

## BILDUNG VON ASSOZIATEN DES ALKALITRIPHENYLPHOSPHONIUMKATIONS MIT MOLYBDÄN(VI)-ANIONEN

B. GREBEŇOVÁ\* und M. VRCHLABSKÝ

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

Eingegangen am 4. Oktober 1971

In wäßrigen Mo(VI)-Lösungen wurde durch Untersuchung der azidobasischen Gleichgewichte nachgewiesen, daß in Gegenwart von Phosphoniumsalzkationen beim  $\text{pH} < 3$  Stabilisierung der oligomeren Heptamolybdate unter Bildung weißer Niederschläge mit der wahrscheinlichen Zusammensetzung  $\{5 \text{L}^+, \text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}\}$  erfolgt. Durch Analyse der Niederschläge und Auswertung der Fällungstitrationen wurden diese Schlüsse bestätigt. Die Bildung des Assoziats zwischen Mo(VI) und den Oniumsalkationen kann jedoch zur gravimetrischen Bestimmung des Mo(VI)-, bzw. der quartären Salze nicht verwertet werden, da aus den  $10^{-2}\text{M}$  Molybdatlösungen 80% Molybdän ausfallen.

Bei der Molybdän(VI)-extraktion von Dreikomponentenkomplexen mit Brenzcatechin und Alkyltriphenylphosphoniumkation in Chloroform oder Dichlormethan<sup>1</sup> wurde der Zusammenhang zwischen dem Entstehen dieses Dreikomponentenkomplexes und der Bildung eines wasserunlöslichen Assoziats im Zweikomponentenkomplex des Phosphoniumkations mit dem Molybdatanion festgestellt. In der vorliegenden Arbeit werden die Bedingungen dieser Assoziation, namentlich die Abhängigkeit der Niederschlagsbildung vom pH-Wert und die Zusammenhänge mit der Bildung der oligomeren Mo(VI)-Anionen eingehend untersucht.

Bisher wurden lediglich die Salze der Molybdänsäure mit organischen Stickstoffbasen (L) mit der Allgem. Zusammensetzung  $x \text{L} \cdot y \text{MoO}_3 \cdot z \text{H}_2\text{O}$  beschrieben. Es wurden die Salze mit Dimethylanilin, Äthylendiamin, Anilin sowie *o*- und *p*-Toluidin ( $x = 2, y = 4, z = 2$ ), mit Diphenylguanidin und Piperidin ( $x = 2, y = 3, z = 2-6$ ), mit Tetralkylammonium ( $x = 2, y = 2, z = 3$ ), mit Äthylamin ( $x = 1, y = 1, z = 1$ ), mit Pyridin ( $x = 1, y = 3, z = 3$ ) sowie mit Dimethylamin ( $x = 2, y = 1, z = 4$ ) analysiert<sup>2</sup>.

\* Jetzige Adresse: Institut für makromolekulare Chemie, Brno.

## EXPERIMENTELLER TEIL

## Verwendete Apparate und Chemikalien

Die Messung wurde mit Hilfe eines mit Glasindikatorelektrode und gesättigter Kalomelbezugselektrode versehenen Elektronen-pH-meters PHM 25 SE (Radiometer, Kopenhagen) durchgeführt. Die konstante Ionenstärke  $I = 0,1$  wurde durch Kaliumnitratzugabe aufrecht erhalten. Die photometrischen Messungen wurden mittels Spektrophotometers „Spektromom 201“ (MOM, Ungarn) in 1 cm-Küvetten vorgenommen. Die Molybdatlösungen wurden durch Lösen einer Einwaage von  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (p.a., Lachema, Brno) in Wasser hergestellt, wobei die Molybdänkonzentration mittels 8-Hydroxychinolin gravimetrisch bestimmt wurde. Die Oniumsalzlösungen (*L*<sup>+</sup>), Propyltriphenylphosphoniumbromid (*I*), Tetraphenylphosphoniumbromid (*II*) und Tetraphenylarsoniumchlorid (*III*) wurden aus Präparaten der Firma Lachema hergestellt, die aus Äthanol nach Zugabe von Äthyläther im Überschuß rekristallisiert wurden. Der Gehalt an quartären Salzen in den Lösungen wurde mit Hilfe argentometrischer Titration von Chloriden, bzw. von Bromiden bestimmt. Die Brenzcatechinelösungen wurden aus dem durch Destillieren im Stickstoffstrom gereinigten Präparat täglich frisch hergestellt. Bei allen Chemikalien handelte es sich um analysenreine Präparate.

## Isolierung des Niederschlags und Löslichkeitsbestimmung

Der mit verdünnter Schwefelsäure auf ein  $\text{pH} \approx 3$  angesäuerten  $0,1\text{N-Na}_2\text{MoO}_4$ -Lösung wurde eine Lösung von *I* in Wasser ( $1 \text{ mol l}^{-1}$ ) solange zugegeben, bis das Entstehen eines Niederschlags beobachtet wurde. Der Niederschlag wurde über eine Glasfritte (S 3) filtriert, mit  $0,001\text{N-H}_2\text{SO}_4$  und zum Schluß mit Wasser bis zum Verschwinden der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Reaktion gewaschen. Der fitrierte Niederschlag wurde 24 Stunden im Vakuumexsikkator über Silicagel getrocknet.

Der getrocknete, ggf. nur abfiltrierte und gewaschene feuchte Niederschlag wurde mit Wasser oder  $0,001\text{N-H}_2\text{SO}_4$  bei der Temperatur von  $20,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$  eine Woche in Berührung gelassen, wobei die Suspension täglich gemischt wurde. Die Molybdänkonzentration wurde in den Lösungen über dem Niederschlag nach 5 Tagen bestimmt.

## Analyse der Assoziatniederschläge und der Lösungen über dem Niederschlag

Molybdän wurde nach Überführung in den Dreikomponentenkomplex  $\text{Mo(VI)} - \text{Brenzcatechin} - I$  und Extraktion des Komplexes in Chloroform extraktions-photometrisch bestimmt<sup>1</sup>. Das Propyltriphenylphosphoniumkation wurde aus der wäßrigen Molybdatlösung unter  $\text{NaClO}_4$ -Zugabe in Chloroform aufgenommen und im Extrakt photometrisch bestimmt. 2 ml einer durch Lösen des Assoziatniederschlags in  $0,1\text{M-NaOH}$  hergestellten Lösung ( $1 \text{ mg/1 ml}$ ) wurden mit  $0,2 \text{ ml } 5 \cdot 10^{-3}\text{M-NaClO}_4$  versetzt und mit Wasser auf 10 ml aufgefüllt. Die wäßrige Phase wurde 10 Minuten mit 10 ml Chloroform extrahiert. Unter diesen Bedingungen erfolgt keine Koextraktion des Molybdats. Die organische Phase wurde nach 10 Minuten bei 275 nm gemessen und die Konzentration von *I* einerseits aus der Beziehung  $c = A/\epsilon$ , wo  $\epsilon_{275} = 2,47 \cdot 10^3$ , andererseits mittels der Methode der Standardzugaben berechnet.

## Untersuchung der azidobasischen Gleichgewichte bei der Niederschlagsbildung

Es wurden Lösungen hergestellt, die in 100 ml 1 mmol *I*, 10 mmol  $\text{KNO}_3$ , 0,5, bzw. 0,05 mmol  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , ggf. Gemische dieser Substanzen enthielten. Die Lösungen mit  $c_{\text{Mo}} = 5 \cdot 10^{-4}\text{M}$  wurden mit  $10^{-2}\text{M-HNO}_3$  titriert, für  $c_{\text{Mo}} 5 \cdot 10^{-3}\text{M}$  wurde  $10^{-1}\text{M-HNO}_3$  verwendet. Die Säure wurde in der Weise zugegeben, daß  $\Delta\text{pH}$  nicht größer war als 0,1 pH. Die pH-Werte

wurden eine Minute nach Säurezugabe abgelesen und nach zwei Minuten kontrolliert. Jede Titration wurde zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit dreimal wiederholt. Das Lösen der Niederschläge wurde bei Zugabe von 0,01M-NaOH in Lösungen mit  $c_{\text{Mo}} = 5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ,  $c_{\text{L}} = 0,01\text{M}$  und 0,1M-KNO<sub>3</sub> untersucht, wobei der Niederschlag durch Zugabe der erforderlichen Menge von 0,01M-HNO<sub>3</sub> vorher ausgeschieden wurde.

## ERGEBNISSE

### Niederschlagsbildung

Angesäuerte wäßrige Natriummolybdatlösungen ( $\text{pH} \approx 3$ ) geben mit *I* zunächst eine weiße kolloidale Trübung, bei weiterer Zugabe von *I* einen weißen Niederschlag. Der Niederschlag, dessen Entstehen von der Reihenfolge der zugegebenen Komponenten unabhängig ist, bildet sich in Mo(VI)-Lösungen mit einer Konzentration  $c_{\text{Mo}} = 5 \cdot 10^{-4}\text{M}$  und  $c_{\text{L}} = 1 \cdot 10^{-3}\text{M}$  beim  $\text{pH} \leq 3,7$ . Mit Erhöhung der Molybdatkonzentration verschiebt sich der Bereich seines Entstehens zu den höheren pH-Werten hin. Bei  $c_{\text{Mo}} = 2 \cdot 10^{-2}\text{M}$  und  $c_{\text{L}} = 2 \cdot 10^{-2}\text{M}$  entsteht beim  $\text{pH} \leq 5,9$  ein unlösliches Salz. Die Bildung des Molybdatniederschlags mit *I* ist von der Azidität des Mediums abhängig, beim Alkalisieren löst er sich, bei erneutem Ansäuern scheidet er sich wieder aus. Der Fällungsverlauf wurde bei der Titration der angesäuerten Molybdatlösungen mit äquimolaren Lösungen von *I*, *II* und *III* untersucht. Es wurde eine Serie von Proben vorbereitet, die in 10 ml 0,02 mmol Molybdat, 0,2 mmol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und eine veränderliche Menge des Oniumsalses (0 bis 0,1 mmol) enthielt. Die entstehenden Niederschläge wurden abfiltriert, in den Lösungen über dem Niederschlag wurde nach Überführung in den Dreikomponentenkomplex das Molybdän ( $c_{\text{Mo}}\text{v}$ ) extraktions-photometrisch bestimmt, es wurde die Menge des ausgeschiedenen Molybdäns (% Mo) in Prozenten berechnet und die Abhängigkeit % Mo =  $f(c_{\text{L}})$  aufgetragen (Abb. 1, Kurven 1, 2). Die direkte photometrische Bestimmung des Oniumkations in der Lösung über dem Niederschlag ist undurchführbar, da bei 275 nm auch die Molybdatlösungen absorbieren. In den Proben mit  $c_{\text{Mo}} = 2 \cdot 10^{-2}\text{M}$  wurde neben der Bestimmung der Fällungsvollkommenheit auch die Reproduzierbarkeit der Fällungsausbeuten untersucht. Aus der 19,2 mg Mo in 10 ml enthaltenden Lösung scheidet sich beim Überschuß an  $c_{\text{L}}/c_{\text{Mo}} > 2$  eine konstante Niederschlagsmenge aus ( $56,07 \pm 0,08$  mg). Die relative Standardabweichung bei 8 Bestimmungen betrug 2,3%.

Der Verlauf der Fällungskurven % Mo =  $f(c_{\text{L}})$  mit sukzessivem Übergang im Äquivalenzbereich deutet auf die verhältnismäßig erhebliche Löslichkeit der entstehenden Niederschläge hin. Aus den Lösungen  $c_{\text{Mo}} 2 \cdot 10^{-3}\text{M}$  werden beim Überschuß von  $p_{\text{L}} = c_{\text{L}}/c_{\text{Mo}} = 2,5$  durch *I* 75% und durch *II* 80% Molybdat, bei  $p_{\text{L}} = 10$  durch *I* 80% und durch *III* 85% Molybdat gefällt. Mit Anwachsen der Molybdänkonzentration in der Probe ist die Niederschlagsausbeute höher. Aus  $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$  Lösungen werden bei  $p_{\text{L}} = 10$  durch *I* 82% Mo(IV) und durch *III* 88%, aus  $1 \cdot 10^{-1}\text{M}$  Lösungen durch *I* 88% Mo(VI) und durch *III* 98% Mo(VI) gefällt. Wie die angeführten Ergebnisse zeigen, kann die Bildung der Niederschläge zwischen Mo(VI) und den Phosphoniumsalzkationen weder in der analytischen Chemie noch zur gravimetrischen Mo(VI)-Bestimmung durch Überschuß an Fällungsmittel mit Rücksicht auf die nichtquantitative Molybdänfällung bei üblichen Analysenbedingungen ( $c_{\text{Mo}} \approx 10^{-2}\text{M}$ ), noch bei den Fällungstitrationsen in äquimolaren Lösungen zufolge der wenig deutlichen Änderung der Molybdänkonzentration beim Titrationsende

herangezogen werden. Die Fällungstechnik könnte jedoch zur Isolierung des Mo(VI)-Teilchens in der Arbeit mit Radioisotopen bei der Methode der isotopischen Verdünnung u. ä. Anwendung finden. Aus dem Schnittpunkt der geradelinigen Abschnitte der Fällungskurven wurde das Verhältnis Mo : L im Niederschlag für I 1,4 : 1 bis 1,7 : 1 und für II 1,4 : 1 bestimmt.

#### Eigenschaften der Niederschläge

Der weiße Niederschlag des Molybdats mit dem Oniumsalz ist kristallisch, mit der Fritte Nr. 3 oder mit dichtem Filterpapier gut filtrierbar. Bei der Fällung von Mo(VI) durch II und III entstehen grobkörnige, sich schneller zusammenballende Niederschläge, die sich besser als mit I filtrieren lassen. Ohne Veränderung kann der Niederschlag im Exsikkator über Silicagel oder P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei Normaltemperatur getrocknet werden. Gewichtskonstanz wurde nach zwei Tagen erreicht, der getrocknete Niederschlag ist luftbeständig. Durch Trocknen bei erhöhter Temperatur (110°C) im Trockenschrank zersetzt er sich unter Bildung gelber Schmelzen. Die Niederschläge lösen sich im starkalkalischen Medium ( $c_{\text{NaOH}} \approx 0,1\text{N}$ ) am besten in der Wärme gut, sie sind in verdünnten und konzentrierten Säuren unlöslich. Teilweise lösen sie sich in chlorierten Kohlenwasserstoffen und Alkohol. Im wäßrigen Medium lösen sich die Niederschläge sehr wenig. Gesättigte Molybdatlösungen mit Oniumkationen in 0,001N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei der Temperatur von  $20,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$  enthalten bei Niederschlägen mit I 0,34 mmol l<sup>-1</sup> Mo, mit II 0,07 mmol l<sup>-1</sup> Mo und mit III 0,42 mmol l<sup>-1</sup> Mo. Für gesättigte Lösungen im Wasser (pH 5, gemessen nach Gleichgewichtseinstellung) wurden für die Niederschläge mit I Löslichkeitswerte von 0,22 mmol l<sup>-1</sup> Mo, mit II 0,11 mmol l<sup>-1</sup> Mo festgestellt. Für {5 L<sup>+</sup>, HMO<sub>7</sub> 0,24<sup>5-</sup>} (2528) berechnet: 26,57% Mo, 60,32% L; gefunden: 26,7% Mo, 60,5% L (L = I). Die daraus abgeleiteten Molverhältnisse entsprechen der Zusammensetzung Mo : L = 1,4 : 1.

#### Azidobasische Gleichgewichte bei der Assoziatbildung

Ausscheiden der Niederschläge aus Mo(VI)-Lösungen mit Oniumsalz erfolgt erst nach Zugabe einer bestimmten Säuremenge. Daher wurde die Abhängigkeit zwischen der zugegebenen Säuremenge, den Änderungen des pH-Wertes der Lösungen und der Niederschlagsbildung eingehend untersucht. Durch Auswertung der gemessenen pH-Kurven wurde der Verbrauch an Protonen im Verlauf der Reaktion des Mo(VI) mit dem Oniumkation bestimmt. Außerdem wurde auch der reversible Lösungsvorgang der Niederschläge in verdünntem Natriumhydroxid quantitativ untersucht und die pH-Kurven der Abhängigkeit von der zugegebenen Hydroxidmenge ausgewertet.

In Lösungen des Molybdäns und I erfolgt bei Säurezugabe Niederschlagsbildung im Bereich, der auf der pH-Kurve (Abb. 2) durch einen auf den Protonenverbrauch im Reaktionsverlauf hinweisenden Haltepunkt charakterisiert ist. Wie aus dem Vergleich der Titrierkurven für die Lösungen des Molybdats als solchen (Kurve 2) und für die Lösungen des Mo(VI) mit I (Kurve 3) ersichtlich ist, ist der pH-Wert am Beginn des Haltepunktes beim Assoziat identisch mit dem Bereich, wo die Protonen auch vom Molybdat bei der Bildung oligomerer Anionen gebunden werden. In Gegenwart von I ist der Haltepunkt markanter und die Kurven sind steiler. Durch

Titration der Lösung *I* als solchen wurde vorher festgestellt, daß sich die Oniumsalze im untersuchten pH-Bereich an den azidobasischen Reaktionen nicht beteiligen.

Die Menge der gebundenen Protonen wurde aus den pH-Kurven durch Berechnung der  $\bar{z}$ -Werte und Konstruktion der sogenannten Bildungskurven, nämlich der Abhängigkeiten  $\bar{z} = f(\text{pH})$  bei konstantem  $c_{\text{Mo}}$  bestimmt<sup>3</sup>. Die Funktion  $\bar{z}$  gibt die Zahl der Protonen an, die bei der Reaktion auf ein Molybdänatom in Form von  $\text{MoO}_4^{2-}$  in Freiheit gesetzt werden. Die  $\bar{z}$ -Werte wurden auf Grund der Beziehung

$$\bar{z} = (a - b) \cdot c_{\text{HNO}_3} / c_{\text{Mo}} \cdot V_{\text{Mo}} \quad (1)$$

berechnet, wo  $c_{\text{HNO}_3}$  die Konzentration der Salpetersäure,  $c_{\text{Mo}}$  die des Molybdats,  $V_{\text{Mo}}$  das Volumen der Molybdänlösung mit der Konzentration  $c_{\text{Mo}}$  bezeichnen.  $(a - b)$  stellen das Volumen der bei der azidobasischen Reaktion verbrauchten Säure vor, das aus dem Unterschied im Säureverbrauch bei der Erreichung des gleichen pH-Wertes in der Lösung ohne Mo(VI) (Volumen *b*) und mit Mo(VI) (Volumen *a*) berechnet wird.

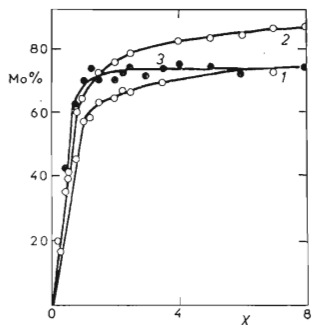


ABB. 1

Abhängigkeit der gefällten Molybdänmengen (in %) von der Oniumsalzkonzentration

Kurve 1  $c_{\text{Mo}} = 1,95 \cdot 10^{-3} \text{M}$ , mit Propyltriphenylphosphonium gefällt,  $c_{\text{L}} = x \cdot 10^{-3} \text{M}$ . 2  $c_{\text{Mo}} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ , mit Tetraphenylarsonium gefällt,  $c_{\text{L}} = x \cdot 10^{-3} \text{M}$ ; 3  $c_{\text{Mo}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{M}$ , mit Propyltriphenylphosphonium gefällt,  $c_{\text{L}} = x \cdot 10^{-2} \text{M}$ .

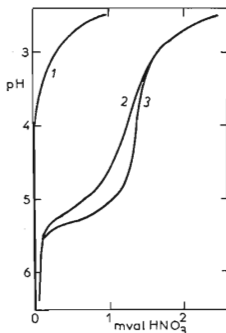


ABB. 2

pH-Titrationskurve von  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  und Propyltriphenylphosphonium enthaltenden Lösungen

$I = 0,1, c_{\text{Mo}} \cdot 10^3 (\text{M})$ ; Kurve 1 0, 2 4,9, 3 4,0;  $c_{\text{L}} \cdot 10^2 (\text{M})$ : 1 und 2 0, 3 1,0.

Es wurden Korrekturen am Säureverbrauch bei pH-6 durchgeführt, der durch Spuren von basischen Substanzen, wahrscheinlich von Carbonaten, in der Mo(VI)-Lösung verursacht wird. Die  $\bar{z}$ -Werte wurden für die pH-Werte 2,7–5,5 nach  $\Delta \text{pH} = 0,1$  (Abb. 3) berechnet.

Die Abhängigkeit der Bildungskurven von der Molybdänkonzentration und deren Verschiebung in den saureren Bereich für sinkendes  $c_{\text{Mo}}$  deuten auf das Entstehen eines mehrkernigen Produktes hin. Der Wert  $\bar{z} = -1,4$  des horizontalen Kurvenzweiges entspricht der Anzahl der auf ein Molybdänatom entfallenden Protonen, die sowohl bei der Bildung oligomerer Mo(VI)-Anionen in den Molybdatlösungen als auch bei der Niederschlagsbildung im System Mo(VI) und I verbraucht werden. Auf den bei der Zugabe von NaOH-Lösung zum Assoziatniederschlag gemessenen pH-Kurven (Abb. 4) äußert sich das Lösen des Niederschlags vom pH-Wert 3,5 an durch einen Haltenpunkt, da Freiwerden von Protonen, die durch die Hydroxidmaßlösung gebunden werden, erfolgt. Nach vollständigem Lösen des Niederschlags bei Erreichung des pH-Wertes 5 zeigt sich ein rapides pH-Anwachsen. Die für diese Kurve berechnete  $\bar{z}$ -Funktion erreicht auch in diesem Fall den Wert 1,4, wodurch auf die Reversibilität des Entstehens und des Lösen des Niederschlags hingewiesen wird.

Wie die Ergebnisse der pH-Kurvenuntersuchung zeigen, steht die Niederschlagsbildung in sauren Molybdatlösungen in Gegenwart von Oniumkationen in direktem

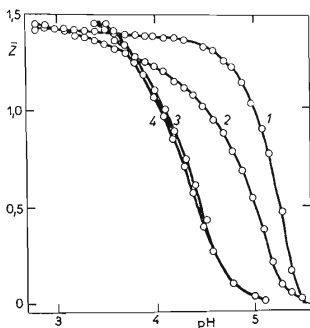


ABB. 3

Bildungskurve  $\bar{z} = f(\text{pH})$  für die Bildung des Niederschlags Mo(VI)-Propyltriphenylphosphonium

$I = 0,1$ ,  $c_{\text{M}}$ : 1 und  $2 \cdot 4 \cdot 10^{-3}\text{M}$ , 3 und  $4 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ;  $c_{\text{L}}$ : 1  $1 \cdot 10^{-2}\text{M}$ , 2 und  $4 \cdot 0$ , 3  $1 \cdot 10^{-3}\text{M}$ .

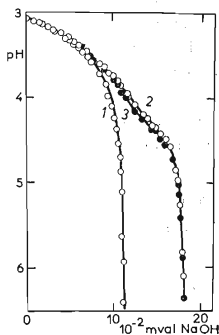


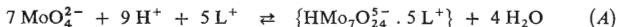
ABB. 4

pH-Kurven bei der Titration einer sauren Lösung mit dem Niederschlag Mo(VI)-Propyltriphenylphosphonium mit Natriumhydroxid

$I = 0,1$ ;  $c_{\text{M}} \cdot 10^4(\text{M})$ : 1 0, 2 4,0, 3 4,0;  $c_{\text{L}} \cdot 10^3(\text{M})$ : 1 und 2 0, 3 1,0.

Zusammenhang mit dem Entstehen von oligomeren Mo(VI)-Anionen. Nach Sillén<sup>4,5</sup> erfolgt in Molybdän(VI)-Lösungen in Abhängigkeit von der Azidität Einstellung mehrerer verschiedene Molybdänanionen gebender Gleichgewichte. Theoretisch kann die Assoziation eines jeden dieser Anionen mit dem Oniumkation vorausgesetzt werden.

Wie aus dem Vergleich der berechneten und durch Analyse ermittelten Gehaltswerte hervorgeht, entspricht die Zusammensetzung des Niederschlags am besten der Formel  $\{5 L^+ \cdot HMo_7O_{24}^{5-}\}$ .



Der Unterschied zwischen dem theoretischen  $\bar{z}$ -Wert auf Grund dieser Gleichung ( $\bar{z} = -1,28$ ) und dem gefundenen Wert  $\bar{z} = -1,4$  kann durch Fehler der pH-Messung bei Verwendung einer Glaselektrode in Gegenwart des Niederschlags in der Lösung erklärt werden, es kann aber auch der Einfluß der Sorption der Säuren auf diesen Niederschlag nicht ausgeschlossen werden. Auf die Bildung eines einzigen Produktes deutet auch der unterschiedliche pH-Kurvenverlauf der Mo(VI)-Lösungen in Gegenwart von *I* beim Vergleich mit nur Molybdat enthaltenden Lösungen hin. Bei reinen Molybdatlösungen ist als Ausdruck der Gleichgewichtseinstellung bei fortschreitender Form der oligomeren Mo(VI)-Anionen die pH-Kurve anzusehen. Demgegenüber zeigt sich in Gegenwart eines Oniumkations auf der pH-Kurve eine Gleichgewichtsverschiebung zugunsten des Anions  $HMo_7O_{24}^{5-}$ , das an den nicht-löslichen Niederschlag gebunden ist. Die Kurve weist im pH-Bereich von 3,1–4,6 einen markanteren und längeren Haltepunkt und im pH-Bereich von 3,1–4,6 eine größere Kurvensteilheit auf. Dieser Unterschied ist umso deutlicher, je höher die Mo(VI)-Konzentration in der Lösung ist, da sich günstigere Bedingungen zum Entstehen mehrkerniger Komplexe zeigen.

#### LITERATUR

1. Grebeňová B., Vrchlabský M.: diese Zeitschrift 38, 379 (1973).
2. *Gmelins Handbuch für Anorganische Chemie*, Band 53, S. 271, 1935.
3. Bartušek M., Havelková L.: diese Zeitschrift 32, 3853 (1967).
4. Sasaki Y., Lindquist I., Sillén L. G.: J. Inorg. Nucl. Chem. 9, 94 (1959).
5. Schwarzenbach G., Meier J.: J. Inorg. Nucl. Chem. 8, 302 (1958).

Übersetzt von K. Grundfest.