Die Komplexbildung zwischen Molybdaten und Perjodsäure III

The Formation of Complexes Between Molybdateions and Periodic Acid III

GÜNTHER WIESE

Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. 27 b, 869—870 [1972]; eingegangen am 19. April 1972)

Mit Hilfe von kryoskopischen Titrationen, durch Variation der Konzentration eines Reaktionspartners und mit einer mathematischen Analyse der Titrationsergebnisse wird die Komplexbildung zwischen Polymolybdat und Perjodsäure untersucht. Dabei lassen sich folgende Heteropolysäureanionen nachweisen:

Durch die Entwicklung einer Apparatur zur Messung kleinster Temperaturdifferenzen¹ und einer speziellen Arbeitstechnik² ist es möglich, kryoskopische Titrationskurven durchzuführen, bei denen also die Teilchenzahl als Funktion der Reagenzzugabe bestimmt wird. Kryoskopische Titrationskurven eignen sich daher besonders gut zur Untersuchung von Kondensationsreaktionen. Für die Auswertung der Titrationskurven für Reaktionen der allgemeinen Form $nA + pB + mC \rightleftharpoons [A_n B_p C_m]$ gelten die in der I. und II. Mitteilung^{3,4} abgeleiteten Formeln, so daß man hier eine Methode hat, die speziell für die pH-abhängige Komplexbildung zwischen Molybdaten und Perjodsäure sehr genaue Aussagen über den Reaktionsablauf machen kann.

Titriert man im Glaubersalz-Eis-Eutektikum Molybdatlösungen verschiedener Acidifikation mit Perjodsäure und bestimmt die kryoskopische Depression ΔTS^* , dann ergeben sich im Diagramm $\Delta TS/\text{ml}$ Perjodsäure-Kurven, die sich aus mehreren, fast gradlinigen Kurvenstücken zusammensetzen (Abb. 1 u. Abb. 2). Trägt man nun die an den Knickpunkten herrschenden Atomverhältnisse $z = \text{J} : \text{Mo}$ in ein Diagramm gegen die entsprechende Acidifikation x auf, dann erhält man insgesamt 5 Geraden (Abb. 3). Die Geraden I, II und III im x, z -Diagramm werden durch die schon aufgeklärte Komplexbildungsreaktion³

bedingt.

Für die Gerade IV und IV a ist eine Komplexbildung, wie sie in Mitteilung II⁴ beschrieben wurde, verantwortlich. Die kryoskopische Titration liefert für die allgemein zu formulierende Reaktionsgleichung

zusätzliche Aussagen:

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. WIESE, Freie Universität Berlin, Fachbereich 21 — Chemie — Institut für Anorgan. Chemie, D-1000 Berlin 33, Fabekstr. 34—36.

* ΔTS ist der der Temperaturdifferenz proportionale Ausschlag auf dem Kompensationsschreiber².

Abb. 1. Die kryoskopische Depression ΔTS als Funktion der Zugabe an H_5JO_6 bei der Acidifikation $x=1,0$.

Abb. 2. Die kryoskopische Depression ΔTS als Funktion der Zugabe an H_5JO_6 bei der Acidifikation $x=1,5$.

Ist c_0 die Konzentration der vorgelegten Molybdatlösung, c_n die Konzentration aller Fremdionen am Äquivalenzpunkt und n^* das Verhältnis c_0/c_n , dann muß am jeweiligen Äquivalenzpunkt die folgende Beziehung gelten:

$$p' = n^* (1 + 2 q' - p' (r + s)).$$

Da bei der betrachteten Komplexbildung der pH-Wert konstant bleibt, gilt weiterhin

$$r = \frac{q'}{p'} \rightleftharpoons p' = n^* (1 + q' - s \cdot p') \quad s = \frac{n^* (q' + 1) - p'}{n^* \cdot p'}.$$

Für die Molybdatlösung der Acidifikation $x=0$ liefert die kryoskopische Titration $n^*=2$ und $p'=q'$.

Abb. 3. Lage der Knickpunkte, ausgedrückt durch das Verhältnis $z = J : Mo$, bei der Titration von Molybdatlösungen verschiedener Acidifikation x mit Perjodsäure.

Damit lassen sich folgende Reaktionsgleichungen aufstellen:

¹ K. F. JAHR, G. WIESE u. G. SCHUCHARDT, Z. physik. Chem. N.F. **61**, 73 [1968].

² G. WIESE, Z. Naturforsch. **25b**, 145 [1970].

Das mit der Ultrazentrifuge in einer entsprechenden Lösung bestimmte Ionengewicht liegt etwas unter 800, d. h. Reaktionsgleichung α) gibt die Komplexbildung wieder. Die kryoskopischen Titrationen bestätigen also eindeutig die Ergebnisse, die mit Hilfe der UV-Spektroskopie erhalten werden ⁴.

Die Gerade IV a läßt sich in gleicher Weise auswerten und liefert die folgende Komplexbildungsreaktionsgleichung:

Insgesamt läuft also in Lösungen ohne frei verfügbare H^+ die folgende Reaktionsfolge ab:

³ K. F. JAHR, J. FUCHS u. G. WIESE, Z. Naturforsch. **21b**, 11 [1966].

⁴ G. WIESE, Z. Naturforsch., im Druck.

Zum EDA-Komplex von Chinolin mit Jod

Remarks on the EDA-complex of Quinolin with Iodine

HEINZ MAUSER und RAINER KRETSCHMER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen
(Z. Naturforsch. **27b**, 870–871 [1972]; eingeg. am 2. März/4. Mai 1972)

n-Donatoren (N-, O-, S- oder Se-haltige Moleküle) verschieben in verdünnten Jodlösungen die spektrale Lage der sichtbaren Jodbande kurzwellig. In unpolaren Lösungsmitteln wird die Jodbande bei 520 nm nach Zugabe von Stickstoffverbindungen, die als *n*-Donatoren wirken können, bis in den Spektralbereich von 410–430 nm verschoben. Demgegenüber hat die Zugabe von Aromaten und Äthylenverbindungen zu einer verdünnten Jodlösung in *n*-Heptan nur eine Blauverschiebung der Jodbande von 520 nm auf 490–510 nm zur Folge ¹. Chinolin kann potentiell *n*- und π -Donator in EDA-Komplexen mit Jod sein. Da EDA-Komplexe mit einer lokalisierten *n*, σ -Bindung eine wesentlich größere Bindungsenergie als viele π , σ -EDA-Komplexe besitzen, sollte in diesem Fall die Bildung des *n*, σ -EDA-Komplexes energetisch begünstigt sein. Bisher wurden bei Molekülen, die sowohl als *n*- als auch als π -Donato-

ren gegenüber Jod auftreten können, mit einer Ausnahme nur *n*, σ -EDA-Komplexe gefunden. Während in Chinolin/Jod-Gemischen in *n*-Hexan die Jodbande von 520 nm auf 420 nm verschoben wird, fanden CHAUDHURI und BASU ² in Chloroform eine Blauverschiebung von 520 nm auf 362 nm (28 °C). Sie vermuten, daß Chinolin in dem polaren Lösungsmittel Chloroform sowohl als *n*- als auch als π -Donator wirken kann. Für π , σ -Komplexe ist die von CHAUDHURI und BASU gefundene Blauverschiebung der Jodbande um 158 nm ungewöhnlich groß.

In Chloroform (Merck, Uvasol-Qualität; 0,8% Äthanol) (20 °C) fanden wir eine Blauverschiebung der sichtbaren Jodbande von 510 nm auf 402 nm, wenn der verdünnten Jodlösung ($8,0 \cdot 10^{-4}$ Mol/l) Chinolin (Merck, Vakuumdestillation; eingesetzte Konzentrationen $2,82 \cdot 10^{-3}$ bis $1,13 \cdot 10^{-12}$ Mol/l) zugesetzt wurde. Erst bei Zugabe größerer Mengen (über 15%) Äthanol (95-proz.) zu dieser Mischung wird das Maximum bei 402 nm kurzwellig bis in den Spektralbereich von 360 bis 370 nm verschoben. Die sichtbare Jodbande liegt in 95-proz. Äthanol bei 443 nm, eine weitere Absorption bei 362 nm. Da eine Äthanolzugabe von 1% zur Ausgangslösung (Jod und Chinolin in $CHCl_3$) die Jodbande praktisch nicht weiter ins Kurzwellige verschiebt, muß angenommen werden, daß auch in reinem Chloroform nur eine Blauverschiebung der Jodbande um 108 nm auftritt und daß Chinolin auch in Chloroform ausschließlich als *n*-Donator wirkt. Wahr-

Sonderdruckanforderungen an Professor Dr. H. MAUSER, Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen, D-7400 Tübingen, Wilhelmstraße 56.