. Der chemisch reine Brenzcatechin wurde durch Destillation im Stickstoffstrom gereinigt.

Die spektrophotometrischen Messungen wurden an den Apparaten „Spektronom 201“ (MOM, Ungarn) und „Unicam SP 700“ (England) durchgeführt. Der pH-Wert wurde mittels Glaselektrode gegen eine gesättigte Kalomelektrode mit Hilfe des pH-Meters PHM 25-SE (Radiometer, Kopenhagen) gemessen. Zur Einstellung des pH-Meters kam ein Phosphatpuffer mit einem pH-Wert von 6,50 zur Anwendung. Die Radioaktivität wurde mit Hilfe des GM-Rohrs VAZ 300 mit Hilfszähler, Meßplatz (Vakutronik, Dresden) gemessen.

Extraktion

Der Extraktionsverlauf wurde einerseits mittels spektrophotometrischer Messung der Absorbanz in der organischen Phase, andererseits mit Hilfe radiometrischer Messungen der Verteilung des Molybdäns zwischen der organischen und wäßrigen Phase mittels des Isotops ^{99}Mo untersucht. Die Zusammensetzung der extrahierten Verbindungen wurde aus den photometrischen Messungen mit Hilfe der Methode der kontinuierlichen Variationen in äquimolaren Lösungen und durch graphische Transformationen der Überschußkurven ermittelt.

Die wäßrigen Molybdat- und Brenzcatechinlösungen wurden gemischt und mittels verdünntem H_2SO_4 , bzw. NaOH auf den entsprechenden pH-Wert eingestellt, worauf 5 ml, bzw. 10 ml dieser Lösung 10 Minuten mit dem gleichen Volumen der Lösung von I und II in Chloroform aufgenommen wurden. Die Absorbanz des Extraktes wurde im Bereich der Wellenlängen 320–700 nm, die Radioaktivität bei den Abdampfrückständen von 2 ml organischer oder wäßriger Phase auf Targeten aus Filtrierpapier (\varnothing 2 cm) gemessen.

Der Extraktionsverlauf wurde im Konzentrationsbereich $2 \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-4}\text{M}$ Molybdän und $1 \cdot 10^{-2}$ – $2 \cdot 10^{-1}\text{N}$ Brenzcatechin in wäßrigen Phasen und bei $1 \cdot 10^{-3}$ – $2 \cdot 10^{-5}\text{M}$ Phosphoniumsalzlösungen in der Chloroformphase bei Aziditäten von 2–8N- H_2SO_4 und einem pH-Wert von 0–8 untersucht. Wie mit Hilfe des Isotops ^{99}Mo vorher festgestellt wurde, stellen sich die Verteilungsgleichgewichte im Verlauf von 5 Minuten ein.

ERGEBNISSE

Abhängigkeit der Extraktion vom pH-Wert

Die wäßrigen Molybdat- und Brenzcatechinlösungen ($c_R = 0,4\text{M}$, $c_R/c_{\text{Mo}} = 4000$) färben sich im pH-Bereich von 0–8 gelb. Beim Anwachsen des pH-Wertes verschiebt sich das Absorptionsmaximum dieser Lösungen von 360 nm (beim pH 1,3) nach 400 nm, (beim pH > 5,6) (Abb. 1, Kurve 3 und 6). Bei der Extraktion in Gegenwart von quartärem Salz ($c_L/c_{\text{Mo}} > 5$) in Chloroform

verschiebt sich der Bildungsbereich der Farbkomplexe nach den höheren Aziditäten hin (Abb. 2a). Aus dem Medium von $7N\text{-H}_2\text{SO}_4$ bis nach dem pH-Wert 2 färbt sich die Chloroformschicht sofort bei der Extraktion grün. Im Verlauf einer zehninminütigen Extraktion erreicht die Färbung mit dem Maximum 410 nm und 620 nm (Abb. 1, Kurve 9) den Maximalwert, der sich mit der Zeit nicht wesentlich ändert. Extrakte aus dem Medium mit dem pH-Wert 2–4 sind gleichfalls grün gefärbt. Nach Abb. 3 ist jedoch der Anteil der im Bereich von 620 nm absorbierenden blauen Komponente an der Färbung des Extraktes anfangs gering und erst mit der Zeit wächst er, bis er die gleiche Absorbanz wie beim $\text{pH} < 2$ erreicht. Bei der gelben Komponente erfolgt mit der Zeit nur geringe Intensitätsänderung und nur eine kleine Verschiebung des Absorptionsmaximums im Bereich von 390 nm bis 420 nm. Beim $\text{pH} > 4$ sind die Extrakte sofort nach dem Schütteln gelb gefärbt ($\lambda_{\text{max}} = 395 \text{ nm}$), die Absorption im Bereich von 620 nm ist sehr gering. Mit der Zeit geht die Gelbfärbung durch den Einfluß der hypochromen Änderung des Maximums bei 620 nm und der hypso- und hypochromen Änderung des Maximums der gelben Komponente langsam

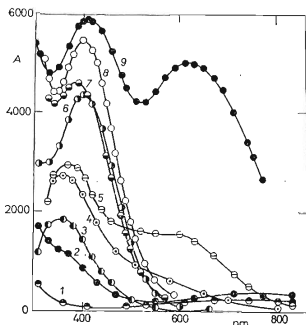


ABB. 1

Lichtabsorptionskurven der Molybdänkomplexe

1 Wäßrige Molybdänblaulösungen, $c_{\text{MO}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, 2 in Gegenwart von Brenzcatechin, $c_{\text{R}} 0,1 \text{ M}$; wäßrige Mo(VI)-Brenzcatechinlösungen: $c_{\text{R}} 0,4 \text{ M}$, $c_{\text{MO}} 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, 3 pH 2,5, 6 pH 6; Extrakte des Dreikomponentenkomplexes Mo(VI)-Brenzcatechin-Phosphoniumkation: $c_{\text{MO}} = 1,25$ bis $5,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $c_{\text{R}} 0,2 \text{ M}$, $c_{\text{L}} = 1,25-5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; Kurve 4 in CHCl_3 + Methylisobutylketon (1 : 1), pH 0,4; 5 in CHCl_3 , pH 1,2 nach Methanolzugabe (1 : 1), 7 in CHCl_3 + Methylisobutylketon 1 : 1, pH 5,9 (Urotropinpuffer), 8 in CHCl_3 , pH 5,7 (Urotropinpuffer), 9 in CHCl_3 pH 1,2.

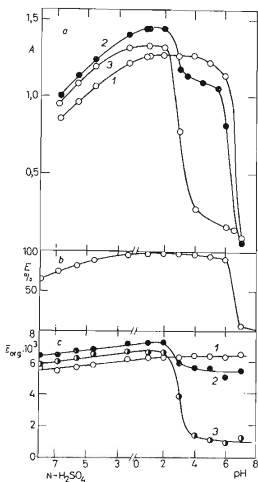


ABB. 2

Abhängigkeit der Absorbanz der Extraktionsausbeute und des Absorptionskoeffizienten vom pH-Wert

$c_{\text{MO}} 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $c_{\text{R}} 4 \cdot 10^{-1} \text{ M}$, $c_{\text{L}} 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$;
a $A = f(\text{pH})$, Kurve 1 380 nm, 2 640 nm, 3 420 nm; b $E = f(\text{pH})$; c $\epsilon_{\text{org}} = f(\text{pH})$;
Kurve 1 380 nm, 2 420 nm, 3 640 nm.

in Grün über (Abb. 4). Dieser Extraktionsverlauf wurde bis zum pH-Wert 7 beobachtet, wo mit wachsendem pH-Wert die Geschwindigkeit der Farbänderung des gelben Extraktes in Grün sinkt. Auf den Absorptionskurven der Extrakte aus neutralem Medium zeigt sich eine große Absorbanz bei $\lambda < 350$ nm; sie wird offensichtlich durch Produkte der Luftoxydation eines Polyphenols verursacht, welche die Absorptionsmaxima der Molybdänkomplexe überdeckt und deren Beobachtung in diesem Bereich unmöglich macht.

Wie mit Hilfe des radioaktiven Isotops ^{99}Mo festgestellt wurde, erfolgt die maximale (98%) Molybdänextraktion bei pH-Werten von 0–6 (Abb. 2b), also nicht nur im pH-Bereich, in dem sofort nach Extraktion die Maximalintensität der Grünfärbung erreicht wird, sondern auch im Bereich, in dem sich die Grünfärbung in der organischen Phase sukzessive aus dem ursprünglich gelben Extrakt durch Einfluß des Absorptionsanwachsens im langwelligen Spektralbereich bildet. Aus den Absorbanzwerten der organischen Phase sofort nach der Extraktion und der Menge des extrahierten Molybdäns wurden nach Beziehung $\epsilon = A/(c_{\text{Mo}})_{\text{org}}$ die Absorptionskoeffizienten für die Wellenlängen im Bereich der Absorptionsmaxima der gelben (380 und 420 nm) und der

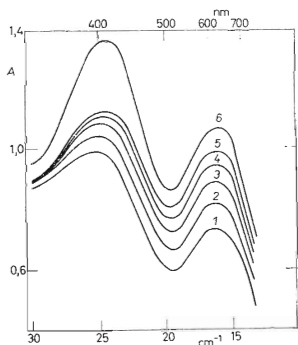


ABB. 3

Die beim Gemisch von Mo(VI)-Brenzcatechin-Propyltriphenylphosphoniumbromid beobachteten Änderungen der Absorptionskurven der Chloroformextrakte mit der Zeit

c_R $4 \cdot 10^{-1} \text{M}$, c_{Mo} $2,0 \cdot 10^{-4} \text{M}$, c_L = $2,5 \cdot 10^{-2} \text{M}$, extrahiert beim pH 2,5. Kurve 1 30 min, 2 45 min, 3 80 min, 4 120 min, 5 180 min, 6 21 Stunden nach Extraktionsbeginn.

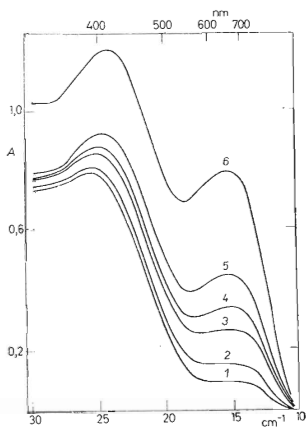


ABB. 4

Die beim Gemisch von Mo(VI)-Brenzcatechin-Propyltriphenylphosphoniumbromid beobachteten Änderungen der Absorptionskurven der Chloroformextrakte mit der Zeit

c_R $4 \cdot 10^{-1} \text{M}$, c_{Mo} $2,0 \cdot 10^{-4} \text{M}$, c_L $2,5 \cdot 10^{-2} \text{M}$, extrahiert beim pH 4,64 (übrigen Angaben wie in Abb. 3).

blauen (640 nm) Komponente der Extraktfärbung berechnet und in Abhängigkeit vom pH-Wert (Abb. 2c) aufgetragen. ϵ_{380} zeigt einen fast konstanten Wert im gesamten pH-Bereich, wo die Extraktion (0–7) verläuft. Demgegenüber haben die der Grünfärbung entsprechenden Absorptionskoeffizienten ϵ_{640} und ϵ_{420} lediglich bei den pH-Werten 0–2 einen fast konstanten Wert und sinken bei höheren pH-Werten. Im Bereich in dem sich ϵ mit dem pH-Wert nicht ändert, ist die Zusammensetzung der organischen Phase einheitlich (beim pH 0–2 und pH > 5). Im Bereich, in dem ϵ veränderlich ist, wird Molybdän in Form mehrerer, verschieden absorbierender Komplexe, deren Verhältnis sich mit dem pH-Wert ändert, in die organische Phase extrahiert.

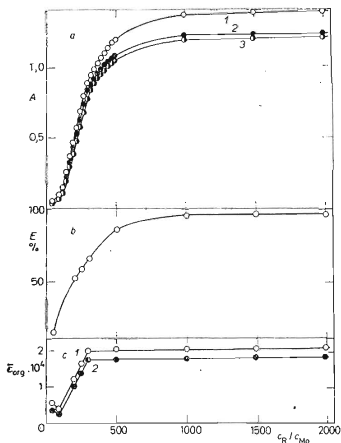


ABB. 5

Abhängigkeit der Absorbanz, Extraktionsausbeute und des Absorptionskoeffizienten des Mo(VI)-Brenzcatechin-Propyltriphenylphosphoniumbromidkomplexes vom Brenzcatechinüberschuß

$c_{\text{Mo}} 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $c_{\text{L}} 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, extrahiert aus $1 \text{ N-H}_2\text{SO}_4$. *a* $A = f(c_{\text{R}})$, Kurve 1 420 nm, 2 380 nm, 3 640 nm; *b* $E = f(c_{\text{R}})$; *c* $\epsilon_{\text{org}} = f(c_{\text{R}})$; 1 420 nm, 2 640 nm.

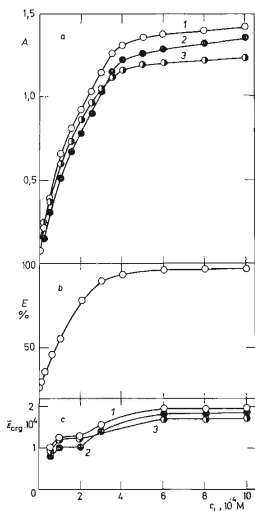


ABB. 6

Abhängigkeit der Absorbanz, der Extraktionsausbeute und des Absorptionskoeffizienten des Mo(VI)-Brenzcatechin-Propyltriphenylphosphoniumbromidkomplexes von der Konzentration des Oniumsalzes

$c_{\text{Mo}} 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $c_{\text{R}} 4 \cdot 10^{-1} \text{ M}$, extrahiert aus $1 \text{ N-H}_2\text{SO}_4$. *a* $A = f(c_{\text{L}})$, Kurve 1 420 nm, 2 640 nm, 3 380 nm; *b* $E = f(c_{\text{L}})$; *c* $\epsilon_{\text{org}} = f(c_{\text{L}})$; Kurve 1 420 nm, 2 640 nm, 3 380 nm.

Abhängigkeit der Extraktion von der Brenzcatechinkonzentration

Es wurden Extrakte von $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ Molybdatlösungen aus dem Medium von $0,5\text{N-H}_2\text{SO}_4$ bei $c_{\text{L}}/c_{\text{M}} = 5$ bei 20–2000 fachen Brenzcatechinüberschüssen untersucht. Bei dieser Azidität ist die Extraktion des Molybdäns und die Intensität der Grünfärbung auf Grund der pH-Kurven maximal und die Einstellung der Extraktionsgleichgewichte verläuft augenblicklich.

Neben den photometrischen Messungen (Abb. 5a) wurde gleichzeitig die Verteilung des ^{99}Mo zwischen beide Phasen radiochemisch untersucht und die Abhängigkeit $E = f(c_{\text{R}})$ (Abb. 5b) konstruiert; aus den Angaben A und $(c_{\text{Mo}})_{\text{org}}$ wurde der Verlauf der Änderungen $\epsilon = f(c_{\text{R}})$ (Abb. 5c) berechnet. Die Nichtkonstanz des Absorptionskoeffizienten am Kurvenbeginn bis $c_{\text{R}}/c_{\text{Mo}} = 300$ wird einerseits durch die teilweise Extraktion des Assoziats des Molybdats als solchen mit dem Phosphoniumkation (ca. 7%), andererseits durch den langsamen Verlauf der Bildung der Grünfärbung in der organischen Phase bei geringem Brenzcatechinüberschuß verursacht. Die konstanten Werte erreichen die Extraktfärbung in diesem c_{R} -Bereich erst nach 4 Stunden, wiewohl die Endverteilung des Molybdäns zwischen beide Phasen bereits nach zwanzigminütiger Extraktion erzielt wird.

Wie durch graphische logarithmische Analyse der Kurven $A = f(c_{\text{R}})$ nachgewiesen wurde, entfallen in der extrahierten Verbindung auf 1 mol Mo(VI) 2 mol Brenzcatechin. Ähnlich wurde auch bei der Transformation (17) $A = f(A/c_{\text{R}}^n)$ der geradelinige Verlauf für $n = 2$ festgestellt. Mit Hilfe der Methode der kontinuierlichen Variationen in äquimolaren Mo(VI)- und Brenzcatechinelösungen bei Phosphoniumsalzüberschuß wurde das Verhältnis 1 Mo : 2 R bestätigt. Der aus den Transformationen abgeleitete Molabsorptionskoeffizient hat für 640 nm den Wert $6,7 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

Abhängigkeit der Extraktion von der Konzentration des Propyltriphenylphosphoniumkations

Bei Lösungen mit dem Gehalt $c_{\text{M}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ und $c_{\text{R}}/c_{\text{Mo}} = 2000$ werden aus dem Medium von $0,5\text{--}1,0\text{N-H}_2\text{SO}_4$ 93,4% Molybdän (Abb. 6b) bereits beim Überschuß $c_{\text{L}}/c_{\text{Mo}} = 2$ extrahiert und bei $c_{\text{L}}/c_{\text{Mo}} > 4$ ist die Extraktionsausbeute maximal ($E = 97,3\%$). Auf Grund der berechneten Kurve $\epsilon = f(c_{\text{L}})$ (Abb. 6) ist die Zusammensetzung der organischen Phase im Bereich des aufsteigenden Astes der photometrischen Überschußkurve $A = f(c_{\text{L}})$ nicht einheitlich, da sich der Molabsorptionskoeffizient mit der c_{L} -Änderung ändert. Der Verlauf der Überschußkurven deutet auf die verhältnismäßig feste Bindung des Phosphoniumkations an das Anion des Molybdän-Brenzcatechinkomplexes hin. Daher wurde in äquimolaren Lösungen das Verhältnis Mo : L in der extrahierten Verbindung mittels der Methode der kontinuierlichen Variationen bestimmt. Die Jobschen Kurven für $c_{\text{Mo}} + c_{\text{L}} = 4 \cdot 10^{-4}$ zeigen bei $c_{\text{R}} = 0,4\text{M}$ und im Medium von $1\text{N-H}_2\text{SO}_4$ die Zusammensetzung 1 Mo : 1 L.

Einfluß der Anionen auf die Extraktion

Die Ionenstärke der Lösung bei der Extraktion wird durch die verhältnismäßig hohe Schwefelsäurekonzentration (0,5–1N) ermittelt und wurde bei den pH-Kurven durch Zugabe von Na_2SO_4 aufrecht erhalten. Die Ionen SO_4^{2-} haben auf die Extraktion der Assoziate keinen Einfluß. Der Einfluß von Chloridanionen sowie Zitronen-, Oxal-, Wein- und Essigsäure auf die Molybdänextraktion wurde mit Hilfe des Isotops ^{99}Mo unter den Bedingungen $c_{\text{Mo}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $c_{\text{R}} = 4 \cdot 10^{-1} \text{ M}$, $c_{\text{L}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ im Medium von $1\text{N-H}_2\text{SO}_4$ untersucht. Wie Tabelle I zeigt, wird durch Gegenwart von Cl^- die Extraktion merklich gestört. Organische Säuren, am meisten Oxalsäure, wirken sich erst bei hohen Konzentrationen störend aus.

TABELLE I
Einfluß der Anionen und organischen Säuren von der Prozentausbeute der Mo(VI)-Extraktion

Verbindung Y	c_Y/c_{Mo}	$E, \%$	Verbindung Y	c_Y/c_{Mo}	$E, \%$
Weinsäure	1	96,8	Oxalsäure	1	95,0
	10	95,2		10	94,1
	100	94,6		100	80,8
	1 000	86,8		1 000	46,2
Zitronensäure	10	98,3	Essigsäure	10	96,2
	100	97,8		100	94,1
	1 000	83,7	Chlorwasserstoffsäure	100	42,6
			Natriumchlorid	100	72,3

Gültigkeit des Nernstschen Verteilungsgesetzes

Die Ausbeute der Molybdänextraktion ist im Konzentrationsbereich von $1 \cdot 10^{-5}$ – $6 \cdot 10^{-4}$ M in Grenzen von 98,5–99,3% konstant, u.zw. bei gleichen Volumina der wäßrigen und organischen Phase und aus den vorhergehenden Abhängigkeiten ermittelten Optimalbedingungen (Azidität der wäßrigen Lösung 0,5–1,1N- H_2SO_4 , $c_R = 0,2$ – $0,4$ M und $c_L \approx 1 \cdot 10^{-2}$ M) und ändert sich im wesentlichen auch bei Änderung des Volumverhältnisses der organischen und wäßrigen Phase bis $V_{org}/V_{aq} = 1/10$ nicht. Aus 50 ml, 0,5N- H_2SO_4 und 0,2M Brenzcatechin enthaltender Phase können 9,6–47,9 μ g Mo in 5 ml $2,5 \cdot 10^{-2}$ mol l^{-1} I in Chloroform, bzw. in Dichlormethan aufgenommen werden. Die wäßrige Phase muß zur Vermeidung von Volumänderungen vorher mit einem organischen Lösungsmittel gesättigt werden. In die organische Phase werden 96,6 bis 98,3% Molybdän extrahiert.

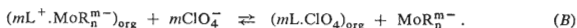
Die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes und der Methode zur extraktions-spektrophotometrischen Bestimmung von Mo(VI) neben anderen Elementen ist in unserer früheren Arbeit beschrieben⁸.

Eigenschaften der Extrakte

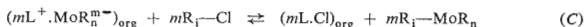
Einfluß der Lösungsmittel. Der grüne Komplex des Molybdäns mit Brenzcatechin und dem Phosphoniumkation wird in Chloroform sowie in Dichlormethan gut aufgenommen. Für die quantitative Mo(VI)-Extraktion in Dichlormethan genügt eine zehnmal kleinere Phosphoniumkationenkonzentration, als bei der Extraktion in Chloroform erforderlich ist. In Tetrachlormethan, Benzol und Chlorbenzol wird der Komplex nicht extrahiert, in Äthyläther extrahiert er sich sehr schwach. Bei der Extraktion in sauerstoffhaltige polare Lösungsmittel (Alkohol, Keton) und in Gemische der Lösungsmittel Chloroform-Methylisobutylketon und Chloroform-Butylalkohol sind die organischen Phasen sowohl im sauren Bereich (pH 0,4, Absorptionsmaximum bei 360 nm, $\epsilon = 2,7 \cdot 10^3$ cm² mol⁻¹) als auch im neutralen Bereich (pH 5,9, 380–390 nm, $\epsilon = 5,4 \cdot 10^3$ cm² mol⁻¹) sofort im Verlauf der Extraktion gelb gefärbt (Abb. 1, Kurve 7). Die Gelbfärbung ändert sich mit der Zeit nicht. Der Einfluß der unterschiedlichen Polarität der organischen Phase auf den Charakter der Entfärbung zeigt sich auch bei Alkohol- und Ketonzugabe zu den grünen Chloroformextrakten. Die Grünfärbung geht mit der Zeit in Gelb über,

auf der Absorptionskurve sinkt die Absorbanz im Maximum 620 nm und das Maximum wird von 410 nm nach 370 nm verschoben (Abb. 1, Kurve 5). Die Geschwindigkeit dieser Änderung ist von der Größe des Alkoholmoleküls und vom Verhältnis der Alkohol- und Chloroformvolumina abhängig und sinkt in der Reihenfolge Methanol > Äthanol > 2-Propanol > Butanol > Pentanol. Die Farbänderung erfolgt nach Zugabe von Methanol beim Verhältnis CHCl_3 : $\text{CH}_3\text{OH} = 10 : 1$ augenblicklich, beim Butanol im Verhältnis 2 : 1 und 1 : 1 innerhalb 5 Stunden, beim Amylalkohol und Methylisobutylketon beim Verhältnis 1 : 1 in 12 Stunden und beim Hexanol und Octanol erst nach einigen Tagen.

Austauschreaktionen. Die grünen Chloroformextrakte entfärben sich beim Schütteln mit einer wäßrigen, 2M Perchlorsäure- oder Natriumperchloratlösung und die wäßrige Phase färbt sich zufolge der verlaufenden Austauschreaktion gelb.



Der Ionenaustausch erfolgt auch im starkbasischen Anionenaustauscher in Cl-Form (Wofatit SBW) beim Schütteln feuchter Austauscherkörner mit einer Chloroformlösung des grünen Komplexes. Das Gleichgewicht stellt sich nach Schema



ein, wo $R_1\text{Cl}$ den starkbasischen Anionenaustauscher in Cl-Form vorstellt. Die organische Phase entfärbt sich und die Austauscherkörner färben sich grün. Auf Grund der Messungen mit Hilfe des Isotops ^{99}Mo ist der Ionenaustausch nach 24 Stunden quantitativ. Aus dem Anionenaustauscher kann Molybdän mit 5M-HCl eluiert und mittels der weiter oben beschriebenen extraktionsphotometrischen Methode mit Brenzcatechin und Phosphoniumsalz, ggf. mittels anderer Methoden, bestimmt werden. Bei Einwirkung des Anionenaustauschers auf Dichlormethanextrakte des Dreikomponentenkomplexes von Molybdän mit Brenzcatechin und Phosphoniumsalz verläuft die Austauschreaktion weit langsamer und die Lösung entfärbt sich selbst nach 5 Tagen nicht.

Extraktion von Molybdänblau- und Mo(V)-Lösungen

In wäßrigen, durch teilweise Reduktion von Mo^{VI} mit Hydrazin im Medium von 0,1M-HCl entstandenen wäßrigen Molybdänblaulösungen bildet sich ein Dreikomponentenkomplex mit Brenzcatechin und dem Phosphoniumkation durch Zugabe einer dritten Komponente zu den Produkten der Teilreaktion. Die entstehenden grünen Komplexe sind in chlorierte Kohlenwasserstoffe quantitativ extrahierbar und die Extrakte weisen Absorptionsmaxima auf, die mit den Extrakten des ternären $\text{Mo}(\text{VI})$ -Systems unter gleichen Bedingungen im Bereich von 410 und 620 nm übereinstimmen. Das ursprüngliche Maximum des Molybdänblaus bei 770 nm verschwindet. Die aus der Molybdänblaulösung durch Zugabe von Brenzcatechin oder Phosphoniumkation entstandenen binären Komplexe werden nicht extrahiert. Durch photometrische Analyse der Überschußkurve bei der Extraktion der wäßrigen Molybdänblaulösung in Gegenwart von veränderlichen Brenzcatechinmengen in die Chloroform-Phosphoniumlösung wurde in der extrahierten Verbindung das Verhältnis 1 Mo : 2 R festgestellt. Die Absorbanzen der Extrakte konnten erst nach 47 Stunden gemessen werden, wo sie konstante Werte annahmten; diese entsprachen den Absorbanzen der Extrakte der gleichen $\text{Mo}(\text{VI})$ -Menge, die in Abhängigkeit vom Brenzcatechinüberschuß bereits im Verlauf der Extraktion oder spätestens nach zwei Stunden erreicht wurden.

Bei der Extraktion der durch vollständige $\text{Mo}(\text{VI})$ -Reduktion im starksauren Medium von 2—5M-HCl mittels Hydrazins hergestellten $\text{Mo}(\text{V})$ -Lösungen in Gegenwart von Brenzcatechin

beim pH ~ 0 in die Chloroformphosphoniumlösung entstehen schwach grüngefärbte Lösungen durch Extrakte, deren Intensität mit der Schüttel- oder Abstehtdauer wächst. Das Anwachsen der Färbung geht schneller bei der Extraktion mit alten, teilweise zu Chinonen oxydierten Brenzcatechinlösungen vor sich als mit frisch hergestellten. Die Absorbanz der Lösungen erreicht nach zwei Tagen Werte, die der Mo(VI)-Extraktion mit gleicher Konzentration entsprechen. In der Lösung verlaufen wahrscheinlich Redox-Reaktionen, wobei das Oxydationsmittel Luftsauerstoff oder chinoide Produkte in Brenzcatechinslösungen sein können.

DISKUSSION

Im System Mo(VI)-Brenzcatechin-Oniumkation können in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen entweder zwei oder drei Komponenten des Systems miteinander reagieren. Es bilden sich demnach Farbkomplexe des Mo(VI) mit Brenzcatechin^{1,2} oder eine weiße in Wasser unlösliche Verbindung des Mo(VI) mit dem Phosphoniumkation¹⁰. Durch gegenseitige Reaktion aller drei Komponenten entstehen Dreikomponentenkomplexe.

Für die analytische Chemie ist besonders die Extraktion des grünen Dreikomponentenkomplexes von Bedeutung, da die anormale Grünfärbung des Extraktes seine Bestimmung auch in Gegenwart der übrigen Elemente gestattet, deren Extrakte unter gleichen Reaktionsbedingungen bei wesentlich kürzeren Wellenlängen absorbieren. Da die Bildung dieses Komplexes nur bei Extraktion aus einem sauren Medium pH < 4 erfolgt, wurde untersucht, wie sein Entstehen mit der Zusammensetzung binärer Produkte der Teilreaktionen Molybdat-Brenzcatechin und Molybdat-Phosphoniumkation und mit den bei dieser Azidität in den wäßrigen Lösungen existierenden Molybdatformen in Zusammenhang steht.

Im Zweikomponentensystem Molybdän-Brenzcatechin ist unter den angeführten Bedingungen in der Lösung überwiegend der Komplex HMoO_3R^- zugegen, im System Molybdat-Phosphoniumkation bildet sich ein Niederschlag des Ionenassoziats des oligomeren Anions $\{5\text{L}^+, \text{HMO}_7\text{O}_{24}^{5-}\}$. Der grüne Dreikomponentenkomplex entsteht sowohl bei Zugabe des Oniumkations zur wäßrigen Lösung des Komplexes HMoO_3R^- in Gegenwart von Brenzcatechinüberschuß als auch durch Einwirkung des Brenzcatechins auf die Suspension des Ionenassoziats $\{5\text{L}^+, \text{HMO}_7\text{O}_{27}^{5-}\}$ in Wasser. Die grüne Lösung des Dreikomponentenkomplexes kann sogar direkt im nichtwäßrigen Medium beim Mischen der Chloroform-Brenzcatechinslösung und des Ionenassoziats hergestellt werden. Das Verhältnis zwischen Brenzcatechin und Molybdän wurde in allen angeführten Reaktionen durch Transformationen festgestellt, die Gültigkeit haben (Gleichung (17), (21)) und geradelinigen Verlauf nur unter der Voraussetzung haben, daß die Ausgangsreaktionsprodukte monomer sind oder daß sich der Polymerisationsgrad der Ausgangsverbindung im Verlauf der Reaktion nicht ändert. Bei den Experimenten wurde der geradelinige Verlauf der Transformationen für $n = 2$ nicht nur bei der Reaktion des Brenzcatechins mit der wäßrigen Mo(VI)-Lösung bei der Extraktion mit Chloroformlösung

des Phosphoniums, sondern auch bei der Reaktion des Brenzcatechins mit der Lösung oder Suspension des Assoziaten $\{5L^+ \cdot HMo_7O_{24}^{5-}\}$ nachgewiesen.

Die Reaktion des Brenzcatechins kann so erklärt werden, daß unter seinem Einfluß Spaltung der oligomeren Molybdatketten unter Bildung monomerer, mit dem Oniumkation im Verhältnis 1 Mo : 1 L assoziierter Komplexe mit Brenzcatechin im Verhältnis 1 Mo : 2 R erfolgt. Eine ähnliche Depolarisationswirkung und Unterdrückung der Bildung mehrkerniger Komplexe bei Brenzcatechinüberschuß wurde bereits bei der Untersuchung der Mo(VI)-Komplexe in wäßrigen Lösungen beobachtet¹³. Wie aus der Analogie mit im wäßrigen Medium entstehenden Komplexen vorausgesetzt werden kann, sind die in Chloroform extrahierten grünen Dreikomponentenkomplexe ebenfalls einkernig.

Das Entstehen der anomalen Grünfärbung des grünen Dreikomponentenkomplexes steht wahrscheinlich mit dem Freiwerden der Elektronenstruktur des Molybdäns bei der Spaltung oligomerer Verbindungen in Zusammenhang. Ähnliche Zusammenhänge werden bei der Bildung von Molybdänblau vorausgesetzt, das als Ergebnis von bisher nicht näher erläuterten Elektronenzuständen in der Mo(VI) und Mo(V) enthaltenden Verbindung beobachtet wird¹⁴ und das bei der Reduktion in sauren Mo(VI)-Lösungen oder Heteropolysäuren des Mo(VI) entsteht, also unter Bedingungen, bei denen die Existenz polymerer Molybdatformen erwartet werden kann. Das Entstehen der Grünfärbung beim Dreikomponentenkomplex zufolge des Absorptionsanwachsens im langwelligen Spektralbereich kann jedoch nicht als einfache, durch Brenzcatechin bewirkte Reduktion des mit dem Oniumkation assoziierten Molybdäns zu Molybdänblau erklärt werden. Die entstehende Färbung weist das Maximum im Bereich von 610–630 auf, während Molybdänblau bei 760 nm absorbiert und die Reduktionsprodukte der Heteropolysäuren im Bereich von 740 und 810 nm absorbieren^{15,16}. Die Werte des scheinbaren Molabsorptionskoeffizienten des Dreikomponentenkomplexes sind zwanzigmal höher als beim Molybdänblau, aus wäßrigen Lösungen wird Molybdänblau selbst in Gegenwart des Oniumkations in Chloroform nicht extrahiert. Im Dreikomponentensystem Molybdänblau–Brenzcatechin–Oniumkation kann zwar die mit den Mo(VI)-Extrakten identische Grünfärbung extrahiert werden, seine Intensität ist jedoch niedriger, entspricht nicht der gleichen Mo(VI)-Konzentration und seine Entwicklung ist zum Unterschied von der Mo(VI)-Extraktion langfristig. Daraus ergibt sich, daß als Ursache des Entstehens der bei den Mo(VI)-Dreikomponentenkomplexen beobachteten grünen Komplexe weder ein zum Entstehen von Molybdänblau führender Redoxvorgang, noch die Bildung seiner Komplexe mit Brenzcatechin angenommen werden kann.

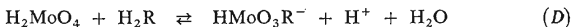
Die Voraussetzung, daß es sich beim ternären Komplex um ein Ionenassoziat handelt, wurde durch Austauschreaktionen bei der Verdrängung des komplexen Molybdatanions mit Brenzcatechin aus organischen in die wäßrige Phase bei der Reextraktion mit dem Perchloration oder bei längerem Einwirken eines starkbasischen Anionenaustauschers in Cl^- -Form direkt in der Lösung der organischen

Phase bestätigt. Wie die Experimente zeigen, ist das grüne Ionenassoziat nur in wenig polaren Lösungsmitteln, wie dies bei chlorierten Kohlenwasserstoffen oder in fester Phase in Niederschlägen der Fall ist, beständig. In nichtpolare Lösungsmittel wie Benzol, Tetrachlormethan, wird das Assoziat nicht extrahiert.

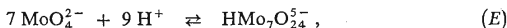
Die reversiblen Farbänderungen von Grün in Gelb bei den Extrakten und Lösungen der isolierten Verbindungen in polaren Lösungsmitteln (Alkohole u. a.) kann als Folge der Dissoziation der Ionenassoziate im polarerem Medium erklärt werden, bei der die Absorption im langwelligen Spektralbereich verschwindet. Die Verschiebung des Absorptionsmaximums nach 360 nm deutet darauf hin, daß Verdrängung eines der zwei an Mo(VI) im Dreikomponentenkomplex gebundenen Brenzcatechinmoleküle erfolgt, so daß das Dissoziationsprodukt im Komplex HMoO_3R^- zu erblicken ist. Es stellt sich wahrscheinlich auch durch Koordination des Alkohols oder Ketons über eine Wasserstoffbrücke Solvatisierung des Anionenkomplexes ein. Ähnliche Abhängigkeiten der Extraktfärbung auf die Polarität des Lösungsmittels wurden bereits bei den Assoziatextraktionen der Anionenchelate des Titans und Brenzcatechins mit dem Phosphoniumkation beobachtet¹⁷. Die die Grünfärbung der Molybdänextrakte verursachende Absorption bei 620 nm tritt lediglich dann in Erscheinung, wenn die Bedingungen zur Assoziation des Phosphoniumkations und des komplexen Molybdänanions mit Brenzcatechin herausgebildet sind. Wie daraus geschlossen werden kann, ist der Grund möglicherweise in der einseitigen Deformation der Elektronenstruktur des Molybdäns, bzw. des ganzen Komplexes mit Brenzcatechin zu suchen, die durch Einfluß der Verteilung der Ladungen im Dipol des Ionenassoziate erfolgt.

Auf Grund der angeführten Ergebnisse setzen wir voraus, daß bei der Molybdän(VI)-extraktion aus sauren Lösungen in Gegenwart von Brenzcatechin in Chloroformlösungen von Phosphoniumsalzen nachfolgende Reaktionen verlaufen:

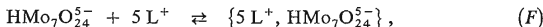
In wäßriger Lösung Bildung des Komplexes



und Bildung des oligomeren Anions

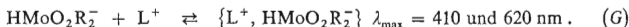


fallweise im geringeren Maß auch weiterer mehrkerniger Verbindungen. Nach Zugabe des Phosphoniumkations erfolgt Bildung des Assoziats

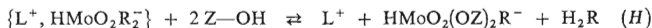


das sich bei Brenzcatechinüberschuß in einkernige Gruppen spaltet; sie bilden mit Brenzcatechin protonisierte, nicht hydratisierte Komplexe mit der Höchstzahl

an gebundenen Liganden. Sie sind im wenig polaren Medium von chlorierten Kohlenwasserstoffen mit dem Phosphoniumkation an grüngefärbte Komplexe assoziiert.



Bei erhöhter Polarität des Mediums dissoziiert der Dreikomponentenkomplex und insofern sich im Medium kein Brenzcatechinüberschuß befindet, verläuft auch die Solvatisierung durch das polare Lösungsmittel



$$\lambda_{\text{max}} \approx 360 \text{ nm}$$

Z = H⁻ oder Alkyl .

Wie aus der angeführten Analyse der Reaktionsmechanismen hervorgeht, kann bei definierten, für die Stabilisierung des Reaktionsproduktes erforderlichen Reaktionsbedingungen (pH, Brenzcatechinüberschuß und Oniumsalze) das Entstehen der Grünfärbung des Dreikomponentenkomplexes zur verlässlichen und reproduzierbaren extraktions-photometrischen Molybdänbestimmung auch neben Fe(III), V(IV), U(VI), Ti(IV), W(VI), Nb(V) herangezogen werden.

LITERATUR

1. Haight G. P., Paragamian V.: *Anal. Chem.* 32, 642 (1960).
2. Havelková L., Bartušek M.: diese Zeitschrift 34, 2919 (1969).
3. Weinland R. F., Gaiser F.: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 108, 231 (1919).
4. Fernandes L.: *Gazz. Chim. Ital.* 55, 424 (1925).
5. Busev A. I., Rudzit G. P.: *Ž. Anal. Chim.* 19, 569 (1964).
6. Busev A. I., Rudzit G. P.: *Ž. Anal. Chim.* 19, 102 (1964).
7. Bock R., Strecker S.: *Z. Anal. Chem.* 248, 157 (1969).
8. Vrchlabský M., Sommer L.: *Talanta* 15, 887 (1968).
9. Sasaki Y., Lindquist I., Sillén L. G.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 9, 94 (1959).
10. Grebeňová B., Vrchlabský M.: diese Zeitschrift 38, 394 (1973).
11. Bartušek M., Grebeňová B., Sommer L.: *Publ. Fac. Sci. Univ. Brno* No 517, 387 (1970).
12. Sommer L., Kučerová J., Procházková H., Hnilíčková M.: *Publ. Fac. Sci. Univ. Brno*, No 464, 249 (1965).
13. Bartušek M.: Bisher nicht publiziert.
14. Cotton F. A., Wilkinson G.: *Anorganische Chemie*, S. 869. Deutscher Verlag für Wissenschaft, Berlin 1967.
15. Morrison I. R., Wilson A. L.: *Analyst* 88, 88, 100, 446 (1963).
16. Strickland J. D. H.: *J. Am. Chem. Soc.* 74, 862, 868, 872 (1952).
17. Vrchlabský M., Sommer L.: *J. Nucl. Inorg. Chem.* 31, 3527 (1969).

Übersetzt von K. Grundfest.