

## Untersuchungen im System $\text{PO}_4^{3-} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{O}^+$

Von H.-J. LUNK und B. LIETZKE

Berlin, Sektion Chemie der Humboldt-Universität

**Inhaltsübersicht.** Mittels der Methode der molaren Verhältnisse und der von uns modifizierten JOB-Methode der kontinuierlichen Variationen wurde erstmalig die Zusammensetzung von Heteropolywolframaten im UV-Absorptionsbereich am Beispiel des (1P:12W)-Komplexes bestimmt.

Durch UV-absorptionsspektroskopische Untersuchung wurde gezeigt, daß in mit HCl angesäuerten  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Lösungen nur das Dodekawolframatophosphat-Anion  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  gebildet wird.

Durch UV-absorptionsspektroskopische und pH-metrische Untersuchungen von (1 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ :12 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ )- und reinen  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ -Lösungen in Abhängigkeit vom Säuregrad Z wurde ermittelt, daß die Komplexbildung bei  $Z = 23 \text{ H}_3\text{O}^+ / 12 \text{ WO}_4^{2-} = 1,92$  abgeschlossen ist. Der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Verbrauch wurde für  $Z = 2,0$  zu 5 mol  $\text{H}_3\text{O}^+ / 1$  mol  $\text{HPO}_4^{2-}$  berechnet.

Nach der Verdünnungsmethode von BABKO wurde die Stabilitätskonstante von  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  zu  $\beta_K = 2,4 \cdot 10^{12} \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$  bestimmt.

## Investigations in the System $\text{PO}_4^{3-} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{O}^+$

**Abstract.** By means of the molar ratio and Job's method of continuous variations modified by us the composition of heteropolytungstates was determined using for the first time UV absorption spectroscopic techniques.

For the case of the 1P:12W complex it is shown: In  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  solutions acidified with HCl only the 12-tungstophosphate anion  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  is formed. The complex formation in dependence on the acid degree Z is complete at  $Z = 23 \text{ H}_3\text{O}^+ / 12 \text{ WO}_4^{2-} = 1,92$ . For  $Z = 2,0$  the consumption of  $\text{H}_3\text{O}^+$  has been calculated to be 5 moles  $\text{H}_3\text{O}^+ / 1$  mole  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

Using BABKO's dilution method the stability constant of  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  was determined to be  $\beta_K = 2,4 \cdot 10^{12} \text{ l}^2 \cdot \text{mole}^{-2}$ .

Das System  $\text{PO}_4^{3-} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{O}^+$  wählten wir als Modell zur Untersuchung des Bildungsmechanismus eines Heteropolywolframats aus, da die sich bildende Dodekawolframatophosphorsäure  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  in der Literatur bereits eingehend charakterisiert ist [1].

Die genaue Kenntnis der Darstellungsbedingungen und des Stabilitätsbereiches ist von Bedeutung insbesondere für die Synthese instabiler und schwierig darzustellender Heteropolywolframate der gleichen Anionenstruktur, z. B. mit  $\text{Al}^{\text{III}}$  oder  $\text{Cr}^{\text{III}}$  als Zentralatom. UV-absorptionsspektroskopische und pH-metrische Untersuchungen des Phosphat—Wolframat-Systems sind bisher nicht durchgeführt worden.

Im System  $\text{PO}_4^{3-} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{O}^+$  treten zwei verschiedene Heteropolyanionen auf, das Dodekawolframatophosphat-Anion  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  sowie das 18-Wolframatodiphosphat-Anion  $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ , die jedoch unter gänzlich voneinander abweichenden Bedingungen gebildet werden [2]. Das Dodekawolframatophosphat-Anion ist gemäß der KEGGIN-Struktur aufgebaut, die durch Röntgenstrukturanalyse des Dodekawolframatophosphorsäure-pentahydrats ermittelt wurde [3]. Die Röntgenstrukturuntersuchungen der Verbindungen mit einem W:P-Verhältnis von 18:2 zeigten [4], daß der Komplex aus zwei  $\text{PW}_9\text{O}_{31}$ -Fragmenten des KEGGIN-Anions aufgebaut ist.

### 1. Untersuchungen zur Charakterisierung von Dodekawolframatophosphat- und 18-Wolframatodiphosphat-Ionen

Die Bildung der „Phosphorluteowolframsäure“  $\text{H}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  und ihres Ammoniumsalzes  $(\text{NH}_4)_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  wurde erstmals von KEHRMANN [5] und später von KERKER u. Mitarb. [6] beschrieben.

Im Gegensatz zur Dodekawolframatophosphorsäure bildet sich die 18-Wolframatodiphosphorsäure bei großem Überschuß an Phosphorsäure unter anhaltendem Kochen. Bei Überprüfung der in der Literatur beschriebenen Darstellungsmethoden ergeben sich molare Verhältnisse des eingesetzten Wolframats und Phosphats von 1 mol W:(1–6) mol P und hohe Säuregrade  $Z = c_{\text{H}_3\text{O}^+}/c_{\text{WO}_4^{2-}}$  etwa 20.

Zur Charakterisierung der (1P:12W)- und der (2P:18W)-Verbindung wurden die UV-Absorptionsspektren im Bereich von 340–220 nm und die IR-Spektren (KBr-Technik) im Bereich von 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  registriert. Für die genannten Untersuchungen wurden  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 29\text{H}_2\text{O}$  reinst (VEB Berlin-Chemie) und  $(\text{NH}_4)_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ , das nach Methode [5] synthetisiert wurde, eingesetzt.

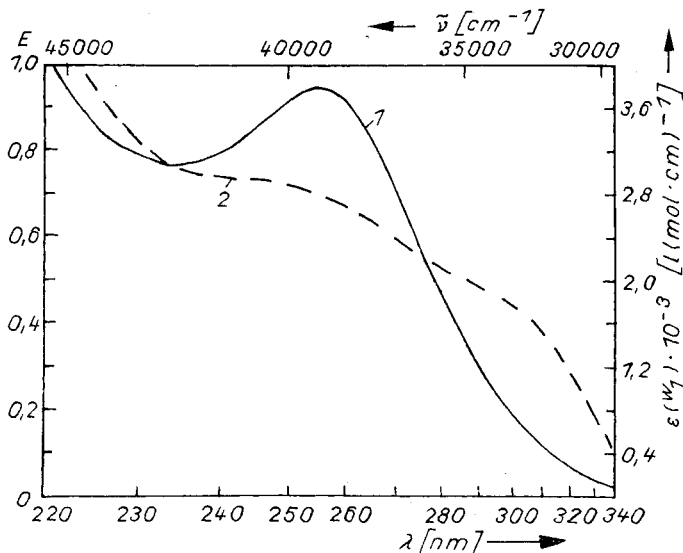


Abb. 1 Absorptionsspektren von 1 –  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ; 2 –  $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$   $c_{\text{W}_i} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $d = 1,0 \text{ cm}$

Die UV-Spektren beider Verbindungen bei gleicher Wolframatkonzentration  $c_{\text{W}_i} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  sind in Abb. 1 dargestellt. Dodekawolframatophosphorsäure zeigt die für Heteropolywolframat-Anionen der KEGGIN-Struktur charakteristische Absorptionsbande um 260 nm. Zur Charakterisierung der Absorptionsbande werden die Lage des Absorptionsmaximums und -minimums  $\lambda_{\text{max}}$  und  $\lambda_{\text{min}}$ , die entsprechenden molaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{\text{max}}$  und  $\epsilon_{\text{min}}$  sowie deren Differenz  $\Delta(\epsilon_{\text{max}} - \epsilon_{\text{min}})$  benutzt, wobei insbesondere  $\lambda_{\text{max}}$  und  $\Delta(\epsilon_{\text{max}} - \epsilon_{\text{min}})$  die entscheidenden Kriterien für die vollständige Bildung eines Heteropolyanions sind:

$$\begin{aligned}\lambda_{\text{max}} &= 255 \text{ nm} \\ \epsilon_{255}(\text{W}_1) &= 3,80 \cdot 10^3 \triangleq \epsilon_{255}(\text{W}_{12}) = 4,56 \cdot 10^4 \text{ l} (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1} \\ \lambda_{\text{min}} &= 234,5 \text{ nm} \\ \epsilon_{234,5}(\text{W}_1) &= 3,09 \cdot 10^3 \triangleq \epsilon_{234,5}(\text{W}_{12}) = 3,72 \cdot 10^4 \text{ l} (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1} \\ \Delta(\epsilon_{\text{max}} - \epsilon_{\text{min}}) &= 0,84 \cdot 10^4 \text{ l} (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}.\end{aligned}$$

Des weiteren wurden durch Neutralisation von  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ -Lösungen mit NaOH Lösungen der Salze  $\text{NaH}_2[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ ,  $\text{Na}_2\text{H}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  und  $\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  hergestellt, für die im untersuchten Konzentrationsbereich UV-Spektren registriert wurden, die mit dem der freien Säure identisch sind.

Deutlich wird das unterschiedliche Absorptionsverhalten des  $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ -Ions gegenüber dem  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ -Ion, das durch die veränderte Anionenstruktur bedingt ist. Die Absorptionskurve des  $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ -Ions ist durch zwei Schultern bei etwa 290 nm bzw. 245 nm gekennzeichnet:

$$\begin{aligned}\epsilon_{290}(\text{W}_1) &= 1,96 \cdot 10^3 \triangleq \epsilon_{290}(\text{W}_{18}) = 3,53 \cdot 10^4 \text{ l} (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1} \\ \epsilon_{245}(\text{W}_1) &= 2,96 \cdot 10^3 \triangleq \epsilon_{245}(\text{W}_{18}) = 5,33 \cdot 10^4 \text{ l} (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}.\end{aligned}$$

Das UV-Absorptionsspektrum des 18-Wolframatodiphosphat-Anions wurde mit dem von VANDALEN und MELLON [7] angegebenen verglichen. Der Verlauf der Absorptionskurven ist identisch, jedoch erfolgte in der genannten Arbeit keine quantitative Auswertung der UV-Absorptionsspektren.

Die IR-Spektren von  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 29 \text{ H}_2\text{O}$  und  $(\text{NH}_4)_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$  unterscheiden sich nicht in dem Maße wie ihre UV-Spektren voneinander. Es sind lediglich geringe Verschiebungen der Absorptionsbanden, die durch die verschiedenen W—O-Schwingungen hervorgerufen werden, sowie die Abnahme der Absorptionsintensität der Schwingungen des  $\text{PO}_4$ -Tetraeders für  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 29 \text{ H}_2\text{O}$  gegenüber  $(\text{NH}_4)_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$  zu beobachten. Die aufgenommenen IR-Spektren sind mit den in der Literatur für  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x \text{ H}_2\text{O}$  [8] und  $(\text{NH}_4)_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot x \text{ H}_2\text{O}$  [9] angegebenen identisch.

## 2. Bestimmung der Zusammensetzung des sich in Phosphat-Wolframat-Lösungen bildenden Heteropolykomplexes

Im Rahmen unserer Untersuchungen im System  $\text{PO}_4^{3-}-\text{WO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{O}^+$  wurde zur Bestimmung der Zusammensetzung des sich bildenden Heteropolyanions neben der Methode der molaren Verhältnisse erstmalig die Methode der kontinuierlichen Variationen nach JOB [10] angewandt.

### 2.1. Methode der molaren Verhältnisse

Bei konstanter Konzentration der einen und variabler Konzentration der zweiten Komponente wird bei ausgewählten Wellenlängen die Extinktion  $E_2$  gemessen. Der Knickpunkt der Sättigungskurve entspricht dem Verhältnis der stöchiometrischen Koeffizienten des Komplexes.

Für den im System  $\text{PO}_4^{3-}-\text{WO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{O}^+$  sich bildenden Heteropolykomplex wurde versucht, nach dieser üblichen Methode die Zusammensetzung zu ermitteln. Die Bestimmung der Komplexzusammensetzung mit dieser Methode gelang für die verschiedensten Serien nicht; es wurden keine Sättigungskurven

erhalten. Meistens sind die Kurven sogar durch Geraden zu approximieren. Abb. 2 zeigt zwei „Sättigungskurven“ für ein ausgewähltes Phosphat—Wolframat-System, bei denen der Knickpunkt einem Verhältnis 1 P:12 W zugeordnet werden könnte.

Die Auswertung wird möglich, wenn die Differenz zwischen Absorptionsmaximum und -minimum  $\Delta(E_{\max} - E_{\min})$  gegen das Verhältnis der komplexbildenden Komponenten aufgetragen wird (Abb. 3). Für die verschiedenen Serien wird ein unterschiedlicher Kurvenverlauf festgestellt. Jedoch wird für das molare Verhältnis von 1 P:12 W, das der Zusammensetzung des gebildeten Heteropolykomplexes entspricht, bei allen untersuchten Lösungen ein Knickpunkt beobachtet.

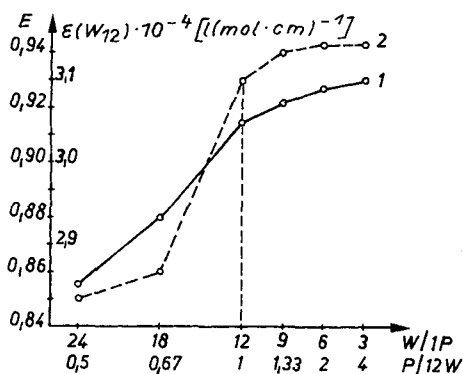


Abb. 2

Abb. 2 Methode der molaren Verhältnisse:  $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{:Na}_2\text{WO}_4$ .  $Z = 1,17$ ;  $c_{\text{WO}_4^{2-}} = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = \text{const.}$ ;  $d = 1,0 \text{ cm}$ . 1 —  $E_{250}$  (4 h/80°C); 2 —  $E_{256}$  (4 h/80°C)

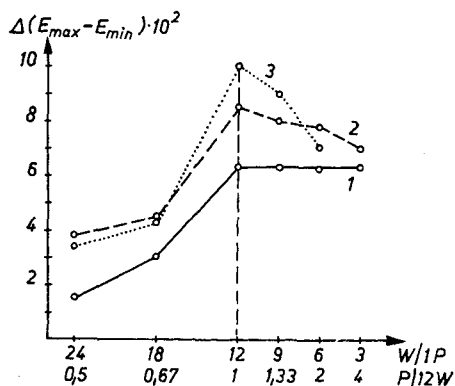


Abb. 3

Abb. 3 Methode der molaren Verhältnisse.  $c_{\text{WO}_4^{2-}} = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ; 4 h/80°C;  $d = 1,0 \text{ cm}$ . 1 —  $Z = 1,17$ ;  $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{—Na}_2\text{WO}_4$ ; 2 —  $Z = 1,5$ ;  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{—Na}_2\text{WO}_4$ ; 3 —  $Z = 1,5$ ;  $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{—Na}_2\text{WO}_4$

## 2.2. Methode der kontinuierlichen Variationen nach Job

Unter den von uns ermittelten Versuchsbedingungen gestattet diese Methode, die Komplexzusammensetzung von Heteropolywolframat-Ionen im UV-Absorptionsbereich exakt zu bestimmen.

Die Bestimmung der Zusammensetzung von Heteropolykomplexen mittels der Methode der kontinuierlichen Variationen nach Job ist bisher nur für das Molybdat-System bekannt, z. B. [11]. Im Wolframat-System wurde diese Methode auf Grund der störenden Absorption von sich bildenden Aquopolywolframat-Ionen bis jetzt nur im VIS-Bereich für die d—d-Übergänge des farbigen Zentralions  $\text{Cr}^{\text{III}}$  angewandt [12, 13].

Da in reinen angesäuerten Wolframatlösungen bei  $Z = 1,50$  das Metawolframat-Ion  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$  vorliegt, dessen molarer Extinktionskoeffizient beim Absorptionsmaximum  $\epsilon_{\text{ma}}$  in der gleichen Größenordnung wie der des Dodeka-

wolframatophosphat-Anions  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  liegt, modifizierten wir die Methode der kontinuierlichen Variationen, so daß eine Auswertung zur Bestimmung der Komplexzusammensetzung möglich wurde [10].

Die Auswertung erfolgte für die Differenz zwischen Absorptionsmaximum und -minimum bei verschiedenen Phosphor:Wolfram-Verhältnissen (Abb. 4). Das Maximum der Kurve tritt bei einem P:W-Verhältnis 1:12 auf, was der Zusammensetzung des Heteropolyanions  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  entspricht.

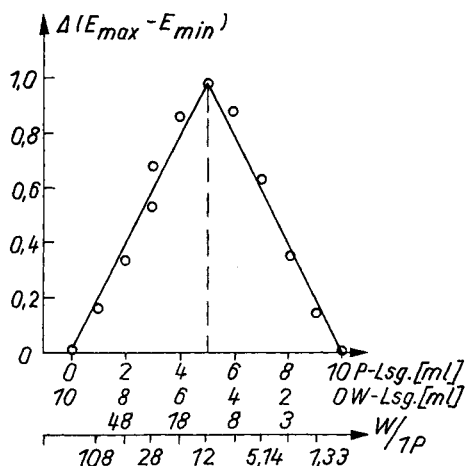


Abb. 4 Isomolare Serie von  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ -Lösung ( $Z = 1,5$ ) und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Lösung der Summenkonzentration  $c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

### 3. UV-absorptionsspektroskopische und pH-metrische Untersuchungen von Phosphat-Wolframat-Lösungen in Abhängigkeit von Säuregrad, Temperatur und Reaktionsdauer

Um die Bedingungen für die Komplexbildung umfassend zu untersuchen, wurden UV-Absorptions- und pH-Messungen in Abhängigkeit von Säuregrad  $Z$ , der Temperatur und der Zeitdauer des Erwärmens für (1 P:12 W)-Lösungen durchgeführt. Die Untersuchungen erfolgten im Konzentrationsbereich von  $2 \cdot 10^{-3}$  bis  $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , in dem noch keine Hydrolyse des Heteropoly-Anions auftritt [14].

#### 3.1. Wechselwirkung von $\text{PO}_4^{3-}$ -, $\text{HPO}_4^{2-}$ - und $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -Ionen mit wäßrigen Wolframat-lösungen für $Z = 0$

Zu 0,1 M  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ -Lösungen aus  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (REACHIM, UdSSR) wurde im molaren Phosphat-Wolframat-Verhältnis 1:12

1.  $\text{Na}_3\text{PO}_4^-$
2.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4^-$  und

3.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ -Lösung zugegeben und die Extinktion der frisch bereiteten sowie der 4 Stunden auf  $80^\circ\text{C}$  erwärmten Phosphat-Wolframat-Lösungen bei  $c_{\text{WO}_4^{2-}} = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  gemessen.

1. Bei Zugabe von  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ -Lösung wurde durch die Erhöhung der Hydroxidionenkonzentration in der Wolframatlösung eine Abnahme der Extinktion beobachtet. Nach Erwärmen dieser Lösung ist das registrierte Absorptionsspektrum mit dem einer reinen 0,01 M Monowolframatlösung identisch [15].

2. Bei Zugabe von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Lösung tritt ebenfalls infolge der Vergrößerung der Hydroxidionenkonzentration eine Verringerung der Extinktion auf. Es wird jedoch keine vollständige Desaggregation des in der Wolframatlösung vorhandenen Aquopolywolframates erreicht.

3. Wenn zu der Natriumwolframatlösung  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ -Lösung zugegeben wird, beobachtet man eine Zunahme der Extinktion, die in diesem Fall durch die Erhöhung der Hydroniumionenkonzentration hervorgerufen wird. Subtrahiert man vom gemessenen Spektrum die Absorptionsintensität, die einer reinen Wolframatlösung gleicher Konzentration zukommt, erhält man das für Heteropolyverbindungen der KEGGIN-Struktur charakteristische UV-Absorptionsspektrum. Der Vergleich der molaren Extinktionskoeffizienten bei  $\lambda_{\text{max}}$  mit dem des (1 P:12 W)-Komplexes ergab, daß in frisch hergestellten Lösungen etwa 3% und nach Erwärmen annähernd 4% des 1:12-Heteropolykomplexes gebildet werden.

### 3.2. UV-spektroskopische und pH-metrische Untersuchungen

#### von (1 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ :12 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ )-Lösungen in Abhängigkeit von Säuregrad, Temperatur und Reaktionsdauer

Damit die Polykondensationsreaktion durch die zugegebene Mineralsäure bestimmt wird, wurde  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Lösung verwendet. (1  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ :12  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ )-Lösungen ( $c_{\text{WO}_4^{2-}} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) wurden im Säuregradbereich  $0 \leq Z \leq 4,17$  sowie bei  $Z = 10$  und  $20$  3 Stunden auf  $80^\circ\text{C}$  bzw. 7 Stunden auf  $105^\circ\text{C}$  erwärmt. Die Absorptionsspektren wurden unmittelbar nach Verdünnen dieser Lösungen auf  $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  mit dem Beckman-Spektralphotometer DK-2 im Wellenlängenbereich 340–220 nm registriert.

Die pH-metrische Untersuchung erfolgte für frisch angesäuerte, 3 Stunden auf  $80^\circ\text{C}$  bzw. 7 Stunden auf  $105^\circ\text{C}$  erwärmte (1  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ :12  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ )-Lösungen ( $c_{\text{WO}_4^{2-}} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) mit dem Präzisions-Labor-pH-Meßgerät MV 85 (Meßkette: Glaselektrode GA 50 und Silber/Silberchlorid-elektrode SE 20).

#### 3.2.1. UV-Absorptionsspektroskopie

In Abb. 5 ist die Extinktion bei  $\lambda_{\text{max}}$  und  $\lambda_{\text{min}}$  für die angeführten (1  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ :12  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ )-Lösungen in Abhängigkeit von  $Z$  dargestellt. Im Bereich  $0 < Z \leq 1,5$  ist eine lineare Abhängigkeit der Extinktion vom Säuregrad zu beobachten. Bei  $Z \geq 1,5$  tritt eine charakteristische Änderung im Absorptionsverhalten auf, das sich von reinen angesäuerten Wolframatlösungen unterscheidet. In Gegenwart von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Lösungen läuft für  $Z > 1,5$  keine Polykondensation zu  $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ab. Gleichzeitig tritt mit zunehmendem Säuregrad eine Vergrößerung der Differenz zwischen Absorptionsmaximum und -minimum auf. Das wird besonders deutlich für  $Z = 10$  und  $20$ . Die UV-spektroskopischen Untersuchungen zeigten des weiteren den Einfluß der Temperatur auf die Komplexbildung. Beim Erwärmen der Lösungen auf  $105^\circ\text{C}$  (Kurve 3 und 4) wird bis  $Z = 2,0$  eine Verringerung der

Extinktion beobachtet, die durch den Verbrauch von Hydroniumionen bei der Bildung des Dodekawolframatophosphat-Anions bedingt ist. Bei  $Z > 2,0$  ist dieser Effekt weitgehend ausgeglichen, da bei diesen Säuregraden die Komplexbildung beendet ist und die Temperatur praktisch ohne Einfluß ist.

Der Säuregrad beeinflusst nicht nur die Absorptionsintensität, sondern auch die Lage der Absorptionsbande. In Abb. 6 ist die Lage des Absorptionsmaximums in Abhängigkeit vom Säuregrad dargestellt; Kurve 1 gilt für auf  $80^\circ\text{C}$ , Kurve 2 für auf  $105^\circ\text{C}$  erwärmte Lösungen. Bis zum Säuregrad 1,5 bleibt die Lage des Absorptionsmaximums konstant. Für  $Z > 1,5$  wird eine bathochrome Verschiebung

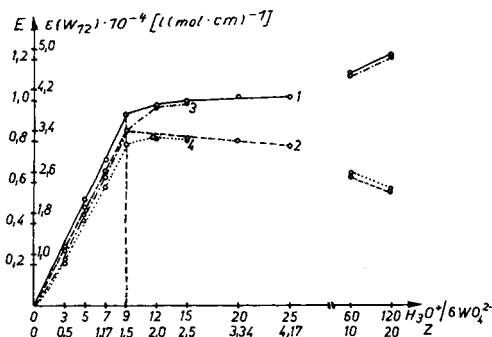


Abb. 5

Abb. 5 Abhängigkeit der Extinktion vom Säuregrad.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4:\text{Na}_2\text{WO}_4 = 1:12$ ;  $c_{\text{WO}_4^{2-}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ;  $d = 1,0 \text{ cm}$ . 1 —  $E_{\lambda_{\text{max}}}$  und 2 —  $E_{\lambda_{\text{min}}}$  (3 h/ $80^\circ\text{C}$ ); 3 —  $E_{\lambda_{\text{max}}}$  und 4 —  $E_{\lambda_{\text{min}}}$  (7 h/ $105^\circ\text{C}$ )

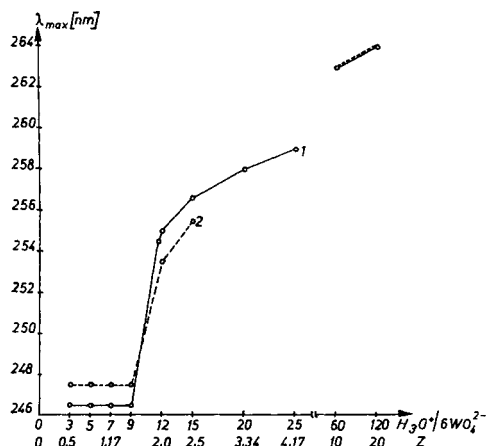


Abb. 6

Abb. 6 Abhängigkeit des Absorptionsmaximums vom Säuregrad.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4:\text{Na}_2\text{WO}_4 = 1:12$ ;  $c_{\text{WO}_4^{2-}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ;  $d = 1,0 \text{ cm}$ . 1 — 3 h/ $80^\circ\text{C}$ ; 2 — 7 h/ $105^\circ\text{C}$

der Bande beobachtet, besonders deutlich im Bereich  $1,5 \leq Z \leq 2,0$ . Der geringe Einfluß der Temperatur auf die Lage der Absorptionsbande ist durch den Grad der Komplexbildung begründet, wodurch auch die Konzentration an freien Hydronium-Ionen kleiner geworden ist.

Die quantitative Auswertung der Absorptionsspektren und der Vergleich der UV-spektroskopischen Daten mit denen für reine Dodekawolframatophosphorsäure ergaben, daß für  $Z = 1,5$  unabhängig von der Temperatur die Komplexbildungsreaktion noch nicht abgeschlossen ist. Die Absorptionsbande ist um 10 nm hypsochrom verschoben, und die Differenz der molaren Extinktionskoeffizienten für das Absorptionsmaximum und -minimum  $\Delta(\epsilon_{\text{max}} - \epsilon_{\text{min}})$  beträgt nur annähernd 50% des Wertes für reine Dodekawolframatophosphorsäure, obgleich der molare Extinktionskoeffizient beim Absorptionsmaximum annähernd dem Wert für die reine Säure entspricht. Die Lage des Absorptionsmaximums und die Extinktions-

differenz zwischen Maximum und Minimum sind somit für uns die entscheidenden Kriterien für die vollständige Bildung des (1 P:12 W)-Komplexes.

Für den Säuregrad  $Z = 2,0$  ist die Komplexbildung abgeschlossen. Die UV-Spektren sind dann identisch mit dem Spektrum für die synthetisierte Säure.

### 3.2.2. pH-metrische Untersuchung

In Abb. 7 ist die pH-Änderung für auf verschiedene Z-Werte angesäuerte (1  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ : 2  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ )-Lösungen dargestellt. In Gegenwart von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Lösung wird eine ähnliche pH-Abhängigkeit von Z wie in reinen angesäuerten

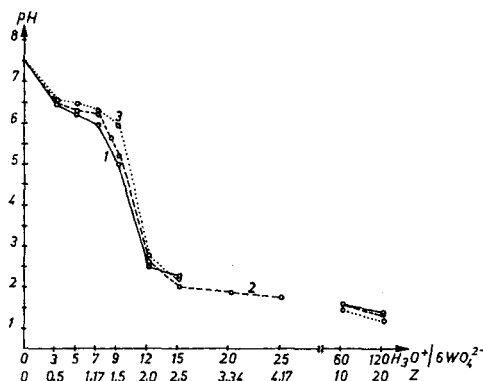


Abb. 7 Abhängigkeit des pH-Wertes vom Säuregrad.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ : $\text{Na}_2\text{WO}_4 = 1:12$ ;  $c_{\text{WO}_4^{2-}} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ;  $d = 1,0 \text{ cm}$ . 1 — frisch angesäuert; 2 — 3 h/80°C; 3 — 7 h/105°C

$\text{Na}_2\text{WO}_4$ -Lösungen beobachtet [16]. Nach Erwärmen der Lösungen tritt eine geringe Zunahme des pH-Wertes auf, die durch Verbrauch von Hydronium-Ionen bei der Komplexbildungsreaktion bedingt ist. Beim Erwärmen auf 105°C werden allerdings nicht so starke pH-Änderungen gegenüber den frisch angesäuerten Lösungen wie bei reinen  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ -Lösungen festgestellt, da die Komplexbildung in Gegenwart der  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Lösung sofort nach Mischen beider Lösungen bei Raumtemperatur einsetzt. Eine deutliche Abnahme des pH-Wertes tritt im Bereich von  $Z = 1,5 - 2,0$  auf.

Aus dem Vergleich der pH-Werte bzw. der entsprechenden Hydronium-Ionen-Konzentrationen der reinen angesäuerten Natriumwolframatlösungen bzw. der Natriumhydrogenphosphatlösung mit denen der entsprechenden (1  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ : 12  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ )-Lösungen läßt sich der Hydronium-Ionen-Verbrauch bei der Bildung des Heteropolykomplexes ermitteln. Bestimmt wurde die Abnahme der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentration durch den Vergleich der pH-Werte einer  $6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  auf  $Z = 1,5$  angesäuerten  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ -Lösung und einer  $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$   $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Lösung mit dem pH-Wert der Mischung beider Komponenten in der entsprechenden Konzentration. Für frisch bereitete und erwärmte Lösungen wurde ein Verbrauch von 0,5 mol bzw. 0,8 mol  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen pro 1 mol  $\text{HPO}_4^{2-}$ -Ionen ermittelt. Wie bereits



anhand der UV-spektroskopischen Daten ermittelt wurde, läuft die Komplexbildungsreaktion in Gegenwart von  $\text{HPO}_4^{2-}$ -Ionen bei  $Z = 1,5$  nicht vollständig ab. Auf Grund dessen wurde der Hydronium-Ionen-Verbrauch für auf  $Z = 2,0$  angesäuerte Lösungen bestimmt. Der pH-Wert einer  $5 \cdot 10^{-4}$  M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Lösung beträgt 7,30, einer auf  $Z = 2,0$  angesäuerten und auf  $105^\circ\text{C}$  erwärmten  $6 \cdot 10^{-3}$  M  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ -Lösung beträgt 2,48, und der pH-Wert des auf  $105^\circ\text{C}$  erwärmten Gemisches der komplexbildenden Komponenten ist 2,75. Hieraus ergibt sich:

$$\begin{aligned}\Delta\text{H}_3\text{O}^+ / 5 \cdot 10^{-4} \text{ M Na}_2\text{HPO}_4 &= 1,8 \cdot 10^{-3} - (5 \cdot 10^{-8} + 3,3 \cdot 10^{-3}) \\ &\cong -5 \text{ mol H}_3\text{O}^+ \text{ 1 mol HPO}_4^{2-}.\end{aligned}$$

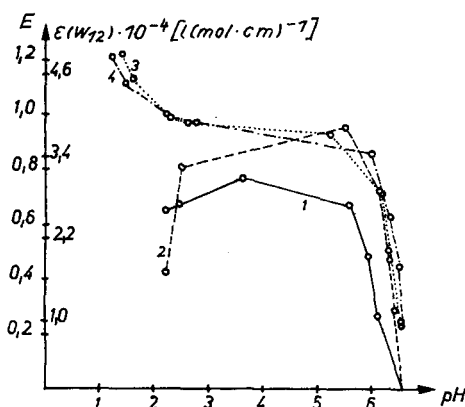
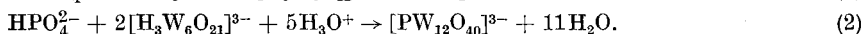
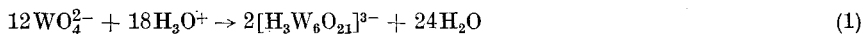


Abb. 8 Abhängigkeit der Extinktion vom pH-Wert;  $d = 1,0 \text{ cm}$  ·  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ -Lösung: 1 —  $E_{260}$  (3 h/80°C) und 2 —  $E_{\text{max}}$  (7 h/105°C) ( $1 \text{ Na}_2\text{HPO}_4$ :12  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ )-Lösung: 3 —  $E_{\text{max}}$  (3 h/80°C) und 4 —  $E_{\text{max}}$  (7 h/105°C)

Bei  $Z = 2,0$  werden für die vollständige Komplexbildung 5 mol  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen pro 1 mol  $\text{HPO}_4^{2-}$ -Ionen verbraucht. Auf Grund des ermittelten  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Verbrauchs kann die Reaktion durch die folgenden Bruttogleichungen beschrieben werden:



Gl. (1) beschreibt die Bildung des Metawolfram-Anions. In Gegenwart von  $\text{HPO}_4^{2-}$ -Ionen führt dieser Säuregrad  $Z = 1,50$  jedoch nicht zu einer vollständigen Bildung des 1:12-Heteropolykomplexes. Für die vollständige Komplexbildungsreaktion ist ein molares Verhältnis von 23  $\text{H}_3\text{O}^+$ /12  $\text{WO}_4^{2-}$ , das  $Z = 1,92$  entspricht, erforderlich.

In Lit. [17] wird eine Summengleichung für die Komplexbildungsreaktion zwischen  $\text{HPO}_4^{2-}$ - und  $\text{WO}_4^{2-}$ -Ionen in Gegenwart von Salzsäure angegeben, deren molares Verhältnis von  $\text{H}_3\text{O}^+$ - zu  $\text{WO}_4^{2-}$ -Ionen mit dem von uns ermittelten  $Z$ -Wert übereinstimmt. Die dort beschriebene Präparationsmethode erfolgt allerdings nicht entsprechend der Stöchiometrie der angeführten Summengleichung. Für die in [17] angeführte Synthese wird ein relativ großer  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Überschuß (1P: 2,17 W) und annähernd die doppelte Menge  $\text{HCl}$  ( $41,5 \text{ H}_3\text{O}^+ / 12 \text{ WO}_4^{2-}$ ) eingesetzt.

Um das Verhalten der  $(1\text{Na}_2\text{HPO}_4:12\text{Na}_2\text{WO}_4)$ -Lösungen mit reinen  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ -Lösungen ( $Z = 0,5-2,5$ ) zu vergleichen, sind in Abb. 8 die Ergebnisse der UV-spektroskopischen (Abb. 5) und pH-metrischen Untersuchungen (Abb. 7) zusammengefaßt und durch analoge Untersuchungen für die reinen  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ -Lösungen ergänzt worden. Es wird ein steiler Anstieg der Extinktion bei  $\text{pH} \approx 6$  beobachtet. Im Bereich von  $6 > \text{pH} \geq 2,5$  bleibt die Extinktion annähernd konstant. Für  $(1\text{Na}_2\text{HPO}_4:12\text{Na}_2\text{WO}_4)$ -Lösungen tritt bei  $\text{pH} < 2$  eine Zunahme der Extinktion auf, die durch den hyperchromen Effekt bei  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Überschuß hervorgerufen wird (Abb. 8, Kurve 3 und 4). In reinen  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ -Lösungen hingegen tritt insbesondere beim Erwärmen auf  $105^\circ\text{C}$  eine starke Verringerung der Extinktion auf (Abb. 8, Kurve 2), die durch die Polykondensation zu  $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  bedingt ist.

#### 4. UV-spektroskopische Bestimmung der Stabilitätskonstante des Dodekawolframato-phosphat-Anions $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$

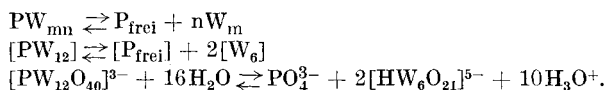
Nach der von BABKO ausgearbeiteten Verdünnungsmethode [18] wurde die Stabilitätskonstante  $\beta_k$  des Heteropolyanions  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  wie folgt bestimmt:

Eine  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ -Lösung ( $c_{\text{W}_1} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) wurde mit destilliertem Wasser  $p$ -mal verdünnt ( $p = 2; 4$ ). Dabei wächst der Dissoziationsgrad  $\alpha_1$  des Komplexes, was durch die relative „Abweichung“ vom LAMBERT-BEERSchen Gesetz verfolgt werden kann. Bei  $d = \text{const.}$  und  $E_\lambda = \epsilon_{\text{Kompl.}} \cdot c_{\text{Kompl.}} \cdot d$  ergibt sich  $\Delta E = E_1 - pE_p/E_1$ , wo  $E_1$  und  $E_p$  die Extinktionen von Ausgangs- und  $p$ -mal verdünnter Lösung bedeuten. BABKO konnte zeigen, daß bei  $\alpha \ll 1$   $\Delta E = \alpha_1(\sqrt{p} - 1)$  wird.

Für den Fall der Bildung des Komplexes  $\text{M}_m\text{L}_n$  nach der Reaktionsgleichung  $m\text{M} + n\text{L} \rightleftharpoons \text{M}_m\text{L}_n$  ergibt sich der Ausdruck

$$\beta_k = \frac{(1 - \alpha_1) c_{\text{M}}}{m (\alpha_1 \cdot c_{\text{M}})^m (n/m \alpha_1 \cdot c_{\text{M}})^n}.$$

Für die Dissoziation des  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ -Komplexes kann folgende Gleichgewichtsbeziehung angegeben werden:



Um die Einstellung des Dissoziationsgleichgewichtes zu überprüfen, wurden die UV-Absorptionsspektren der hergestellten Lösungen sofort nach Verdünnen und nach mehrtägigem Stehen gemessen. Es wurden keine Unterschiede der Dissoziationsgrade für frisch hergestellte und gealterte Lösungen festgestellt.

Für  $E_1 = 0,95$ ,  $E_2 = 0,463$  und  $E_4 = 0,221$  bei  $\lambda_{\text{max}} = 254,5 \text{ nm}$  wurde der Dissoziationsgrad  $\alpha_1 = 6,1 \cdot 10^{-2}$  und die Stabilitätskonstante  $\beta_k = 2,4 \cdot 10^{12} \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$  des  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ -Komplexes bestimmt. Daraus folgt, daß das  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ -Ion im Konzentrationsbereich  $c_{\text{W}_1} = (2,5-0,625) \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  gegenüber Hydrolyse beständig ist. Zum Vergleich seien die aus der Literatur bekannten Stabilitätskonstanten des  $1\text{Sn}:12\text{Mo}$ -Komplexes mit  $\beta = (0,7-5,0) \cdot 10^{12} \text{ l}^3 \cdot \text{mol}^{-3}$  sowie der Dodekamolybdatokieselsäure mit  $\beta = 6,0 \cdot 10^{18} \text{ l}^3 \cdot \text{mol}^{-3}$  angeführt [19].

Aus der Literatur sind keine Angaben für Stabilitätskonstanten von Heteropolywolframat bekannt. Die angeführten Stabilitätskonstanten der Heteropolyverbindungen des Molybdäns wurden für die Dissoziation in Tetramolybdaten berechnet [19]. Berechnet man die Stabilitätskonstante für die Dissoziation in hexamere Spezies, ergibt sich für Dodekamolybdatokieselsäure  $\beta = 3,3 \cdot 10^{12} \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$ . Somit liegen die Stabilitätskonstanten für Dodekamolybdatokieselsäure und Dodekawolframatophosphorsäure in der gleichen Größenordnung.

### Literatur

- [1] G. A. TSIGDINOS, Heteropolyverbindungen in: *Methodicum Chimicum* 8, 497 (1974).
- [2] G. BRAUER, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, 2. Aufl., Bd. 2, S. 1490, F. Enke-Verlag, Stuttgart 1962.
- [3] J. F. KEGGIN, *Proc. Roy. Soc. A* **144**, 75 (1934).
- [4] L. C. W. BAKER u. J. S. FIGGIS, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 3794 (1970).
- [5] F. KEHRMANN, *Z. anorg. Chem.* **1**, 431 (1892).
- [6] M. KERKER, D. LEE u. A. CHOU, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 1539 (1958).
- [7] E. VANDALEN u. M. G. MELLON, *Anal. Chem.* **36**, 1068 (1964).
- [8] C. ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF, R. THOUVENOT u. R. FRANCK, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **280**, 751 (1975).
- [9] N. A. CVETKOV u. L. M. KARINA, *Zh. Neorg. Khim.* **20**, 1236 (1975).
- [10] B. LIETZKE u. H.-J. LUNK, *Z. Chem.* **17**, 271 (1977).
- [11] F. P. SUDAKOV, L. A. OBUCHOVA u. T. I. CENSKAJA, *Zh. Analit. Khim.* **25**, 765 (1970).
- [12] V. I. SPICYN, I. D. KOLLI, H.-J. LUNK u. S. F. ALIEVA, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1969**, 987.
- [13] V. I. SPICYN, I. D. KOLLI, T. I. EVČENKO u. H.-J. LUNK, *Zh. Neorg. Khim.* **18**, 2176 (1973).
- [14] N. CALU u. L. MOCANU, *An. Stiint. Univ. „Al. I. Cuza“ Iasi, Sect. 1c*, **20**, 145 (1974).
- [15] H.-J. LUNK u. B. LIETZKE, *Z. Chem.* **17**, 385 (1977).
- [16] B. LIETZKE, Diplomarbeit, Humboldt-Univ. Berlin 1976.
- [17] G. JANDER u. E. BLASIUS, *Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum*, 6., 7. Aufl., S. 144, S. Hirzel Verlag, Leipzig 1965.
- [18] *Spektroskopicheskie metody v chimii kompleksnykh soedinenij*, Herausgeber V. M. VDOVENKO, S. 39, Izdatel'stvo „Chimija“, Moskva/Leningrad 1964.
- [19] S. A. MOROSANOVA, V. N. MUZYKANTOVA, L. A. ŠKATOVA u. I. P. ALIMARIN, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1975**, 1919.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. März 1977.

Anschr. d. Verf.: Dr. H.-J. LUNK und B. LIETZKE, Sektion Chemie d. Humboldt-Univ.,  
DDR-104 Berlin, Hessische Str. 1/2