

**A MOLIBDENÁT-IONOK ÉS A HIDROGÉN-PEROXID
KÖZÖTTI REAKCIORÓL**

Doktori értekezés

**írta és a József Attila Tudományegyetem
Természettudományi Karához benyújtja**

**Mády György
okleveles vegyész**

**Készült a József Attila Tudományegyetem Szervetlen
és Analitikai Kémiai Intézetének irányításával**

Budapest 1964



Diss. B 349.



Bevezetés

Egyes fémionok a hidrogén-peroxid oxidációs és redukciós sebességét, némely esetben a reakció irányát is befolyásolni képesek. Ezen hatások tekintetében főként az átmeneti fémek tűnnek ki. E fémionok szerepének felderítéséhez igen fontos annak megállapítása, hogy milyen összetételű és szerkezetű vegyület képződik hidrogén-peroxid hatására. Ezért dolgozatomban az egyik leghatásosabb katalizátornak, a molibdenát-ionoknak a hidrogén-peroxiddal való reakcióival kívánok foglalkozni.

A korábbi eredmények áttekintése

A hidrogén-peroxid és a molibdenát-ionok között végbemenő folyamatokat már számos szerző tanulmányozta, azonban a keletkezett termék összetételére és stabilitására vonatkozó megállapítások ellentmondóak.

Werther /1/ figyelte meg elsőként a hidrogén-peroxid és a molibdén-trioxid között létrejövő reakciót midőn bárium-peroxidot és molibdén-trioxidot oldott fel kénsavban. Ilyenkor az oldat sárga színűvé változott, amelyet a hidrogén-peroxid hatásának tulajdonított.

Schöne /2/ megerősítette Werther megfigyeléseit, de észrevette azt is, hogy molibdén-trioxid jelenlétében a hidrogén-peroxid bomlása is lejátszódik.

Bärwald /3/ megállapította, hogy a molibdénsav kénsav tartalma hidrogén-peroxidban sárga színű vegyület képződése közben feloldódik; ugyanakkor a hidrogén-peroxid neutrális molibdenát oldatban egy barna színű, igen gyorsan bomló vegyület keletkezése közben reagál. Ezzel szemben az ugyancsak semleges kémhatású $\text{NH}_4/6 \text{ Mo } 70_{24}$ összetételű vegyület viselkedését eltérőnek találta, amely a savas pró-

bákhöz hasonlóan sárga színű oldat képződése közben reagált. További vizsgálatai során megállapította, hogy

1. a sárga szín éterbe nem rázható át /ellentétben a kromáttal/,
2. az oldat színe savak hatására mélyül,
3. lugok hozzáadása az oldat elszíntelenedéséhez és oxigénfejlődéshez vezet.
4. A savanyu oldat fémcink hatására zöld színűre változik. Az oldat kálium hexaciano-ferrát /II/-vel és kálium-rodaniddal közönséges molibdenát reakciókat ad.
5. A peroxi-molibdenátot tartalmazó oldat ólom-nitráttal, bárium-kloriddal, ezüst-nitráttal, merkuri-kloriddal csapadékot ad.

Eredményei alapján azonban nem tudott állást foglalni abban a kérdésben, hogy "valódi", vagy "nem valódi" peroxi-származék keletkezik.

Melikoff és Pissarjevskij /4/ megfigyelték, hogy lugos kálium-molibdenát $K_2MoO_4 + 3KOH$ hidrogén-peroxiddal mély vörös színű oldat keletkezése közben reagál, amelyből hűtés hatására alkoholban nem oldható vörös színű kristályok válnak le. A kristályok rövid idő eltelte után megsárgulnak.

Cammerer /5/ megállapította, hogy hidrogén-peroxidban oldott molibdénsavból az oldat bepárlásával egy sárga színű aktív oxigént tartalmazó vegyület állítható elő $2\text{MoO}_4\text{H}_2\text{O}_2\text{H}_2\text{O}$ összetétellel, amely hidrogén-peroxidot tartalmazó vizes oldatból átkristályosítható.

Möller /6/ Bärwald eredményeit vette részletesebb vizsgálat alá. Kristálytanilag vizsgálta a Bärwald módszerével előállított peroxi-molibdenát kristályokat. Azonos kristálytani adatok ellenére az aktív oxigén tartalomban eltérést talált.

$3/\text{NH}_4/6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ összetételű ammónium-polimolibdenátot oldott fel hidrogén-peroxidot tartalmazó vizes oldatban, majd a terméket kristályosította. A hidrogén-peroxid koncentrációtól függően két különböző aktív oxigén tartalmú oldatot nyert:

- a. $3/\text{NH}_4/2 \cdot 0.7\text{MoO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ összetételű narancs színű,
- b. $3/\text{NH}_4/2 \cdot 0.5\text{MoO}_4 \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ összetételű sárga színű kristályokat.

Az aktív oxigént tartalmazó molibdenátok kémiai tulajdonságait vizsgálva megállapította, hogy

1. a hidrogén-peroxid tartalom kálium-permanganáttal megtitrálható,

2. a peroxi-molibdénsav éterrel nem rázható ki,
3. lugok hatására az oldat elszíntelenedik és oxigénfejlődés következik be,
4. a $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 0.7\text{MoO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ összetételű kristályok vákuumban foszfor-pentoxid felett szárítva víztartalmukat elvesztik, de aktív oxigéntartalmuk változatlan marad.
5. Az aktív oxigénben gazdagabb peroxi-molibdenát oldatából foszfátionok hatására salétromsavas közegben nem válik le a közismert ammónium-foszfor-molibdenát csapadék, míg az aktív oxigénben szegényebb oldatból igen. Az utóbbi esetben a peroxid-tartalom csak a csapadék szűrletében volt található.

Eredményei első három pontja alapján nem kapunk pontos képet a hidrogén-peroxid molibdenát kötését illetően, a 4. és 5. pontok azonban "valódi" peroxi vegyület létrejöttére utalnak.

Pissarjevskij /7/ a hidrogén-peroxid molibdénsav reakció termokémiáját vizsgálta. Kénsavval savanyított nátrium-molibdenát oldathoz hidrogén-peroxidot adott változó mennyiségben, majd mérte a felszabaduló reakcióhőt.

H_2O_2	:	H_2MoO_4	arány esetén	8,08 kkal
2 H_2O_2	:	H_2MoO_4	" "	+12,32 "
3 H_2O_2	:	H_2MoO_4	" "	+12,32 "
4 H_2O_2	:	H_2MoO_4	" "	+12,40 "

A mérési adatokból látszik, hogy 1:1 mólarány esetében több hő szabadul fel, mint a 2:1 mólarány esetében mért reakcióhő fele. Ennek alapján az aktív oxigén mennyisége szerint két peroxi-molibdenát vegyületet különböztetett meg.

Brede /8/ a hidrogén-peroxid és a molibdén-sav között létrejövő reakciót vizsgálta. Kénsavval savanyított nátrium-molibdenát oldathoz hidrogén-peroxidot adott, majd a szabad hidrogén-peroxid mennyiségét az éter-viz megoszlás alapján az éteres fázisban vizsgálta. Mérései szerint 0,05 m oldatban a feltételezett H_2MoO_4 összetételű vegyület 6%-ban összetevőire disszociál.

A hidrogén-peroxid molibdénsav reakciót más oldalról a hidrogén-peroxidnak állandó molibdenát koncentráció /0,05 m/ melletti változtatása közben fellépő színváltozás alapján is megvizsgálta. Ugy találta, hogy 1:1 H_2O_2 : H_2MoO_4 mólarányig az oldatok fényelnyelése növekszik, majd a hidrogén-peroxid további növelésekor 2:1 mólarányig csökken a fényelnyelés. Ezek a vizsgálatok a hidrogén-per-

oxid tartalomban eltérő komplexek létezése mellett szólnak.

Rosenheim, Hakki és Krause /9/ hidrogén-peroxidnak különböző típusu molibdenátokkal történő reakcióit vizsgálták. Neutrális alkáli-molibdenát nagy feleslegben alkalmazott hidrogén-peroxiddal reagáltatva barna színű oldatot eredményez. Az oldatból H_2MoO_8 összetételű kristály válik le, amely azonban rövid idő alatt elbomlik.

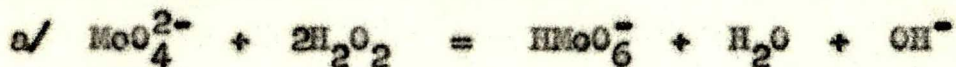
Paramolibdenátból és más polimolibdenátokból hidrogén-peroxiddal olyan aktív oxigént tartalmazó vegyületeket nyertek, amelyekben az $O_{aktív} : Mo$ molarány 1 és 2 között volt. Sikerült egy $BaO \cdot 2MoO_3 \cdot 0,4 \cdot 6H_2O$ összetételű vegyületet is előállítaniuk.

Glen /10/ a hidrogén-peroxid és molibdenátionok között lezajló reakciókat a hidrogénion-koncentráció függvényében vizsgálta. Semleges alkáli-molibdenátból kiindulva mély vörös színű oldatot kapott, amely oxigén fejlődés közben gyorsan elbomlott.

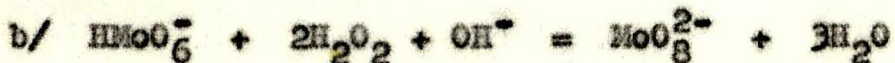
Savanyu molibdenát oldatot reagáltatva sárga stabilis oldatot nyert.

Különböző polimolibdenátokból aktív oxigént tartalmazó kristályos anyagot állított elő.

1. Az eredetileg semleges alkáli-molibdenát oldat pH-ja hidrogén-peroxid hatására emelkedik, azonban nagy feleslegben alkalmazva a pH újbóli csökkenését eredményezi. A létrejövő reakciókat a következő egyenletekkel írta le:



Nagy feleslegben alkalmazott hidrogén-peroxid esetében:



Az a/ egyenlet alapján hidroxilionok képződnek, amelyek pH emelkedést okoznak. Feleslegben alkalmazott hidrogén-peroxid b/ egyenlet szerinti reakciót eredményezi, amely hidroxilionok megkötését eredményezi.

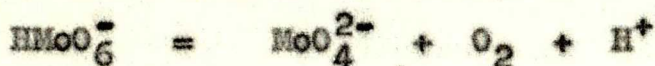
2. Az a/ egyenlet szerint a maximális pH-n, vagyis amikor a b/ egyenlet szerint még nem játszódik le reakció, a hidroxilion koncentráció meghatározása alapján az adódott, hogy a molibdenátionoknak csupán 1%-a alakul át diperoxi származékká. A reakció kvantitatívva tehető, ha a keletkezett hidroxilionokat semlegesítjük:



Ha az oldat molibdénre számítva kevesebb mint 2 mól hidrogén-peroxidot tartalmaz, akkor savanyításakor a pH erőteljes csökkenése csak akkor

figyelhető meg, ha a sav mennyisége a $H^+ / 2H_2O_2$ mólarányt túlhaladta.

3. Amennyiben hidrogén-peroxidot nagy feleslegben tartalmazó és c/ egyenlet szerint savval semlegesített nátrium-molibdenát oldatban a hidrogén-peroxid elbomlásával párhuzamosan haladó pH-változást követjük, erőteljes pH-csökkenést csak akkor tapasztalunk, amikor a $H^+ : H_2O_2$ mólarány $1/2$ fölé emelkedik. A diperoxi-molibdenát ekkor a



egyenlet szerint bomlik el.

A fenti kísérleti eredményekből megállapítható, hogy a korábbi szerzők által feltételezett monoperoxi-molibdénsav $/H_2MoO_5/$ nem létezik.

4. Megfigyelte, hogy olyan molibdenát oldatban, amely molibdenát nélonként 1 ekvivalensnél több savat tartalmaz, azaz polimolibdenátok jelenlétében, kis mennyiségű hidrogén-peroxid hatására peroxi-hexamolibdenát keletkezik. A peroxi-hexamolibdenát színét mély sárgának találta.

A peroxi-hexamolibdenát diffúzióállandóját vizsgálva megállapította, hogy a polimolibdenátok és a hidrogén-peroxid diffúzióállandója megegyezik.

Amennyiben polimolibdenátokat nagyobb hidrogén-peroxid felesleggel hozunk össze, diperoxi-

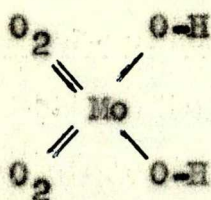
monomolibdenát keletkezik, azaz depolimerizáció játszódik le:



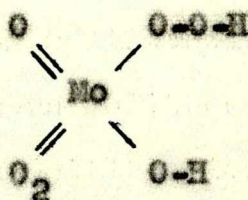
5. Neutrális alkáli-molibdenát nagy feleslegű hidrogén-peroxiddal tetraperoxi-molibdenát képződése közben reagál.

6. A hidrogén-peroxid és a jodidion, valamint a tioszulfát közötti reakciókban a molibdenát ionok homogén katalizátorként működnek.

7. Diperoxi-molibdenát oldatban a diffúzió-állandó mérésével molibdenátra nézve monomer iont határozott meg, a szerkezetre vonatkozólag a következő képleteket javasolta.



a.



b.

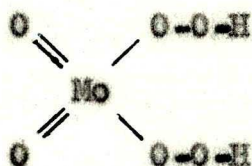
Martinez /14/ / $\text{NH}_4/2^0.2\text{MoO}_3$ összetételű dimolibdenátot luggal titrált. A luffogyás alapján megállapította, hogy az oldat / $\text{NH}_4/2^0.\text{MoO}_3$ és H_2MoO_4 keverékének megfelelően viselkedett, ahol a molibdénsav kétbázisu savként volt megtitrálható. Hidrogén-peroxid hozzáadásakor a luffogyás csökkent. Molibdenát mólonként 2 mól hidrogén-peroxidot alkalmazva a luffogyás megszűnt. A titrálás alapján fel-

nak a hidrogén-peroxiddal való reakcióit vizsgálta és mérte a hidrogén-peroxid és molibdenátionok oldatában a pH változását. Adataiból az alábbi egyensúlyra nyert egyértelmű állandókat:



$$K = \frac{[\text{HMoO}_6^-] [\text{OH}^-]_2}{[\text{MoO}_4^{2-}] [\text{H}_2\text{O}_2]^2} = \frac{10^{-14-\text{pH}}}{[\text{MoO}_4^{2-}] [\text{H}_2\text{O}_2]^2}$$

Mérései szerint a hidrogén-peroxid és a nátrium-molibdenát 0,1 - 7,0 : 1 molarány tartományban a fenti reakcióegyenlet szerint reagál; monoperoxi-molibdenát létezése nem volt bizonyítható. A diperoxi-molibdenát szerkezetére vonatkozólag a vegyület tulajdonságai alapján a következő /d/ formulát javasolta:



d.

A hidrogén-peroxid és a polimolibdenátok közötti reakcióval kapcsolatban következő megállapításokra jutott.

Neutrális molibdenát oldatot savval titrálva azonnal erőteljes pH csökkenés tapasztalható pH 6-ig, majd csak 1,5 ekvivalens sav hozzáadása

után figyelhető meg újabb pH változás. /I.ábra./ A titrálási görbe alakja hidrogén-peroxid jelenlétében lényegesen megváltozik.

Kevés hidrogén-peroxidot tartalmazó molibdenát oldatban két inflexiós pont figyelhető meg. Az első inflexiós pontig a keletkezett hidroxil-ionok semlegesítése játszódik le, míg a második egybeesik a hidrogén-peroxidot nem tartalmazó oldatban meghatározható inflexiós pont értékével.

A két inflexiós pont közötti különbség a hidrogén-peroxid mennyiségének növelésekor csökken. Amennyiben a $H_2O_2 : MoO_4^{2-}$ molarány a 2 értéket eléri, vagy túlhaladja, a két inflexiós pont egy ponttá olvad.

A titrálási görbék alapján megállapította, hogy a molibdenátnak savak hatására bekövetkező polimerizációja hidrogén-peroxid jelenlétében elmarad, továbbá a diperoxi-molibdenát $-OONa$ csoportja nem fejt ki pufferhatást, ami erős savas csoportra utal.

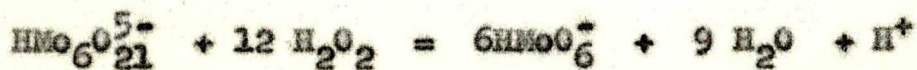
Az előző reakciót más oldalról is megvizsgálta. Ha előzetesen megsavanyított molibdenát oldathoz hidrogén-peroxidot adunk pH emelkedés csak abban az esetben nem tapasztalható, ha az alkalmazott sav mennyisége molibdenát mólonként lega-

lább 1 ekvivalens volt. Amennyiben az alkalmazott sav mennyisége 1 ekvivalensnél több volt, hidrogén-peroxid hozzáadásakor pH csökkenés volt megfigyelhető.

Jól definiált polimolibdenátoknak hidrogén-peroxiddal való reakciója során felszabadult hidrogénionok mennyisége a következő általános egyenlettel számítható ki.

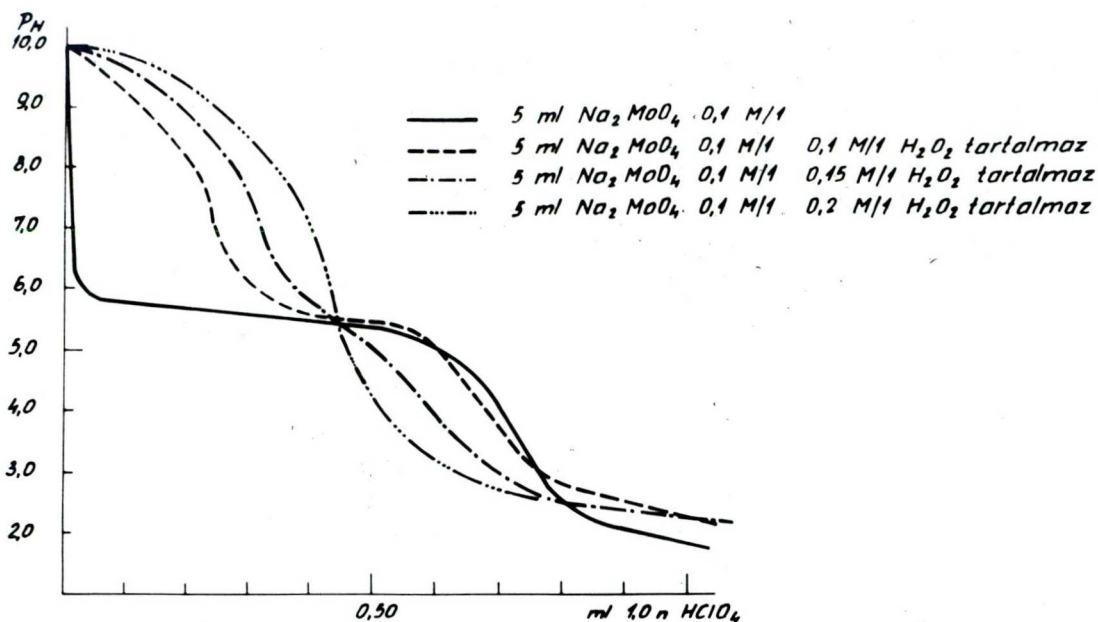


Csányi ezen megállapításai ellentmondanak a Jahr által képviselt felfogásnak, aki szerint a következő egyenlet írja le a hidrogén-peroxiddal végbemenő reakciót:



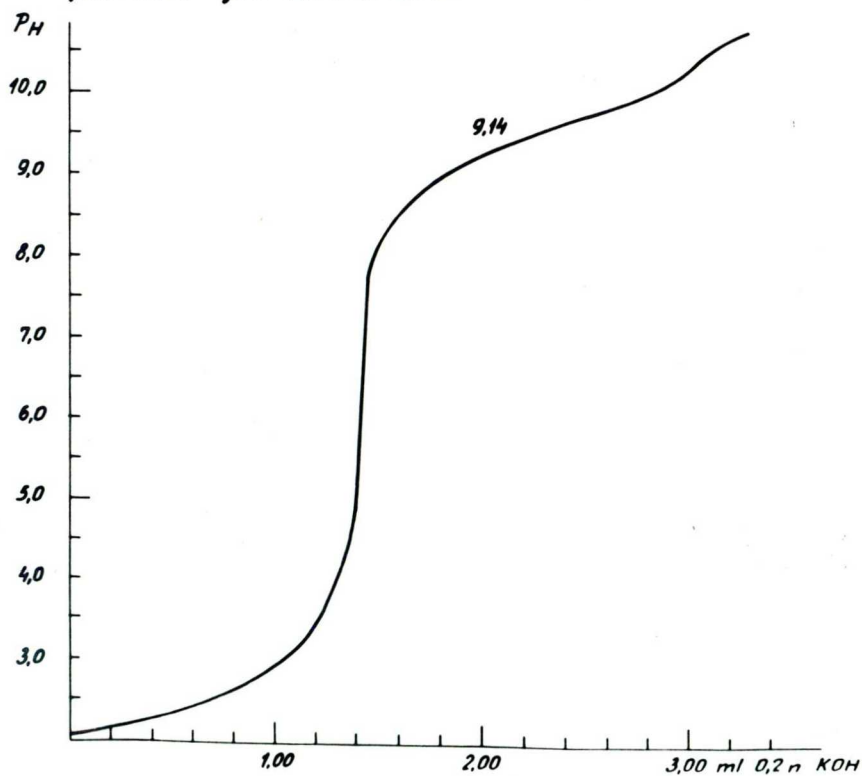
Csányi meghatározta a diperoxi-molibdénsav savi disszociációs állandóit is. Kationcserélő oszlopon alkálimentes peroxi-molibdénsavat állított elő, amelyet kálium-hidroxiddal titrált. A pH-változást üvegelektóddal mérte. A titrálási görbén két inflexiós pontot talált pH 6 és 10,1 értéknél /II.ábra./. A félneutralizációhoz tartozó pH-értékek alapján meghatározott savi disszociációs állandók értékei:

$$K_1 = 3 \cdot 10^{-3} \quad K_2 = 7 \cdot 10^{-10}$$



I. ábra.

Nátrium-molibdenát titrálása perklórsavval hidrogén-peròxid jelenlétében.



II. ábra.

$2,35 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ diperoxi-molibdén-sav titrálása kálium-hidroxiddal.

A peroxi-polimolibdenátok létezésével kapcsolatban megállapította, hogy a tetramolibdenát oldat hidrogén-peroxiddal titrálva azonnal pH csökkenést mutat, amely a polimolibdenátoknak peroxidálódás közben végbemenő dezaggregálódására utal.

Csányi, Jahr és Blanke / 15 / következtetéseit vitatva megállapította, hogy a dimer anion felvétele ellen szólnak a diperoxi-molibdenát tulajdonságai. A titráláskor tapasztalt lúgfogyasztás, valamint a papirkromatográfiás vizsgálatok monomer formára utalnak. Jahr és Blanke méréseit $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on végezték, amelyben már dimerizáció is végbemehet, de az elegykristály képződésének lehetősége sem zárható ki, amely ugyancsak a részecskeszám csökkenését eredményezheti.

Tridot /18/ peroxi-molibdén-savat állított elő molibdén-trioxidnak tömény hidrogén-peroxidban való oldásában, majd az oldatot bepárolta. A keletkezett peroxi-molibdén-savat termogravimetriáson vizsgálta és összetételét H_2MoO_5 -nek találta.

A fentiek szerint készített peroxi-molibdén-sav vizes oldatának lúggal való neutralizációját vizsgálta üvegelektrod segítségével. 0,1 m oldatot titrálva a görbén 0,75 és 1,5 Na : Mo mólarányánál talált inflexiós pontot / III. ábra/. Az

első inflexiós pontig:



a második inflexiós pontig:



Az egyenletek szerint az első inflexiós pontig az egyszerű monoperoxi-molibdénsav dimerizálódik és nem peroxidált tetramolibdenát is képződik.

Az első és második inflexiós pont között a nem peroxidált tetramolibdenát monolibdenáttá alakul át.

A második inflexiós pont után az oldat elszintelenedését figyelte meg, amelyet a peroxi-molibdenát elbomlásával magyarázott:

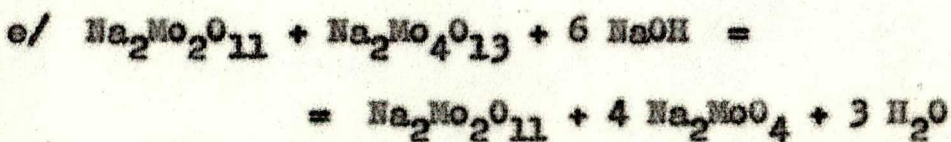


Vizsgálatai során a már említett monoperoxi-molibdénsavhoz neutrális nátrium-molibdenátot adott, amely mint neutrális só a pH-ra várhatólag nem gyakorol hatást. Mérései azonban a peroxi-molibdenát oldat pH növekedését jelezték.

Neutrális nátrium-molibdenátot és peroxi-molibdénsevat különböző molarányban elegyítve $/X \text{ mól Na}_2\text{MoO}_4 + /1-X/ \text{ mól H}_2\text{MoO}_5/$ mérte a pH változást. A mérések során $X=0,33$ -nál tapasztalt inflexiót. /IV.ábra./ A változást a

d/ $4 \text{H}_2\text{MoO}_5 + 2 \text{Na}_2\text{MoO}_4 = \text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_{13} + \text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_{11}$
egyenlettel magyarázta.

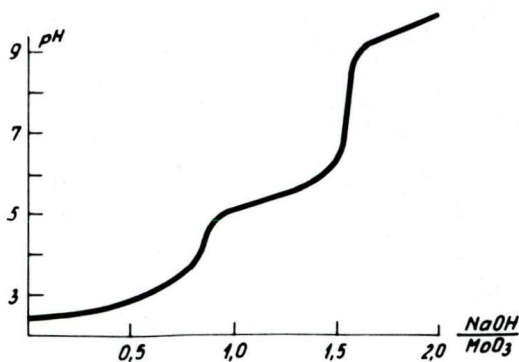
Amennyiben a $4 \text{H}_2\text{MoO}_5 + 2 \text{Na}_2\text{MoO}_4$ összetételű oldatot nátrium-hidroxiddal titrált, az inflexiós pontot az össz-molibdenátra nézve 1 ekvivalens lúg hozzáadásánál tapasztalta:



Ha a nem peroxidált molibdenát mennyiségét növelte, az esetben a lúggal való titrálásnál az első és második inflexiós pont közötti lúgfogyasztás növekedett.

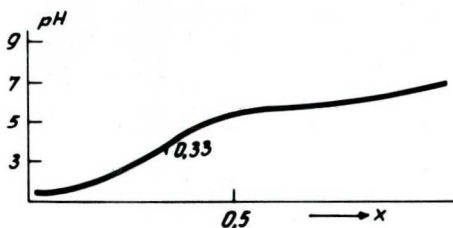
Abban az esetben pedig, ha a $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Mo}$ arányt hidrogén-peroxid hozzáadásával növeli, a két inflexiós pont közötti különbség csökken és $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Mo}$ 2:1 mólarány elérésekor már a két inflexiós pont egybeesik. Az inflexiós pontok helyzetét a $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Mo}$ és $\text{NaOH} : \text{Mo}$ mólarányok alapján az V. ábra tünteti fel. Az ábra matematikai vizsgálata alapján megállapítja, hogy a neutralizáció folyamán csak egy $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Mo} = 2:1$ összetételű peroxi-molibdénsav létezik, amelyhez $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_{13}$ -ból kiindulva

f/ $\text{Na}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13} + 8 \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{NaOH} = 2 \text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_{11} + 9 \text{H}_2\text{O}$
azaz $\text{Na} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 2$ aránynál lehet eljutni.



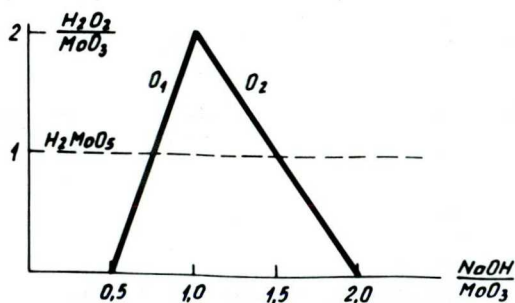
III. ábra.

$\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ összetételű peroxi-molibdén-sav titrálása nátrium-hidroxiddal.



IV. ábra.

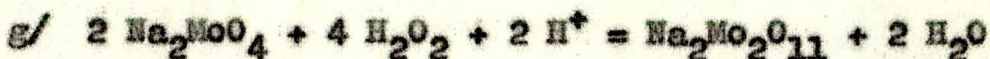
A pH változása $\text{H}_2\text{MoO}_5 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$ rendszerben.
 $x = \text{H}_2\text{MoO}_4$ $|1-x| \text{ Na}_2\text{MoO}_4$



V. ábra.

A különböző $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{MoO}_3$ molarány esetében végzett neutralizációs titráláskor az infleksiós pont változása a $\text{NaOH} : \text{MoO}_3$ függvényében.

Neutrális molibdenátból kiindulva pedig



reakcióegyenlettel írja le a folyamatot.

Ezen vizsgálatai alapján a diperoxi-molibdenátot Jahr és Lothar, valamint Souchay felfogásával egyezésben dimernek tekinti és kimondja, hogy a szilárd állapotban megfigyelt monoperoxi-molibdenát oldatban nem létezik.

A peroxi-molibdenátok stabilitását illetően megállapította, hogy a diperoxi-származék pH 6 alatt stabilis, magasabb pH-nál azonban elbomlik.

Cheuveau, Souchay és Tridot /19/ spektrofotometriás módszerrel vizsgálták a hidrogén-peroxid molibdenát rendszert változó mennyiségű sav alkalmazása mellett. Megállapították, hogy 0,01 m molibdenát esetében a fényelnyelés a $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Mo}$ 1:1 aránynál a 0:1 és 2:1 arányok esetén mért fényelnyelés értékei közé esett, és megegyezik a peroxidált és nem peroxidált vegyületek elnyelésének összegével. Ezen az alapon kimondták, hogy a monoperoxi-vegyület nem létezik /VI.ábra./.

Amennyiben 2:1 mólarányon túl növelték a hidrogén-peroxid mennyiségét, a szinkép maximumának helyén növekedett az extinkció, a szinkép alakja ugyanakkor változatlan maradt. A 2:1 mólaránynál

mért extinkciót, viszonyítva a nagy feleslegben alkalmazott hidrogén-peroxid esetében mért extinkciókhoz, megállapították, hogy a $2 \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{MoO}_3$ összetételű vegyület 10^{-2} m oldatban 15%-ban összetevőire disszociált.

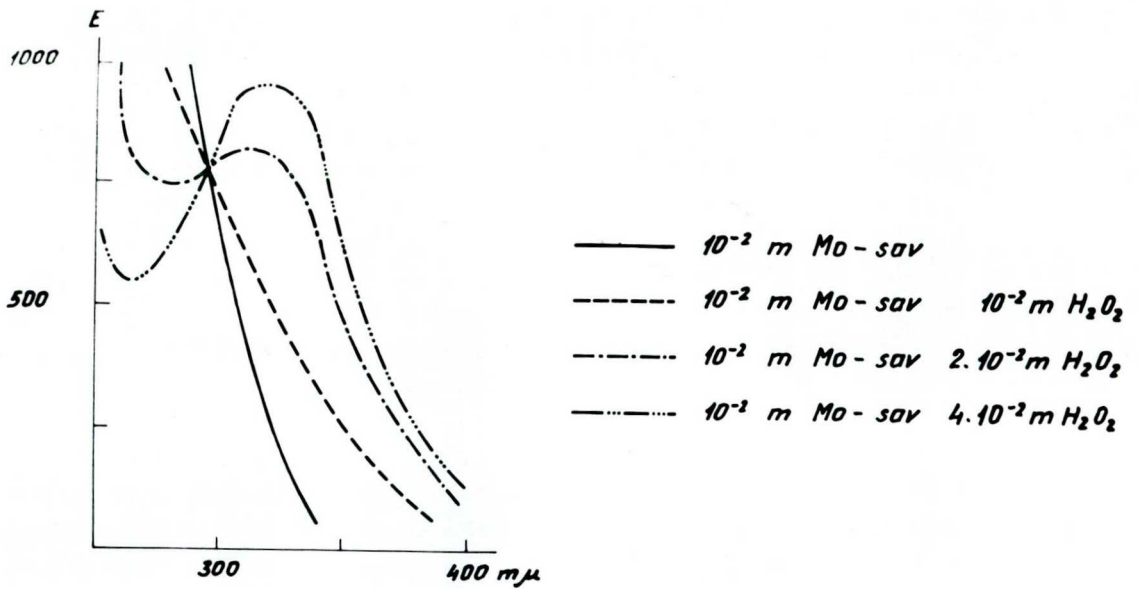
Ismeretes, hogy a molibdenát anionok sav feleslegben molibdenát kationná alakulnak át. Ennek analógiájaként azt várták, hogy a peroxi-molibdenát erősebb savanyításkor ugyancsak peroxi-molibdenát kationná alakul át. A diperoxi-molibdenát elnyelési szinképét erősebb savanyítás mellett megvizsgálva kizárólag a maximum helyének a látható irányába való kismértékű eltolódását találták, a görbe alakja azonban változatlan maradt. Ezen eredmény változatlan szerkezetre utal. /VII.ábra./

Alacsonyabb hidrogén-peroxid-molibdenát mólárány esetén a szinképek értékelésekor diperoxi-származékot találtak. Ezen eredményüket úgy értékelik, hogy a diperoxi-molibdenát anionok, amelyek

$\left[\begin{array}{c} \text{Mo}_2\text{O}_7 \\ \text{O}_4 \end{array} \right]^-$ dimer formában existálnak molibdenát kationokat $\text{HMo}_2\text{O}_6^{+}$ kötnek meg, a

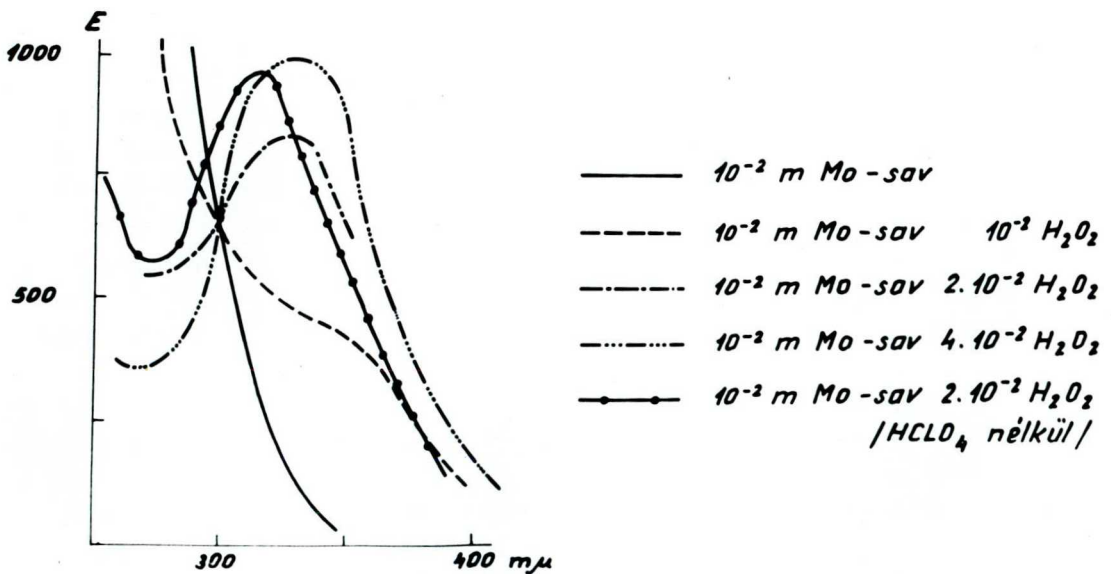
$\text{HMo}_2\text{O}_6^{+} \left[\begin{array}{c} \text{Mo}_2\text{O}_7 \\ \text{O}_4 \end{array} \right]^-$ összetétel szerint.

Pissarjevski termokémiai méréseit pedig úgy értelmezik, hogy az 1:1 mólárányig az anionok per-



VI. ábra.

Molibdénsav elnyelési szinképének hidrogén-peroxid hatására bekövetkező változása.



VII. ábra.

Molibdénsav elnyelési szinképének hidrogén-peroxid hatására bekövetkező változása savas oldatban $[8 \cdot 10^{-2}$ m $HClO_4$]

oxidálódnak, 1:1 és 2:1 mólarány között a molibdenát kationok alakulnak át peroxidált anionokká. A folyamat második részében a reakcióhő csökkenést molibdenát kationoknak anionokká való átalakulását kísérő endoterm folyamat okozta.

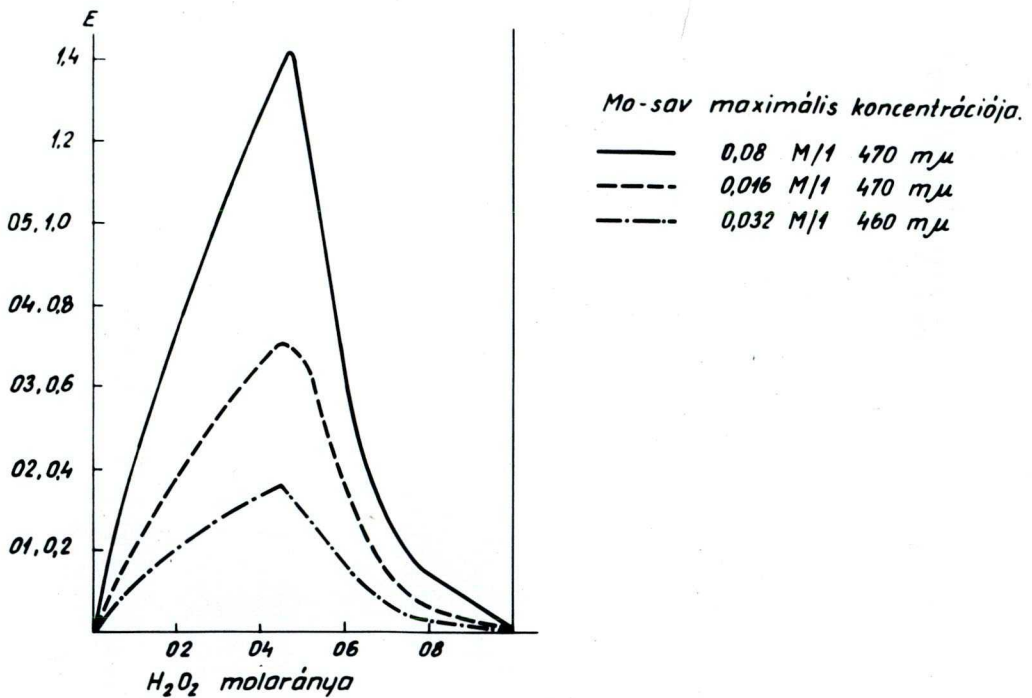
Richardson /20/ spektrofotometriás, konduktometriás és potenciometriás módszerekkel vizsgálta a hidrogén-peroxid molibdénsav rendszert.

Vizsgálataihoz ioncserélő gyantával előállított alkálimentes molibdénsavat használt. Spektrofotometriás vizsgálatainál a Job-féle folytonos variáció módszert alkalmazta. A méréseket több kiindulási koncentráció mellett elvégezve a VIII. ábrán látható változásokat tapasztalta.

Azonos molibdénsav koncentrációnál az alkalmazott hidrogén-peroxid mennyiségét változtatva és a fényelnyelést több hullámhosszon mérve a IX. ábrán feltüntetett változást észlelte.

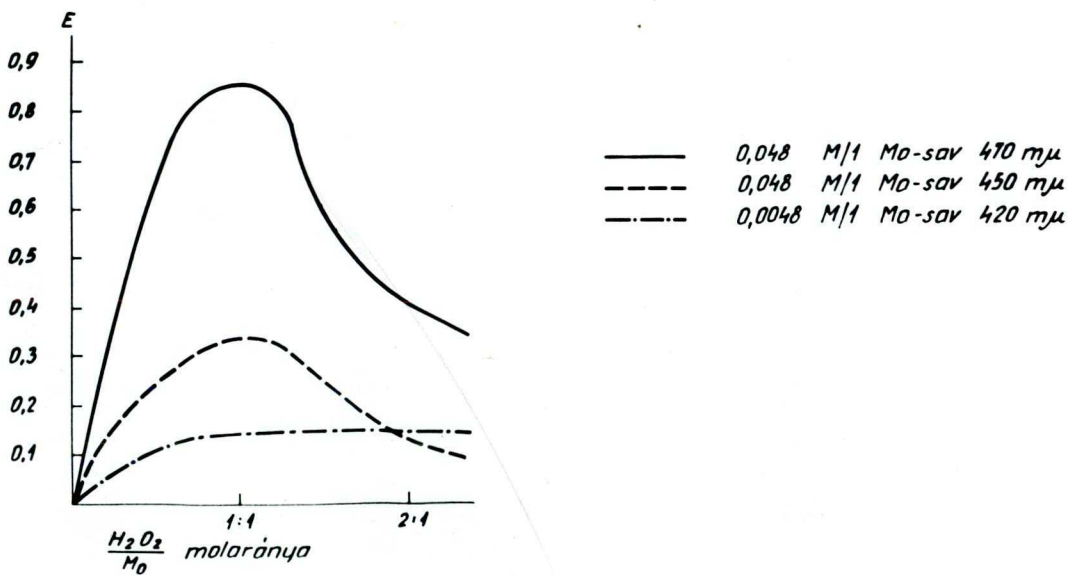
A különböző $H_2O_2 : MoO_4^{2-}$ mólaránynál azonos kiindulási molibdénsav koncentráció esetében a X. ábra szerinti elnyelési szinképeket kapta.

Hidrogén-peroxid-molibdénsav rendszerben megmérte a pH változását is. $H_2O_2 : Mo$ 1:1 mólarányig pH csökkenést tapasztalt, majd 2:1 mólarányig jelentős pH csökkenést nem talált. 2:1 mól-



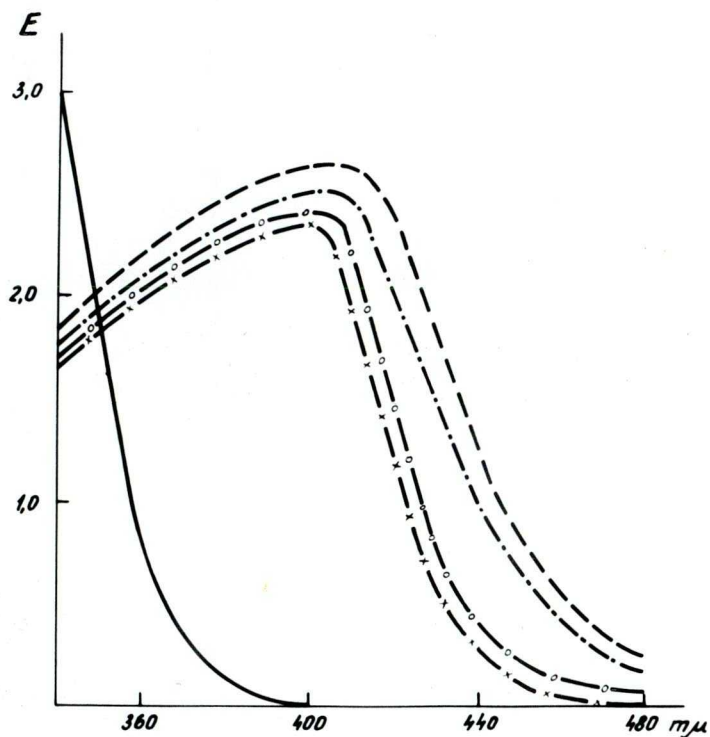
VIII. ábra.

Molibdénsav extinkciójának változása hidrogén-peroxid hatására a Job-féle folytonos variáció módszerével vizsgálva.



IX. ábra.

Molibdénsav extinkciójának változása hidrogén-peroxid hatására.



- $5 \cdot 10^{-2} \text{ m H}_2\text{MoO}_4$
- - - $4.2 \cdot 10^{-2} \text{ m H}_2\text{MoO}_5, 10^{-1} \text{ m HClO}_4 \text{ -ben}$
- · - $4.2 \cdot 10^{-2} \text{ m H}_2\text{MoO}_5$
- · · $4.2 \cdot 10^{-2} \text{ m H}_2\text{MoO}_6 \text{ feleslegben H}_2\text{O}_2, 10^{-1} \text{ m HClO}_4$
- - - $4.2 \cdot 10^{-2} \text{ m H}_2\text{MoO}_6 \text{ feleslegben H}_2\text{O}_2$

X. ábra.

Molibdénsav elnyelési szinképének hidrogén-peroxid hatására bekövetkező változása.

arány tullépése után újbóli pH esökkenést figyelt meg.

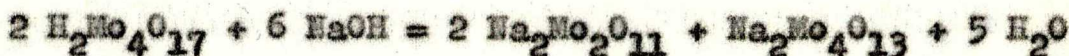
Ugyancsak mérte a vezetőképesség változását is. 1:1 molarányig a vezetőképességben mérsékelt emelkedést talált, majd csak a 2:1 molarány tullépése után észlelt további vezetőképesség változást.

Kolorimetriás, potenciometriás és kondukto-metriás mérései alapján azt a következtetést vontá le, hogy alkálimentes molibdénsavból kiindulva két különböző peroxi-molibdenát vegyület képződik 1:1 és 2:1 molarány szerint.

Cheuveau, Souhay és Tridot által feltétele-zett HMo_2O_6^+ kationok létezését sem elektroforézis-sel, sem kationcseréléssel nem tudta bizonyítani.

Véleménye szerint az 1:1 molarány szerint képződött peroxi-molibdénsav 4-szeresen aggregált termék. Szerinte az ioncserélt molibdénsavban a mo-libdén 4-szeresen polimerizált alakban van jelen $\text{H}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$, amelyhez ha hidrogén-peroxid kapcsoló-dik nem tapasztalható vezetőképesség változás. A-mennyiben a peroxidálódás dezaggregáció útján menne végbe, akkor hidrogén-peroxid hozzáadásakor vezetőképesség változást kellett volna tapasztalni.

Az 1:1 molarányu peroxi-molibdénsav semle-gesítését a következő folyamat útján képzelte el.



Ez a folyamat az ekvivalenciapontok, valamint a reakció végterméke tekintetében azonos a Tridot féle elképzeléssel.

A $\text{H}_2\text{Mo}_4\text{O}_{17}$ összetételű peroxi-molibdénsavból nagyobb mennyiségű hidrogén-peroxid hatására diperoxi-molibdénsav képződik.



A potenciometrikus és konduktometrikus mérések alapján a 2:1 mólarányú peroxi-molibdenát savi disszociációállandóját a Henderson egyenlet alapján $7 \cdot 10^{-3}$ -nak találta.

Griffith /21/ a semlegesített diperoxi-volframatot jég-víz-kálium-nitrát eutektikum fagyáspontjára gyakorolt hatása alapján $4.8 - 2.2 \cdot 10^{-2}$ m oldatban dimérnek találta. A diperoxi-molibdenát higabb oldatban végzett kriozkópiái mérések alapján szintén dimernek bizonyult.

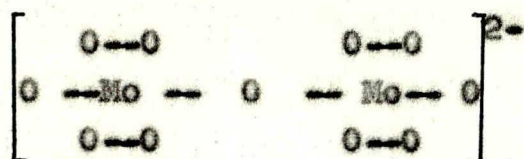
Kálium-diperoxi-molibdenátot $/\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_{11} \cdot 3\text{H}_2\text{O}/$ és kálium-diperoxi-volframatot $/\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_{11} \cdot 3\text{H}_2\text{O}/$ állított elő, amelyet foszfor-pentoxid felett óvatos melegítéssel vízmentesített. A vízmentesített vegyületek infravörös szinképét vizsgálta. Az infravörös szinképekben H-O-O és H-O kötésekre jellemző sávokat nem észlelt, ugyanakkor fém-oxigén-fém kö-

tésre jellemző frekvenciák megfigyelhetők voltak.

Tömény /3 m/ diperoxi-volframát oldatban a Raman-szinkép vizsgálatoknál W-O-W kötéseket kimutatta.

Mérései alapján kimondja, hogy a diperoxi-molibdenát és volframát oldatban, csakugy mint szilárd állapotban, $\text{Mo}_2\text{O}_{11}^{2-}$ típusu dimer anion formában létezik.

Az anion valószínű szerkezete:



Izo-polimolibdenátok tanulmányozása

A hidrogén-peroxid és a molibdenátionok között végbemenő reakciók értékeléséhez azokat a változásokat is figyelembe kell venni, amelyek a molibdenát oldatokban savanyítás hatására játszódnak le. Közismert, hogy a molibdenátionok sav hatására polimerizálódnak, azonban a kialakult poli-anion szerkezete tekintetében a megállapítások eltérőek.

Jander /22/ a molibdenát oldat vezetőképességét és a molibdenát diffúzióállandójának sav hatására bekövetkező változását mérte. Mérései alapján $\text{Mo}_3\text{O}_{11}^{4-}$, $\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{6-}$, $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$, és $\text{Mo}_{24}\text{O}_{78}^{12-}$ ion

képződésére következtetett.

Byé /23/ vezetőképességi, potenciometriás és krioszkiapiás mérésekkel $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ polianion keletkezését állapította meg. Nagyobb koncentrációban és erősebb savanyításra $\text{Mo}_4\text{O}_{13}^{2-}$ összetételű anion képződését figyelte meg.

Carpeni /24/ potenciometriás és spektrofotometriás mérésekkel 0,001-0,025 m oldatban 3/2 ekvivalens sav hozzáadásakor figyelt meg jellemző anion kialakulást, amely $\text{Mo}_4\text{O}_{13}^{2-}$ összetételűnek talált. Méréseinél igen hig oldatban $/3 \cdot 10^{-4} \text{ m/}$ már csak monomer aniont állapított meg.

Lindqvist /25/ röntgendifrakciós és spektrofotometriás mérésekkel /26/ $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ és $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ ionok létezését állapította meg.

Csányi /27/ papirkromatográfiás módszerrel vizsgálta a molibdenátionok sav hatására bekövetkező aggregációját. Megfigyelései szerint savanyítás hatására nem keletkezik egységes termék, hanem egy aggregációs egyensúly alakul ki. A legstabilisabb poliionnak a hexamolibdenátot találta.

Sasaki, Lindqvist és Sillén /28/ potenciometriás uton végzett egyensúlyi vizsgálatoknál a savanyítás növelésével $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{5-}$ és $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ polianionok képződését állapította meg.

Richardson /29/ kationcserélő gyantán állított elő alkálimentes molibdénsavat, amelyet nátrium-hidroxiddal titrált. A titrálást pH és vezetőképességi méréssel követte. Mérései szerint a molibdénsav $H_2Mo_4O_{13}$ összetételű izo-polisav alakjában existál. Koncentráltabb oldatokban a paramolibdenát jelenlétére utaló töréspontok is megtalálhatók a titrálási görbéken.

Cannon /30/ nátrium-molibdenát oldatot sávvá titrált, majd pH és spektrofotometriás méréssel követte a változásokat. Vizsgálatai szerint sav hatására

$$4 Na_2MoO_4 + 6 HCl = Na_2O/MoO_3/4 + 3 H_2O$$

egyenlettel leírható folyamat megy végbe.

Cooper és Salmon /31/ a polimolibdénsavat pH-metrikus titrálással, valamint R-Cl alakú anioncserélő gyantán beálló egyensúlyok segítségével vizsgálták. Méréseik szerint egy Cl^- ion 2-5 molibdenáttal cserélődik ki a gyantán. Titrálási görbéken 1:2 és 1:5 $H^+ : Mo$ mólaránynál kaptak jellegzetes töréspontokat. Méréseik szerint $Mo_4O_{13}^{2-}$ és $Mo_{10}O_{32}^{2-}$ összetételű polisavak keletkeznek.

Chari és Jain /32/ ioncserélő gyantán előállított molibdénsavat luggal való titrálással vizsgálták. Híg oldatokban $/10^{-4} m/a$ titrálásnál a

polisav depolimerizációjára jellemző titrálási görbét nem kapták meg, hanem a monomer savra jellemzőt nyerték.

Heitner-Wizguin és Cohen /33/ a polimolibdenátok kialakulását tanulmányozták különböző pH-n R-Cl alakú anioncserélő gyantán kialakult egyensúlyok segítségével. 0,2 m oldatokban alacsonyabb pH-kon Cl^- ionok $\text{Mo}_4\text{O}_{13}^{2-}$ és $\text{HMo}_4\text{O}_{13}^-$ ionokkal cserélődnek ki.

Nátrium-molibdenátnak savval való titrálásakor H^+ : Mo 3:2 aránynál inflexiós pontot figyeltek meg, amely a tetramolibdenát képződését megerősíti.

0,0025 m vagy annál higabb oldatban a titrálási görbéken az inflexiós pont elmosódott, amely a polimerizáció elmaradására enged következtetni.

A polimolibdenátok vizsgálatával foglalkozó közlemények még nem adnak a polianion szerkezetére vonatkozólag egységes megállapításra lehetőséget. Az utóbbi időkben megjelent közlemények, amelyek megbízhatóbb módszerekkel végzett méréseket közölnek, megerősíteni látszanak Csányinak korábbi megállapítását, amely szerint a molibdenátionok viz kilépéssel kondenzáció útján aggregálódnak. A polimerizációs fok tekintetében 4x aggregáció látszik

a legvalószínűbbnek, némely adat a még nagyobb polimerizáció mellett bizonyít.

A korábbi eredmények kritikai összefoglalása

Az előbbi időrendi áttekintésből kiderül, hogy a hidrogén-peroxid és a molibdenátion közötti reakció tekintetében nem alakult ki egységes fel-fogás. A vizsgálatok kezdeti szakaszában főként arra törekedtek, hogy a reakció végtermékeit izolálják és összetételüket meghatározzák. E vizsgálatok rendkívül eltérő O_{akt} : molibdén mólarányt állapítottak meg. Az esetek legnagyobb részében 1 alatti értékeket találtak. Semleges oldatot alkalmazva sikerült egy 2-nél magasabb aktív oxigén tartalmú peroxi-molibdenátot is előállítani, amely rendkívül bomlékonynak bizonyult.

A kezdeti vizsgálatok meglehetősen változatos eredményei a peroxi-molibdenát bomlékonyságával és szennyezések jelenlétével értelmezhetők.

A későbbi kutatások kizárólag az oldatokban végbemenő folyamatok megfigyelésére irányultak. Modern vizsgálati módszerek alkalmazásával a megállapítások közelebb kerültek ugyan egymáshoz, azonban több ellentmondó kísérleti eredmény miatt végső kö-

vetkeztetést mindenképpig levonni nem lehetett.

Oldatokban végzett vizsgálatok alapján az $O_{akt.}$: molibdenát arány alapján a következő vegyületeket különböztették meg:

- 1/ $O_{akt.}$: Mo = 1:1 monoperoxi-1-molibdenát
- 2/ $O_{akt.}$: Mo = 2:1 diperoxi-1-molibdenát
- 3/ $O_{akt.}$: Mo = 4:1 tetraperoxi-1-molibdenát
- 4/ Jahr által megfigyelt peroxi-polimolibdenát

Monoperoxi-1-molibdenát

A monoperoxi-1-molibdén-sav létezését elsőnek Pissarjevskij /7/ állapította meg termokémiai mérésekkel. Brode /8/ kolorimetriás méréseknél figyelte meg, hogy az oldat színe 1:1 mólarányig erősebb, majd 2:1 mólarányig csökken. Richardson /20/ spektrofotometriás mérései Brode észlelését megerősítik.

Tridot /18/ csak szilárd alakban tudott egyszerű monoperoxi-1-molibdenátot előállítani, vizcs oldatban annak dimérijét tételezte fel.

Jahr /12, 13/ és Csányi /16/ neutrális molibdenátnak hidrogén-peroxiddal való reakciója során mérte a felszabadult lugot, illetve az oldat pH-ját. Megállapították, hogy széles H_2O_2 : MoO_4^{2-} mólarány esetében a



egyenlet adja vissza helyesen a változást. Ezen az alapon a monoperoxi-1-molibdenát létezését kizárt-nak tartják.

Cheuveau, Souchay és Tridot /19/.-Richardson /20/ következtetéseivel ellentétben - spektrofotometriás mérések alapján kizárják a monoperoxi-1-molibdenát képződésének lehetőségét. Az 1:1 móla-rány esetében nyert szinképeket mint a diperoxi-1-molibdenát és a nem peroxidált molibdénsav szinké-pét tekintették.

A monoperoxi-1-molibdenát létezésére vonat-kozó megállapításoknál figyelembe kell vennünk, hogy a vizsgálatokat minden esetben savas közegben végezték /Pissarjevskij, Brode, Richardson/, míg a vegyület képződését tagadó megállapítások semleges vagy gyengén lúgos oldatok vizsgálata alapján szü-lettek.

Mind a két felfogást bizonyító kísérletek meggyőzőek, ezért feltételezhető, hogy ha a mono-peroxi-1-molibdenát létezik, akkor kizárólag savas oldatokban található, nagyobb pH-kon diperoxi vegyü-letté alakul át.

Diperoxi-molibdenát

Pissarjevskij /7/ és Brode /8/ figyelte meg,

hogy oldatban diperoxi-1-molibdénsav létezik, későbbiek során Rosenheim, Hakki és Krause, majd Kobosev és Sokolov /11/ figyeltek meg hasonló vegyületeket. Jahr /12, 13/, Martinez /14/, Csányi /16/, Fridot /18/, Cheuveau, Souchay és Fridot /19/, majd Richardson /20/ későbbi vizsgálatai a diperoxi-molibdenát keletkezését egybehangzóan bizonyították.

A diperoxi-molibdenát keletkezését polimolibdenátokból Jahr /12/ és Csányi /16/ vizsgálták. Vizsgálataik alapján megállapítható, hogy a molibdenátionok polimerizációja savak hatására csak olyan esetben megy végbe, ha annak OH-csoportjai szabadok. Az OOH csoportokkal rendelkező peroxidált molibdenátok nem kapcsolódnak polionokká.

A diperoxi-molibdénsav savi tulajdonságait Csányi /16/ és Richardson /20/ vizsgálták. Megállapították, hogy az kétbázisú sav,

$$K_1 = 3 \cdot 10^{-3} \quad \text{és} \quad K_2 = 7 \cdot 10^{-10}$$

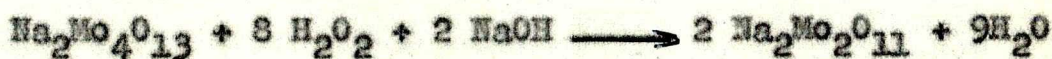
disszociációállandó értékkel. Richardson az erősebben disszociáló csoportra $K_1 = 7 \cdot 10^{-3}$ nagyságú disszociációállandót állapított meg.

A diperoxi-molibdenát szerkezetére irányuló vizsgálatok eltérő megállapításokra vezettek. A diperoxi-molibdenát mólsúlyát diffuzióállandó mérések segítségével Jahr /12/ határozta meg. A vegyületet

molibdenátra nézve monomernek találta. Később Jahr és Blanke, valamint Griffith /2/ krioszkópikus mérések alapján dimerizációt állapítottak meg. Griffith infravörös és Raman-szinkép vizsgálatai Mo-O-Mo kötésekre engednek következtetni. Csányi vizsgálati eredményei monomer formára utalnak.

Martinez és Tridot a hidrogén-peroxidot tartalmazó savanyu molibdenátok luggal való titrálásánál mért ekvivalencia pontok alapján molibdénre nézve dimer aniont állapítottak meg. Tridot által felírt egyenlet formailag helyes, de nem vette figyelembe, hogy minden izopolisav lug hatására depolimerizálódik. További ellenvetésként említhető meg, hogy a dimerizáció a van Arkel szabály értelmében az OH csoportok proton disszociációjának növekedését vonja maga után, amit azonban jelen rendszerben nem figyelték meg.

A $\text{Mo}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{OH}^- = 4:8:2$ arány esetében tapasztalt inflexiós pontra ugyanolyan joggal az



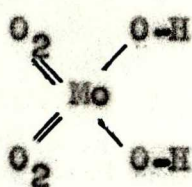
egyenlet helyett felírható a tapasztalattal inkább összhangban állni látszó



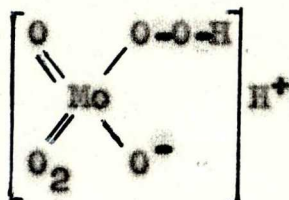
egyenlet.

A diperoxi-1-molibdenát szerkezetére Jahr /a,b/

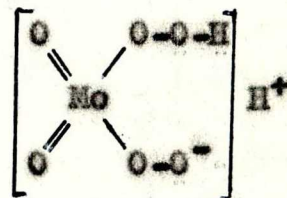
és Csányi /d/ formulát javasolta.



a.



b.



d.

A vegyület tulajdonságai a Csányi által javasolt szerkezettel vannak összhangban. E tulajdonságok a következők:

1. A peroxi-molibdenátok sav hatására nem polimerizálódnak.
2. Foszfátionokkal /ammoniumionok és salétromsav jelenlétében/ a jellegzetes ammonium-foszfor-molibdenát képződés elmarad.
3. Ólom és báriumionokkal nem ad csapadékot.
4. Abban az esetben, ha NaHMoO_6 összetételű oldathoz ezüst-nitrátot adnak, csapadék leválást lehet tapasztalni, melynek összetétele Ag_2MoO_6 , ugyanakkor az oldat pH-ja csökken. Ez a jelenség úgy értelmezhető, hogy a gyengén disszociáló hidrogénion ezüstionra cserélődött ki és a pH-csökkenést a felszabadult salétromsav okozta.
5. A diperoxi-molibdén-sav oxidációs és redukciós folyamatokban nagymértékű hasonlóságot mutat a hidrogén-peroxid típusú vegyületek-

hez.

Tetraperoxi-molibdenát

A tetraperoxi-1-molibdenátra vonatkozó vizsgálatok kielégítően egybehangzó megállapításokra vezettek. A vegyületet szilárd állapotban is előállították.

A tetraperoxi-1-molibdenát fontosabb tulajdonságai:

1. Vizes oldatban nem peroxidált molibdenátra és oxigénre bomlik.
2. Szilárd alakban diperoxi-1-molibdenáttá alakul át.
3. Vizes oldatban sav hatására diperoxi-1-molibdenáttá alakul át.
4. Vizes oldata lug hatására elszintelenedik és gyors oxigénfejlődés tapasztalható.

Peroxi-polimolibdénsav

A peroxi-polimolibdénsavra vonatkozóan az első megfigyeléseket Jahr /12/ tette. Kevés hidrogénperoxid jelenlétében megsavanyított molibdenát oldatban mély sárga színt figyelt meg. A diffúzióal-

landót meghatározva a polimolibdenátokra és a peroxidált származékokra közel azonos értékeket talált.

Richardson /20/ a molibdénsav vezetőképességének hidrogén-peroxid hatására történő változását vizsgálta. Csak a hidrogén-peroxidnak 1:1 mólarányban való hozzáadása után talált jelentősebb vezetőképesség növekedést. Megfigyelését úgy értelmezi, hogy a hidrogén-peroxid előbb a jelenlévő 4-molibdénsavval peroxi-4-molibdénsavat szolgáltat, és csak a további hidrogén-peroxid hatására figyelhető meg a dezaggregációt kísérő vezetőképesség növekedés.

Csányi /16/ mérései a peroxi-molibdenátionok létezését nem támasztják alá.

Kísérleti rész

A peroxi-molibdénsavakra vonatkozó eddigi vizsgálatok áttekintése alapján megállapíthatjuk, hogy a diperoxi-vegyület létezése pH 7 alatt bizonyított és pH 7 feletti tartományban is tisztázottak keletkezési feltételei. A diperoxi-molibdenát polimerizációsfoka tekintetében azonban már eltérések a megállapítások.

E témakör másik sokat vitatott kérdése, hogy

létezik-e a diperoxi vegyületen kívül pH 7 alatt más aktiv oxigén tartalma vegyület. A monoperoxi-molibdenát létezése az eddig elvégzett vizsgálatok alapján /meggyőzősen/ nem bizonyított, de megállapítható, ha létezik, kizárólag a savas pH tartományban található.

Az alábbiakban ismertetett vizsgálateink célja a hidrogén-peroxid és a molibdenátiónek reakciójának savas pH tartományban való tanulmányozása volt. A kérdés eldöntésére több egymástól független mérési módszert alkalmaztunk.

- a. Vezetőképességi mérések
- b. Spektrofotometriás mérések
- c. Molekulasúly mérések
- d. Reakciókészségi vizsgálatok
- e. Egyensúlyi mérések extrém kis koncentrációban
- f. Papirkromatográfiás vizsgálatok.

Kísérleteinknél felhasznált anyagok

Nátrium-molibdenát /Reanal/, hidrogén-peroxid /Reanal/, perklórsav /Apolda/, nátrium-hidroxid /Spolek/, Dowex 50 kationcserélő gyanta.

Molibdén-sav előállítás kationcserélő gyanta segítségével

100 cm hosszú, 1 cm átmérőjű Dowex-50 gyantá-

val töltött oszlopot sósavval H^+ alakba vittük, desztillált vízzel kimostuk. A gyanta oszlopra 20 ml 1. m nátrium-molibdenát oldatot öntöttünk és 1,5-2 ml/perc sebességgel engedjük átfolyni. Amikor a nátrium-molibdenát oldat teljes mennyisége az oszlopra került, a gyantát desztillált vízzel az előbbivel azonos sebességgel mostuk. Az első 50 ml folyadék részletet, amely molibdenátot nem tartalmazott, előntöttük. A következő 200 ml folyadék tartalmazta a molibdenát főtömegét. Így az alkalmazott molibdenát kb. 90%-át sikerült visszanyernünk. Az oldat molibdenátot és hidrogéniont 1:2 mólarányban tartalmazott. A molibdén tartalmat az alábbiakban ismertetett módszerrel határoztuk meg.

Molibdenát meghatározása.

A meghatározás alapját Cheuveau és munkatársai /19/ megfigyelése képezi, mely szerint a molibdenátionok hidrogén-peroxiáddal nagymennyiségű kén-sav jelenlétében mély sárga színű oldatot adnak.

1 ml 0,01 m-nál nem töményebb oldathoz jeges hűtés közben 5 ml előzőleg $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra hűtött tömény kén-savat adtunk, majd az oldat lehűtése után 1 ml 0,1 m hidrogén-peroxid oldatot. Az így nyert oldatot szobahőmérsékleten egy óráig állni hagytuk,

majd az oldat extinkcióját 1 cm rétegvastagságu kivettében 405 mμ-nál meghatároztuk.

A XI. ábra mutatja a fenti előírás szerint készített 0,01 m molibdénsav oldat szinképét, míg a XII. ábra a nyert kalibrációs görbét szemlélteti.

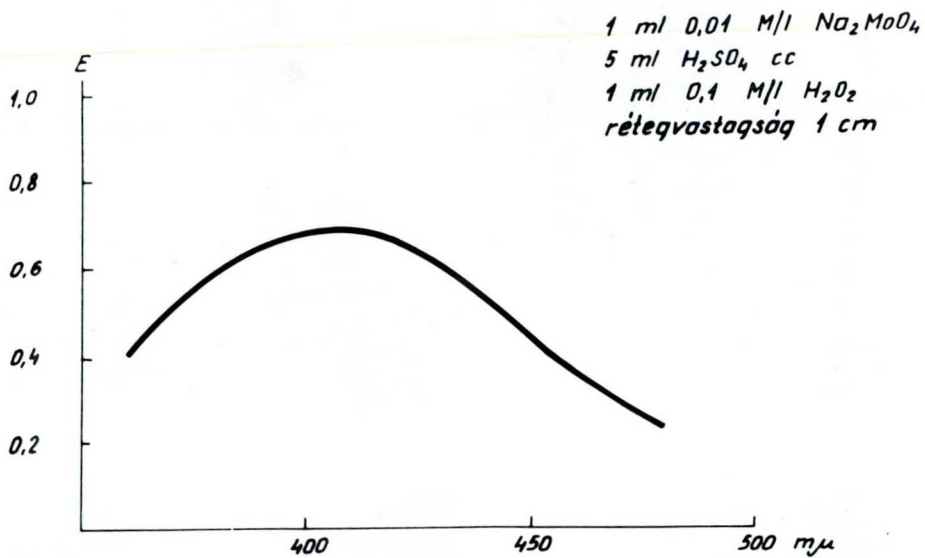
Módszerünk alkalmas 0,0015-0,01 m molibdénsav oldatok vizsgálatára. A módszer pontossága $\pm 2\%$.

Vezetőképességi mérések

Vizsgálat célja annak a megállapítása volt, hogy milyen módon változik a különböző koncentrációjú molibdénsav oldat vezetőképessége hidrogén-peroxid hatására.

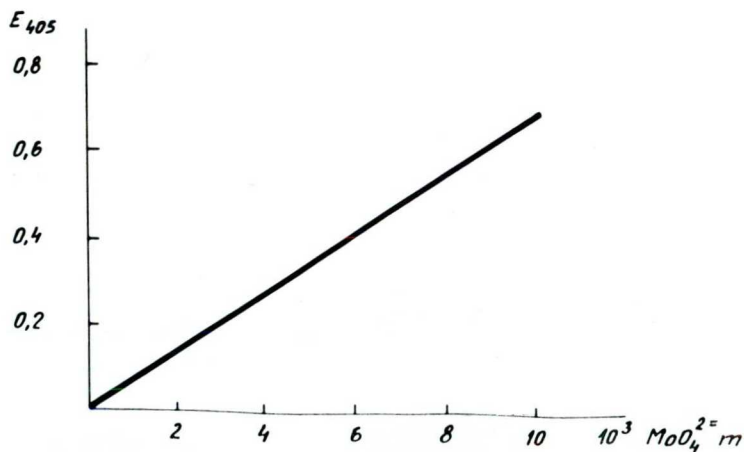
Az oldatok ellenállását a szokásos módon mértük. A híd áramforrását egy 800 C/s hanggenerátor képezte. Összehasonlító ellenállásnak bifiláris tekercselésű elemekből épített ellenállásszekrényt alkalmaztunk. Null-műszerként Orion-EMG 1541-típusú katódsugár-oszcilloszkópot használtunk. Az oldatok ellenállását 1 cm² felületű platinázott platina és harangelektroda segítségével mértük. A cella-konstanst a szokásos módon határoztuk meg.

20 ml pontosan hígított molibdenát oldathoz százszor töményebb hidrogén-peroxid oldatból részeteket adtunk és rendre megmértük az oldat ellenállását.



XI. ábra.

Molibdénsav elnyelési szinképe hidrogén-peroxidot tartalmazó 82 %-os kénsavban.

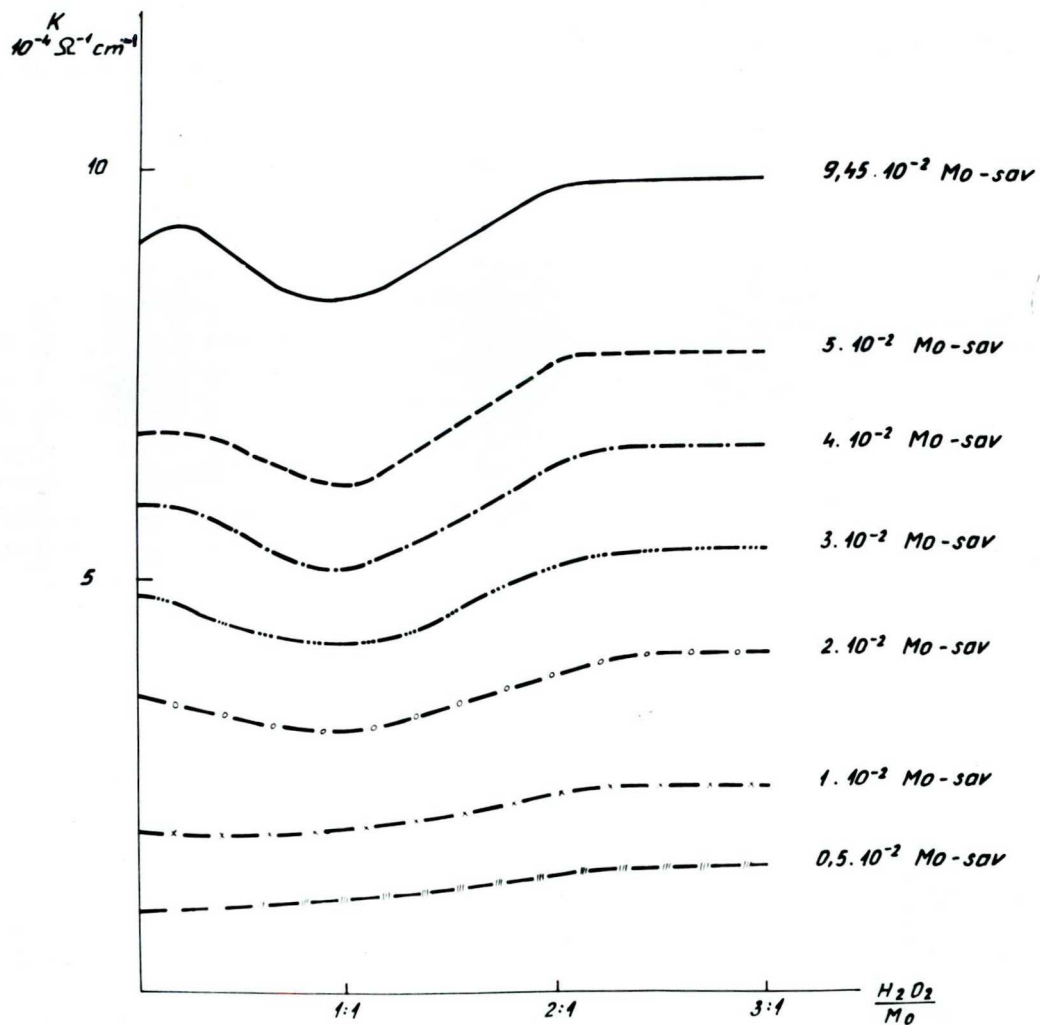


XII. ábra.

Kalibrációs görbe molibdénsav meghatározáshoz. 405 mμ - 1 cm rétegvastagság.

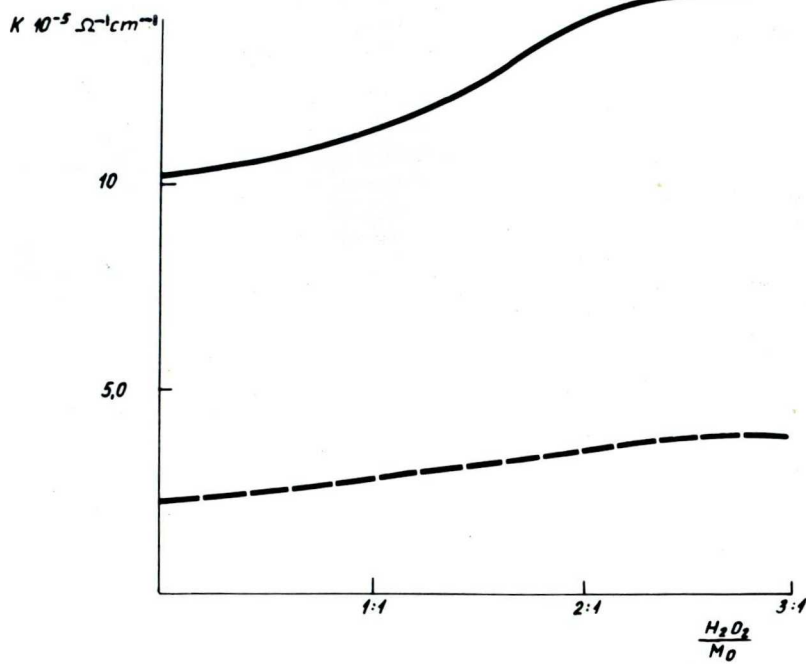
A különböző koncentrációju molibdénsav oldatokban a hidrogén-peroxid hatására bekövetkező vezetőképesség változásokat a XIII. és XIV. ábra tünteti fel. Az ábrákon látható, hogy a 10^{-3} m koncentrációban az oldat vezetőképessége hidrogén-peroxid hatására azonnal emelkedik. Vezetőképesség változás 3:1 molarányig figyelhető meg. $5 \cdot 10^{-3}$ m koncentrációban az előzőhöz hasonló változás észlelhető, azonban a vezetőképesség növekedése csupán 2:1 molarányig kifejezett, azt követően még 3:1 molarányig csak kisebb növekedés tapasztalható. 10^{-2} m molibdénsav oldatban a vezetőképesség kezdetben a hidrogén-peroxid hozzáadására nem mutat változást 1:1 molarányig, majd azt követően emelkedés tapasztalható 1:1 és 2:1 molarány között. $5 \cdot 10^{-2}$ m molibdénsav vezetőképessége hidrogén-peroxid hozzáadásakor kezdetben 0,2 : 1 molarányig nem változik, majd azt követően 1:1 molarányig csökken. Ezután 2:1 molarányig a vezetőképesség növekszik, 2:1 molarány után jelentős változás már nem észlelhető.

Jelentősen megváltozik a vezetőképesség alakulása 10^{-1} m koncentrációban. Az ioncserélt molibdénsav vezetőképessége hidrogén-peroxid hatására kezdetben jól megfigyelhető növekedést mutat 0,25:1 molarányig, majd ezt követően 1:1 molarányig erőtel-



XIII. ábra.

Molibdénsav oldat vezetőképességének hidrogén-peroxid hatására bekövetkező változása.



——— $5 \cdot 10^{-3} m$ Mo-sav
 - - - $10^{-3} m$ Mo-sav

XIV. ábra.

Molibdén-sav oldat vezetőképességének hidrogén-peroxid hatására bekövetkező változása.

jes vezetőképesség csökkenés tapasztalható. 1:1 molarány után 2:1 molarányig az előző koncentrációhoz hasonlóan jelentős vezetőképesség növekedés tapasztalható.

Spektrofotometriás vizsgálatok

Tekintettel arra, hogy az eddigi vizsgálatok egymástól jelentősen eltérő szinképeket eredményeztek, szükségesnek tartottuk a spektrofotometriás méréseket megismételni.

Méréseinket 10^{-3} , 10^{-2} és 10^{-1} m koncentrációju ioncserélt molibdénsavval végeztük. Az oldatok szinképét Unicam SP 500 spektrofotométerrel határoztuk meg kvare kivettában.

A XV. ábrán 10^{-3} m oldatban nyert spektrumot mutatjuk be. A 3,5 pH-nál az egyes H_2O_2 : Mo molarányánál felvett szinképek 290 m μ -nál jól definiált izobesztikus pontot határoznak meg. A szinképen 2:1 molarányánál 310 m μ -nál maximum jelentkezik, amely további hidrogén-peroxid hozzáadására mérsékelten emelkedik /XXII.ábra/. 10:1 molarányánál a moláris extinkciós koeficiens értéke $E = 1006$.

10^{-3} m molibdénsav 0,1 m perklórsavas oldatában 286 m μ -nál figyelhető meg izobesztikus pont /XVI.ábra/. Az adszorpciós görbén 2:1 molarány esetén 330 m μ -nál maximum jelentkezik, amely a hid-

rogén-peroxid koncentráció további növelésével emelkedik. Az abszorpciós görbék a hosszabb hullámhosszak felé nagyobb elnyelést mutatnak. 10:1 mólaránynál a maximum helyén mért moláris extinkció koefficiens értéke $E = 1003$.

10^{-2} m ioncserélt molibdénsav 2,1 pH-ju oldatában 1:1 mólarányig nem találtunk jól definiált izobeztikus pontot. Azt követően azonban a görbék 292 μ m-nál izobeztikus pontban metszik egymást. 2:1 mólaránynál, 320 μ m-nál maximum mutatkozik. 10:1 mólarány esetén a 2:1 mólaránynál valamivel magasabb értékek mérhetők, azonban a görbe alakja változatlan marad. A maximumban, 10:1 mólaránynál meghatározott moláris extinkció koefficiens értéke $E = 1008$ /XVII.ábra/.

10^{-2} m molibdénsav 0,1 m perklórsavas oldatában még kifejezettebben látszik, hogy alacsonyabb $H_2O_2 : Mo$ mólaránynál más egyensúly uralkodik, mint nagyobb hidrogén-peroxid koncentráció esetében. 2:1 mólaránynál 325 μ m-nál maximum figyelhető meg, amelynek értéke 10:1 mólaránynál valamivel magasabb /XVIII.ábra/. Az abszorpciós görbe a hosszabb hullámhosszak felé magasabban fut, mint a pH 2,1 oldatban.

A 0,0945 m molibdénsav /pH 1,7/ spektruma

hidrogén-peroxid hatására a következőképpen változik. 0,00 : 1 és 0,25 : 1 molarány között 330 μ -nál; 0,25 - 1,0 : 1 molarány között 310 μ -nál; 1,0-2,0:1 molarány tartományban 296 μ -nál izobeztikus pontok figyelhetők meg. A hosszabb hullámhossz tartományban 390 μ -nál egy további izobeztikus pont található 1,0 - 2,0 : 1 molarányok között. 2,00 : 1 molarány közelében 320 μ -nál maximum jelentkezik, 10:1 molaránynál, a maximumban meghatározott moláris extinkciós koeficiens értéke $E = 1120 / \text{XIX.}, \text{XXIII.}, \text{XXIV.}$ ábrák/.

Tanulmányoztuk a peroxi-molibdénsavak szinképében a pH-változás hatására bekövetkező változásokat is. Ezen vizsgálatokat 0,1 m molibdénsav oldatokban végeztük el.

0,1 m molibdénsav oldathoz 0,5:1, 1:1, 1,5:1 és 2:1 molarányban hidrogén-peroxidot adtunk, majd tömény nátrium-hidroxid hozzáadásával az oldatok pH-ját 4-re, ill. 6-ra állítottuk be és meghatároztuk az oldatok szinképét.

pH=4 esetében a különböző molarányban hidrogén-peroxidot tartalmazó oldatok szinképénél nem találtunk izobeztikus pontot. A 6 pH-ju molibdénsav oldatok esetében az egyes molarányok szinképei ugyancsak nem adtak izobeztikus pontot, de a szinké-

pek nagymértékben hasonlítottak egymáshoz. /XX-XXI. ábra./

Amint a pH-1,7 ; 0,0945 m molibdénsav esetében megfigyeltük az elnyelési görbén 1-2:1 molarány között 390 mμ-nál izobesztikus pont található. 430 mμ-nál a 1:1 és 2:1 molarányu oldatok extinkciója jól mérhetően különbözik egymástól /XXV. ábra/.

Tekintettel arra, hogy 1:1 molaránynál nagyobb extinkció mérhető mint 2:1 molarány esetében, méréseket végeztünk annak megállapítására is, hogy milyen változás tapasztalható különböző molarányoknál, ha az oldat pH-ját változtatjuk.

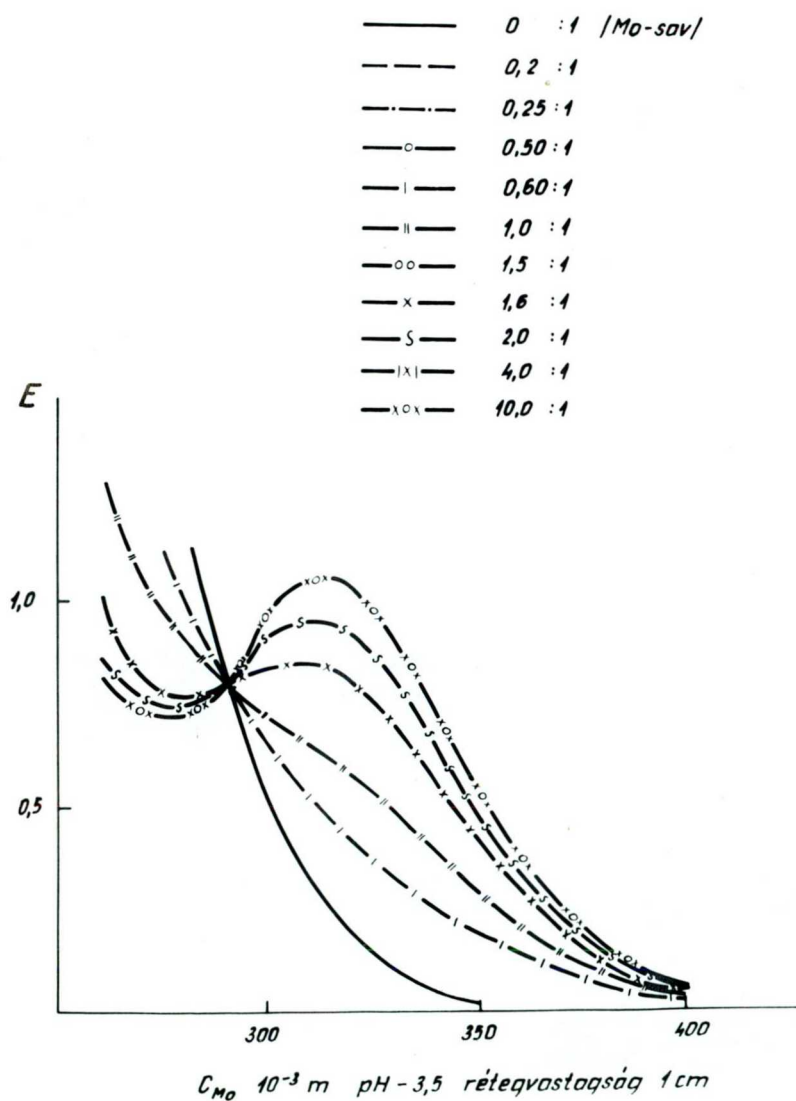
Méréseinknél 25 ml 0,1 m molibdénsav oldathoz 0,25:1, 1,0:1 és 2,0:1 molarányban hidrogén-peroxidot adtunk, majd tömény nátrium-hidroxid hozzáadásával az oldat pH-ját, amelyet üvegelektóddal mérünk, a kívánt értékre beállítottuk és mértük az oldat extinkcióját 430 mμ-nál /XXV. ábra/.

Molekulasúly mérések

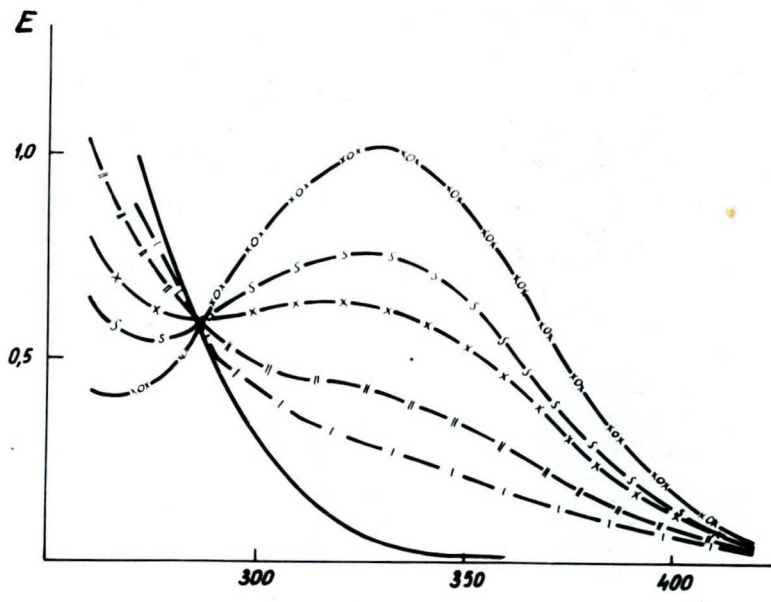
A vizsgálataink célja annak a tájékozó jelleget megállapítása volt, hogy milyen a különböző mértékben peroxidált molibdénsavak, valamint semlegesítés után a diperoxi-molibdenát átlagos polimerizációs foka. Méréseinket a vizes oldatok fagyáspontcsökkenése útján, valamint ultracentrifuga segítsé-

XV.-XXI. ábra Molibdénsav oldatok elnyelési szintjének változása hidrogén-peroxid hatására.

Jelmaqyarázat : $H_2O_2 : Mo$

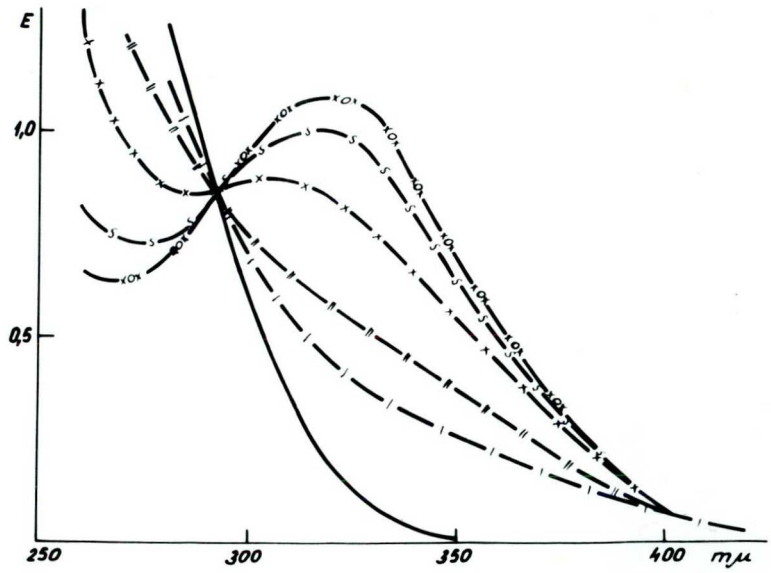


XV. ábra.



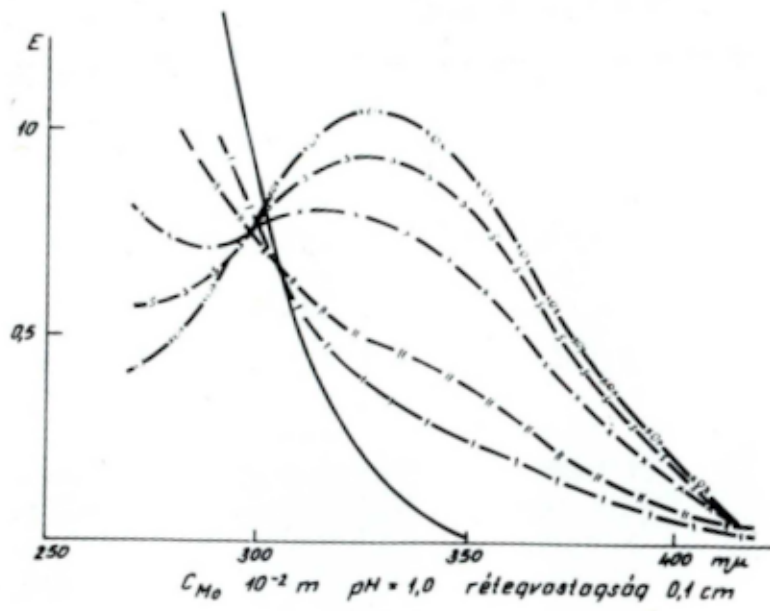
$C_{M_0} 10^{-3} m$ $pH = 1,0$ rétegvastagság 1 cm

XVI. ábra.

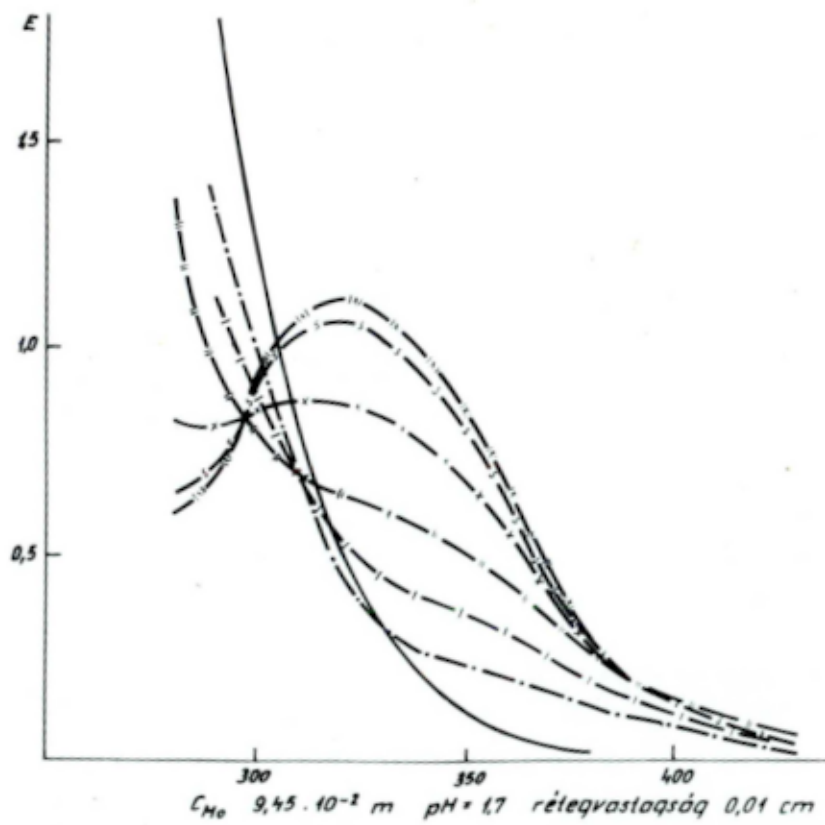


$C_{M_0} 10^{-2} m$ $pH = 2,1$ rétegvastagság 0,1 cm

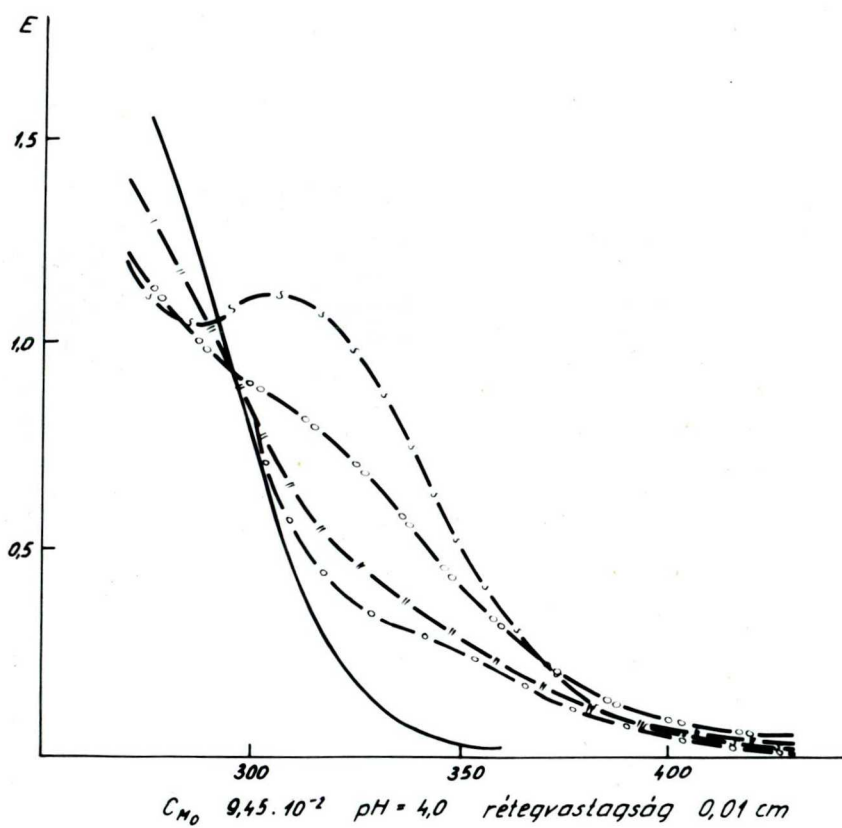
XVII. ábra.



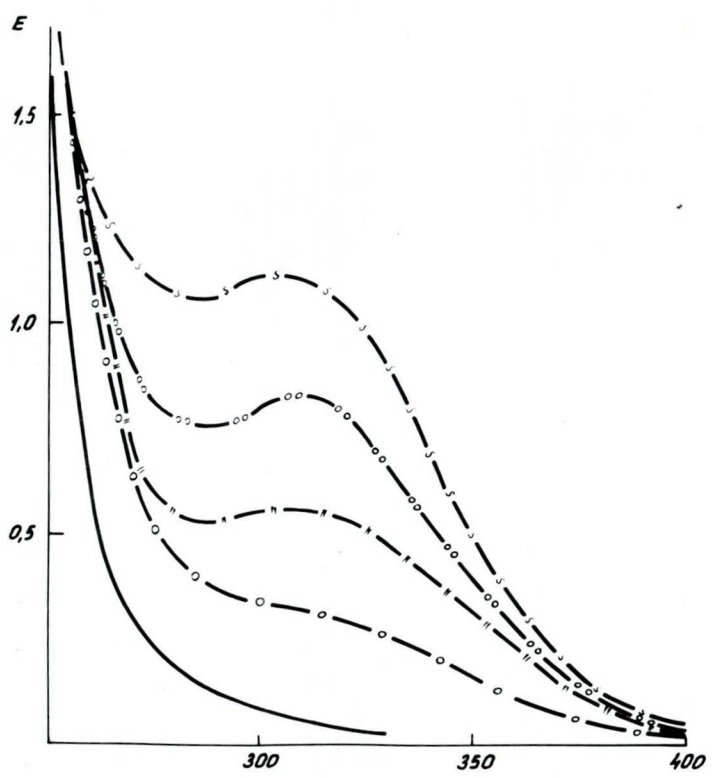
XVIII. ábra.



XIX. ábra.

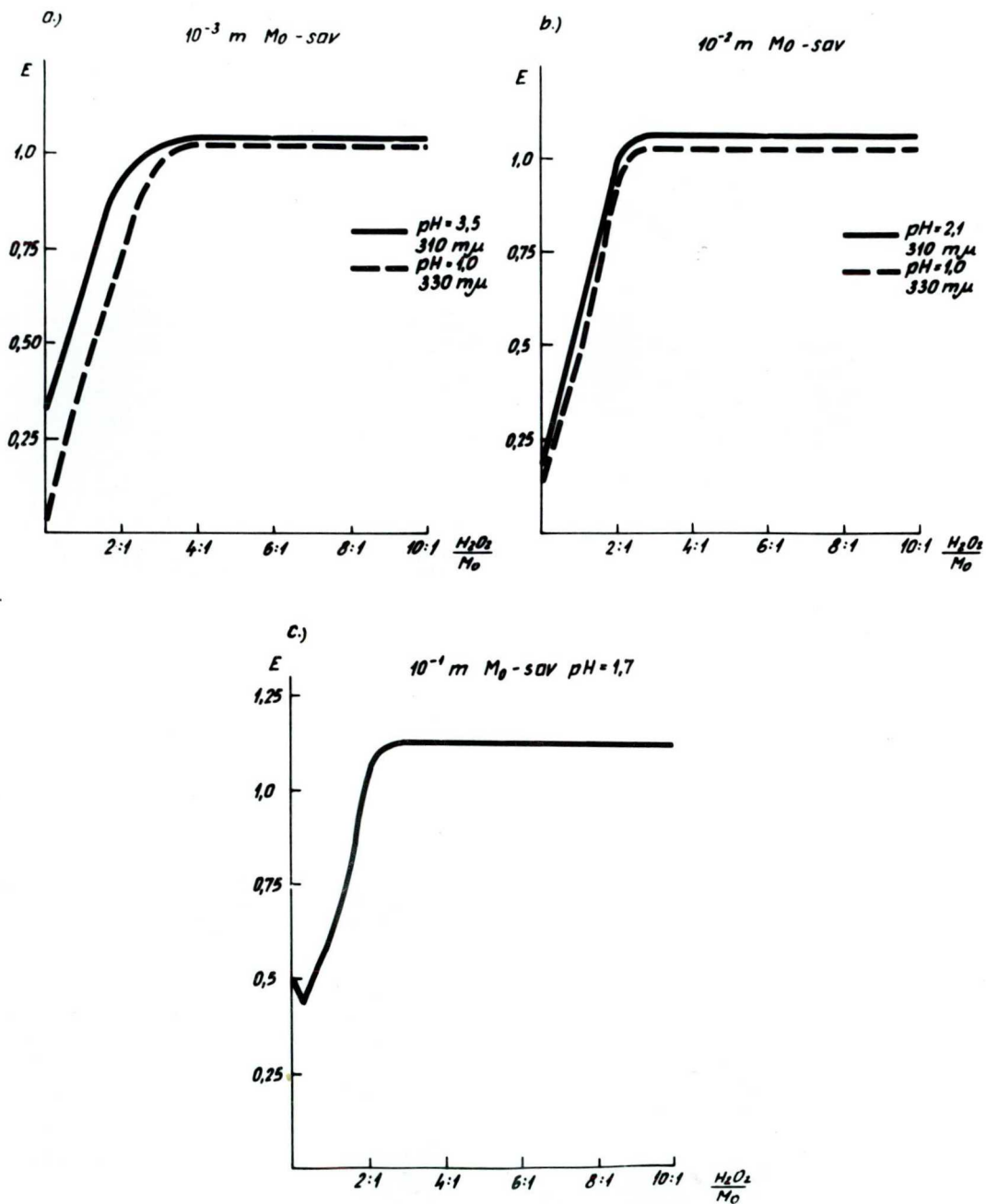


XX. ábra.



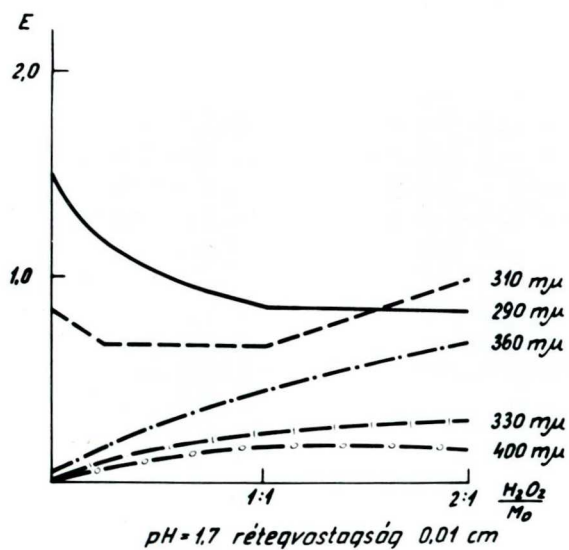
$C_{M0} 9,45 \cdot 10^{-2}$ $pH = 6,0$ rétegvastagság $0,01 \text{ cm}$

XXI. ábra.



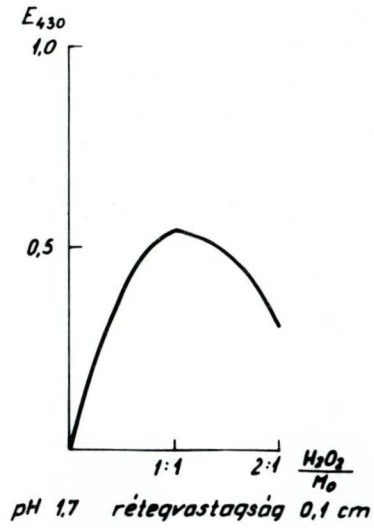
XXII. ábra.

Molibdénsav oldatok extinkciójának változása hidrogén-peroxid hatására. Mérések az elnyelési szinképek max.-nál.



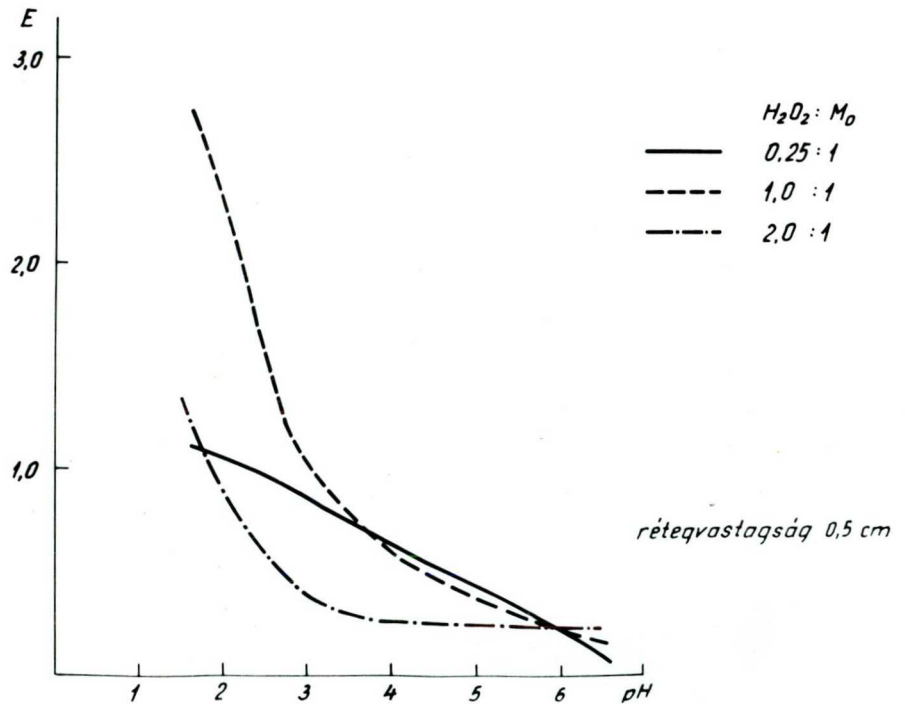
XXIII. ábra.

$9,45 \cdot 10^{-2}$ m molibdén-sav oldat hidrogén-peroxid hatására bekövetkező extinkciójának változása azonos hullámhosszakon mérve.



XXIV. ábra.

9,45 10^{-2} m molibdénsav oldat hidrogén-peroxid hatására bekövetkező extinkció változása 430 m μ mérve.



XXV. ábra.

9,45 10^{-2} m hidrogén-peroxidot tartalmazó molibdénsav oldat semlegesítésekor bekövetkező extinkció változása 430 m μ mérve.

gével végzett szedimentáció mérés alapján végeztük el. A különböző mértékben peroxidált molibdenátokat a következő módszerekkel állítottuk elő.

a/ Ioncserélő gyantán előállított molibdén-savat forralással bepároltuk, amikor a molibdénsav molibdén-trioxid-hidrát alakjában kicsapódott. A csapadékot centrifugálással különítettük el. A csapadékot tömény hidrogén-peroxidban melegítés közben feloldottuk, amikor világos sárga oldatot nyertünk. Megfigyeltük, hogy az oldatban melegítés hatására a szín mélyülése mellett, oxigénfejlődéssel járó bomlás játszódik le. Erős oxigénfejlődés megközelítően 1:1 mólarányig tapasztalható, amikor csapadékkiválás is megfigyelhető. Az így nyert peroxi-molibdenát oldathoz annyi hidrogén-peroxidot adtunk, hogy abban pontosan 1:1 mólarány alakuljon ki. Majd elkészítettük a 2:1 mólarányú vegyületet is. A nyert anyagból molibdenátra nézve 0,5, 0,25 és 0,1 m oldatokat készítettünk.

b/ 0,1 m ioncserélt molibdénsavból kiindulva 10 m hidrogén-peroxid oldattal 0,25:1, 1:1 és 2:1 mólarányban hidrogén-peroxidot tartalmazó vegyületeket készítettünk. Ultracentrifugás vizsgálatainknál ugyancsak 0,1 m ioncserélt molibdénsavból 0,8:1 mólarányban hidrogén-peroxidot tartalmazó oldatot

használtunk.

c/ Semlegesített diperoxi-molibdenátot ioncserélt molibdénsav, nátrium-molibdenát és hidrogén-peroxid 1:1:4 mólarányban való elegyítésével állítottuk elő.

A fagyáspontcsökkenés meghatározásához "Labor" gyártmányu krioszópba 20 ml oldatot mértünk, majd Beckman-hőmérő segítségével a fagyáspontot meghatároztuk.

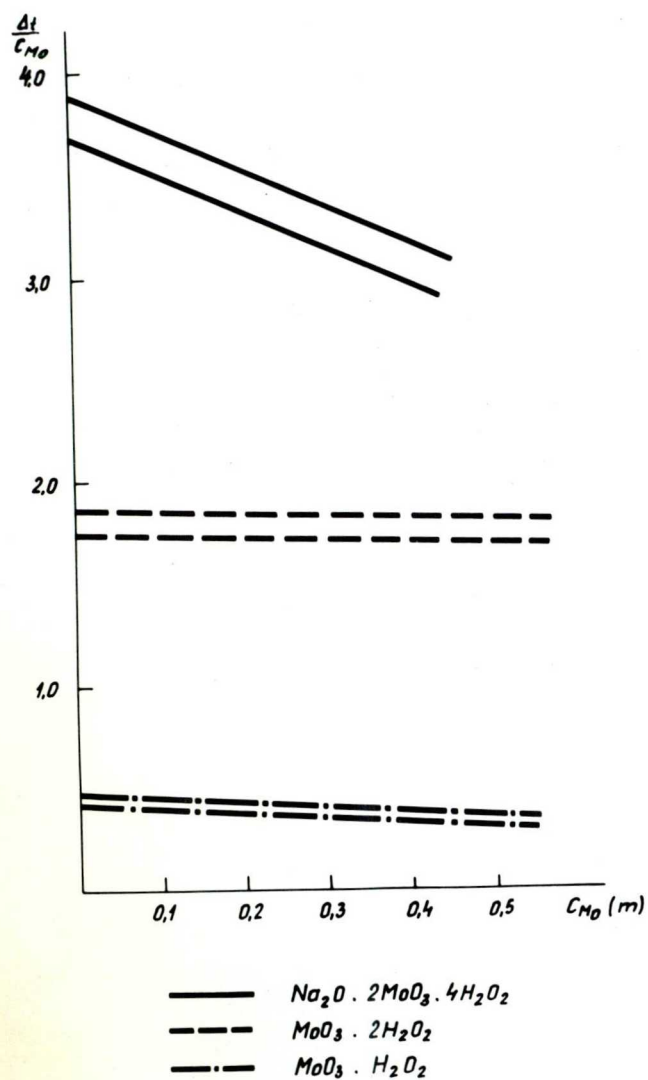
Tekintettel arra, hogy a peroxi-molibdén-sav oldatok hidrogénion tartalma a molibdenát koncentráció mellett nem elhanyagolható, az észlelt pH-k segítségével számított hidrogénion koncentrációval helyesbítettük a mért fagyáspontcsökkenés értékeket, majd grafikusán azokat $C=0$ -ra molibdenát koncentrációra extrapoláltuk. /I.táblázat. XXVI.ábra./ Méréseink eredményét az I.táblázat és XXVI.ábra tünteti fel. Krioszkópos méréseink alapján az ioncserélt molibdénsav 0,1 m oldatában 8,06, a $MoO_3 \cdot 0,25H_2O_2$ 0,1 m oldatában 5,8 x aggregációs fokot állapítottunk meg.

A moláris fagyáspontcsökkenés értékeknek $C=0$ -ra való grafikus extrapolálása által a $MoO_3 \cdot H_2O_2$ összetételű peroxi-molibdenátra 4,03-4,50 x, a $MoO_3 \cdot 2H_2O_2$ összetételű diperoxi-molibdenátra pedig

I. táblázat.

Molekulasuly mérés peroxi - molibdenát oldatok fagyáspontcsökkenése alapján.

Vizsgált vegyület összetétele	Koncentráció molibdénre nézve $C_{Mo} \cdot 10^{-1} m$	Fagyáspont csökkenés $t \text{ } ^\circ$	pH	C_{H^+} pH alapján $10^{-2} m$	C_{H^+} által okozott fagyáspont csökke- nés t_{H^+}	t korrigált / $t - t_{H^+}$ /	t korrigált C_{Mo}
$MoO_3 \cdot H_2O_2$	5,00	0,252	1,41	3,87	0,072	0,180	0,36
$MoO_3 \cdot H_2O_2$	2,50	0,141	1,56	2,75	0,051	0,090	0,36
$MoO_3 \cdot H_2O_2$	1,00	0,067	1,84	1,44	0,027	0,040	0,40
$MoO_3 \cdot 2 H_2O_2$	5,00	0,968	1,41	3,87	0,072	0,896	1,80
$MoO_3 \cdot 2 H_2O_2$	2,50	0,508	1,56	2,75	0,051	0,457	1,82
$MoO_3 \cdot 2 H_2O_2$	1,00	0,204	1,76	1,73	0,032	0,172	1,72
$Na_2O \cdot 2MoO_3 \cdot 4H_2O_2$	3,70	1,160	6,80	-	-	-	3,15
$Na_2O \cdot 2MoO_3 \cdot 4H_2O_2$	1,93	0,640	6,70	-	-	-	3,32
$Na_2O \cdot 2MoO_3 \cdot 4H_2O_2$	1,00	0,370	6,70	-	-	-	3,70
$MoO_3 \cdot H_2O$ /Mo sav/	1,00	0,051	1,82	1,52	0,028	0,023	0,23
$MoO_3 \cdot 0,25 H_2O_2$	1,00	0,060	1,82	1,52	0,028	0,032	0,32
$MoO_3 \cdot H_2O_2$	1,00	0,073	1,82	1,52	0,028	0,045	0,45
$MoO_3 \cdot 2H_2O_2$	1,00	0,232	1,60	2,52	0,047	0,185	1,85



XXVI. ábra.

*Peroxi-molibdenát oldatok moláris faqyáspont-
csökkenésének változása a molibdenát koncent-
rációjának függvényében.*

0,98-1,07 x aggregációs fokot állapítottunk meg.

A $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ összetételű vegyület esetében a grafikus extrapoláció segítségével a moláris fagyáspontcsökkenés $C=0$ esetében 3,8-3,9 $^\circ\text{C}$ -nak adódott, amely molibdenátonként 1,98-2,1 részecske számot képvisel. Ezen eredmény a senlegetített diperoxi-molibdenátnak két ionra történő disszociációját bizonyítja.

Ultracentrifuga segítségével történt vizsgálatokat Beckman Sponco Typ E-HT analitikai ultracentrifugával végeztük Kegeles /34/ módszerével. A méréseket Czuppon Alfréd tudományos munkatárs /MTA Kémiai Szerkezetkutató Laboratórium/ végezte el, akinek ezúton is őszinte köszönetemet fejezem ki.- A közelítő szedimentációs egyensúly méréseknél a fordulatszám 50740 ford./perc volt. A molekulaszárműt grafikus módszerrel számítottuk ki. Számításainkhoz szükséges korrekciós tényező, mely az oldott anyag parciális fajlagos térfogatát tartalmazza, $\frac{1-V}{V} = 1,079$ volt. Ilymódon

0,105 m ioncserélt molibdénsavra

$$M = 840 \pm \begin{matrix} 8,6 \% \\ 7,7 \% \end{matrix}$$

0,80:1 molarányban hidrogén-peroxidot tartalmazó oldatban

$$M = 397 \pm \begin{matrix} 8,6 \% \\ 6,8 \% \end{matrix}$$

molekulasulyok adódtak.

Hig molibdénsav oldatokban uralkodó egyensúlyok vizsgálata

Az alábbiakban hig, 10^{-4} m molibdénsav oldatokban végzett méréseinkről számolunk be. Előzetes kísérleteinkben megállapítottuk, hogy mind a kiindulási molibdénsav, mind a diperoxi-molibdenát ezen koncentráció tartományban követi Beer-Lambert törvényét.

Az oldatokat a következő módon készítettük: 10 ml-es mérőlombikba 1 ml 10^{-3} m molibdénsav oldatot és megfelelő mennyiségű hidrogén-peroxidot mértünk, majd pH 0-3 között perklórsavval, pH 4-6 között 0,04 m acetát pufferrel /5 ml/ az oldat pH-ját beállítottuk és a lombik tartalmát 10 ml-re desztillált vízzel kiegészítettük. Az oldatok extinkcióját 320 és 360 nm-nál 4 cm-es kvarc küvettában határoztuk meg. Méréseinket 22 °C-on végeztük. A mérési eredményeket a II. táblázat tünteti fel.

Az egyes pH-knál az egyensúlyt



egyenlettel írhatjuk le különböző H_2O_2 : Mo mólarány esetében.

Különböző pH-kon a

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{MoO}_4] [\text{H}_2\text{O}_2]^2}{[\text{H}_2\text{MoO}_6] [\text{H}_2\text{O}]}$$

összefüggéssel meghatározott disszociációállandók logaritmusai a pH függvényében ábrázolva egyenest adnak /XXVII. ábra és II. táblázat/, melynek hajlásszöge 0,492. Ennek alapján írhatjuk

$$pK = pK_{pH=0} + 1/2 \text{ pH vagy}$$

$$K = K_{pH=0} /H^+/^{1/2} = 10^{-6,92} /H^+/^{1/2}$$

A 2 pH-ju oldatok esetén az egyensúlyi állandó hőmérséklettől való függését a XXVIII. ábra szemlélteti. A nyert egyenes hajlásszöge segítségével meghatározott képződéshő értéke 10,8 Kal/mol. Ez az adat kielégítően egyezik a diperoxi-molibdenát képződésére vonatkozó Pissarjevskij által meghatározott korábbi értékkel.

Reakciókészségi vizsgálatok

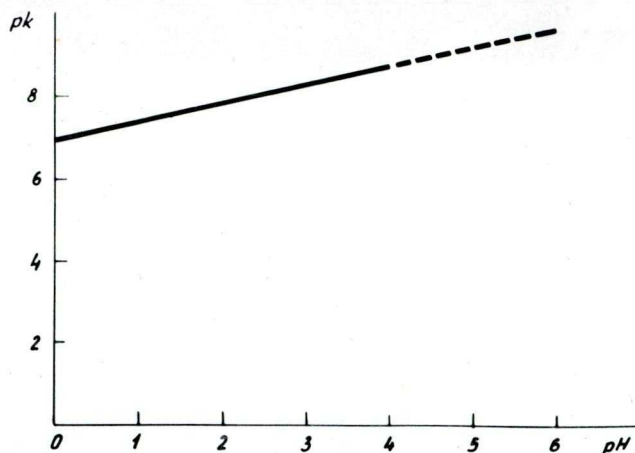
Az előzőekben bemutatott vizsgálataink arra utalnak, hogy nagyobb koncentrációban az ioncserélt molibdénsav a hidrogén-peroxiddal több lépésben reagál. Ezért szükségesnek látszott annak megvizsgálása, hogy a különböző peroxid tartalmu peroxi-molibdenátok reakcióképességében milyen eltérések mutatkoznak.

Alábbiakban a molibdénsavval befolyásolt hidrogén-peroxid permanganát reakcióról, valamint a hidrogén-peroxid rézII-ionok által katalizált bom-

II. táblázat.

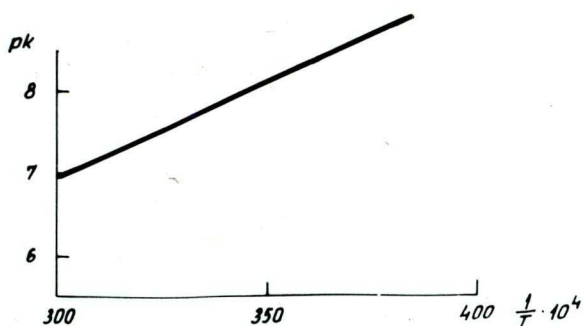
Diperoxi - molibdénsav összetevőire való disszociációjának változása a pH függvényében.

Bemért H_2O_2	$H_2O_2:H_2MoO_4$	pH = 0 1m $HClO_4$		pH = 1 0,1m $HClO_4$		pH = 2 0,01m $HClO_4$		pH = 3 0,001m $HClO_4$		pH = 4 0,02m acetát		pH = 6 0,02m acetát	
		cH_2MoO_6 $10^{-5}m$	pK	cH_2MoO_6 $10^{-5}m$	pK	cH_2MoO_6 $10^{-5}m$	pK	cH_2MoO_6 $10^{-5}m$	pK	cH_2MoO_6 $10^{-5}m$	pK	cH_2MoO_6 $10^{-5}m$	pK
5	0,5 : 1									1,7	8,920	2,2	9,896
10	1,0 : 1	0,7	7,008	1,5	7,588	2,3	8,010	3,8	8,421	3,3	8,638	4,8	<u>9,762</u>
15	1,5 : 1			2,6	7,563	3,5	7,928	4,4	8,397	5,1	8,675	6,9	9,189
20	2,0 : 1	1,5	6,903	3,5	7,497	4,6	7,866	5,7	8,238	7,0	8,812	7,8	9,224
25	2,5 : 1	2,5	6,980	4,3	7,449	5,8	7,886	6,9	8,268	8,6	9,000	8,3	8,841
30	3,0 : 1	3,2	6,946	5,3	7,478	6,8	7,899	8,0	8,309	9,2	8,931	8,9	8,737
40	4,0 : 1	4,4	6,906	6,6	7,430	8,1	7,879	9,1	8,328				
50	5,0 : 1	5,5	6,906	7,7	7,462	9,0	7,946						
60	6,0 : 1	6,4	6,906	8,4	7,448								
80	8,0 : 1	7,8	6,939										
pK átlag		6,919		7,488		7,917		8,314		8,846		nem átlagolható	



XXVII. ábra.

Diperoxi-molibdén-sav összetevőire való disszociójának változása a pH függvényében $C_{M_0} = 10^{-4} \text{ m}$.



XXVIII. ábra.

Diperoxi-molibdén-sav összetevőire való disszociójának változása a hőmérséklet függvényében $C_{M_0} = 10^{-4} \text{ m}$
 $\text{pH} = 2$.

lásáról számolunk be.

a. Hidrogén-peroxid-permanganát reakció

1 ml 0,2 m hidrogén-peroxid oldathoz 0,5-4,0 ml 0,1 m ioncserélt molibdénsavat adtunk /0,5:1 és 2:1 mólarány között/, majd az oldatot hig perklórsavval /pH=1,7/ 5 ml-re egészítettük ki. Az így elkészített oldathoz 0,1 ml 0,1 n kálium-permanganátot adtunk és 530 nm-nál mértük az oldat extinkció csökkenését. A méréseket Unicam SP 500 spektrofotométerrel végeztük.

Mérési eredményeink értékelésénél az alkalmazott permanganát 50%-nak elfogyásáig eltelt időt használtuk fel. XXIX.ábrán látható, hogy kevés molibdenát jelenlétében, amikor a hidrogén-peroxid diperoxi-molibdénsav alakjában van az oldatban, a reakció rendkívül nagy sebességgel megy végbe. A molibdénsav mennyiségét növelve 1:1 mólarány közelében a reakció mérhető sebességűvé válik. A molibdénsav mennyiségét tovább növelve a reakció lelassul.

b. Peroxi-molibdénsavak peroxid tartalmának
réz/II/ionokkal történő bontása

A hidrogén-peroxid bomlását a réz/II/ion katalizálja. Kísérleteinknél 0,1 m ioncserélt molibdénsav oldathoz tömény hidrogén-peroxidot adtunk

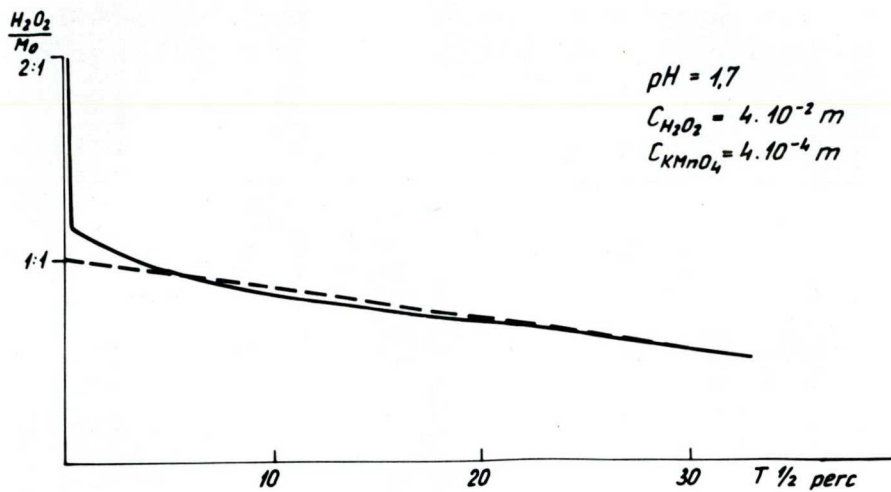


2:1 H_2O_2 : Mo molarányban, majd az időközönként vett mintákban réz/II/ionok jelenlétében és távollétében jodometriásan mértük a peroxid koncentráció változását. A katalizátorként alkalmazott réz/II/ionok koncentrációja $5 \cdot 10^{-4}$ m volt. Vizsgálatainknál ellenőrzésként a molibdénsav pH-jával azonosra /1,7/ beállított hidrogén-peroxid oldatban hasonlóan vizsgáltuk a bomlás mértékét réz/II/ionok jelenlétében és távollétében.

Amint a XXX. ábrán igen jól látható, a molibdenátot tartalmazó oldatban a hidrogén-peroxid réz/II/ionok hatására kezdetben szinte pillanatszerűen bomlik. A bomlás sebessége 0,8:1 molarány közelében lecsökken. 0,3:1 molarány közelében pedig a molibdenátot nem tartalmazó oldathoz képest a bomlás sebessége csökkenést mutat. A réz/II/ion távollétében, valamint csupán hidrogén-peroxidot tartalmazó oldatban, a hidrogén-peroxid bomlása lassu folyamat.

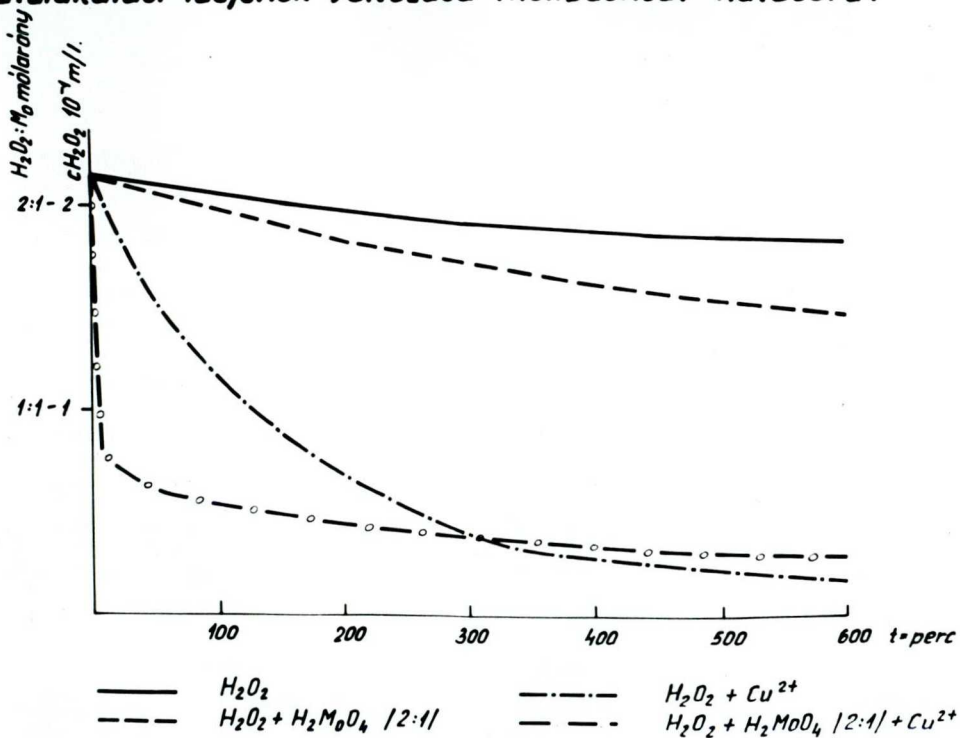
Papirkromatográfiás vizsgálatok

A papirkromatográfiás vizsgálatoknál Csányinak /27/ a mono- és polimolibdenátok elválasztására kidolgozott módszerét alkalmaztuk. Ioncserélő gyantán előállított 0,1 m molibdénsav oldathoz megfelelő mennyiségű hidrogén-peroxidot adva állítottuk



XXIX. ábra.

A hidrogén-peroxid és permanganátiók közötti reakció felátalakulási idejének változása molibdénsav hatására.



XXX. ábra.

A hidrogén-peroxid bomlásának vizsgálata molibdénsav és réz /II./ ionok jelenlétében. $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ m}$, $C_{\text{Cu}^{2+}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$, $\text{pH} = 1,7$.

elő a peroxi-molibdénsav oldatokat.

Whatman 1 kromatográfiás papirból 28x30 cm nagyságu lapokat kivágtunk és a papir alsó szélétől 2 cm-re mint startvonalra vittük fel a vizsgálandó oldatokat több részletben, összesen 0,05 ml térfogatban, ügyelve arra, hogy a startvonalon az oldatok által okozott foltok átmérője 0,5 cm-nél ne legyen nagyobb. A foltokat megszáritottuk, majd a papirt henger formára összevarrtuk. A kromatografálásra előkészített papírt viz-etilalkohol-izopropilalkohol 4:3:3 keverékének gőzében 30 percen keresztül páratelítettük, majd ugyanabba az oldószerkeverékbe helyezve a futtatást felszálló technikával 20 órán át végeztük.

A futtatás után a papirokat megszáritottuk, majd előhívtuk

a/ molibdénre: sósavval savanyított kálium-hexaciano-ferrát /II/ oldattal,

b/ hidrogén-peroxidra: kénsavval savanyított kálium-jodidot tartalmazó keményítő oldattal.

Mindkét esetben a foltok azonos R_f értéknél jelentkeztek /XXX.ábra/.

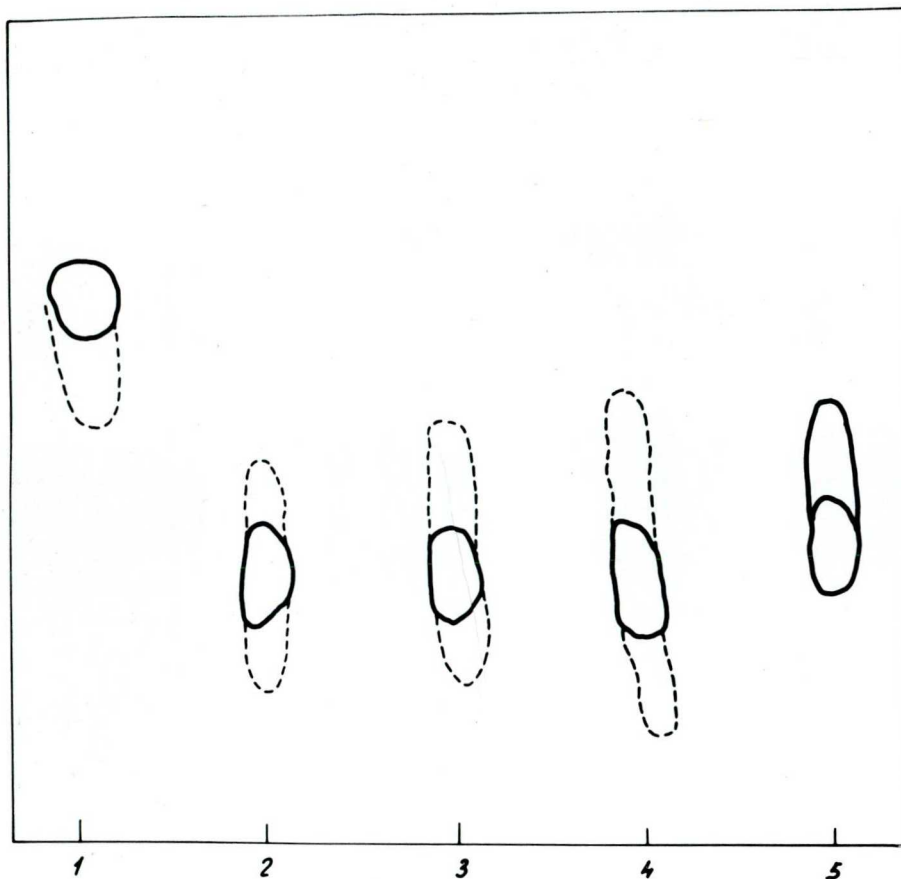
A kromatográfiás vizsgálatoknál molibdénsavból kiindulva hidrogén-peroxidot bármely mólarányban tartalmazó oldatok foltjai azonos R_f értéknél

jelentkeztek.

Az a tény, hogy mind a molibdénsav, mind pedig a peroxidált molibdénsav feltjai azonos Rf értéknél jelentkeznek, arra enged következtetni, hogy a kromatografálás alatt peroxidban szegényebb molibdenát származék keletkezik, a hidrogén-peroxid elbomlása következtében. Ezért megvizsgáltuk azt is, hogy okoz-e változást az, ha a futtatókeverékhez kis mennyiségben /0,1 m/ hidrogén-peroxidot adunk, vagy a papírt előzetesen hidrogén-peroxiddal kezeljük. Ugy találtuk, hogy a hidrogén-peroxid alkalmazása esetén a molibdenát az előzőekben tapasztalt Rf értéknél lényegesen elhelyezkedő egységes feltben jelentkezik /XXXII.ábra/.

1,0 m hidrogén-peroxiddal előzetesen kezelt, majd jól megszáritott papírt alkalmazva ugy találtuk, hogy a molibdenát, hasonlóan a kezeletlen papír esetében tapasztaltakhoz, a peroxi-molibdenátok közel azonos Rf értéknél jelentkeztek. $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ molarány esetében kaptunk az előzőektől valamivel magasabb Rf értéknél jelentkezett, azonban itt is a start vonal irányába erősen elhuzódó diffuz csikkal /XXXIII.ábra/.

A hidrogén-peroxidot tartalmazó futtatókeverékkel készített kromatogramokat a peroxid-mentes



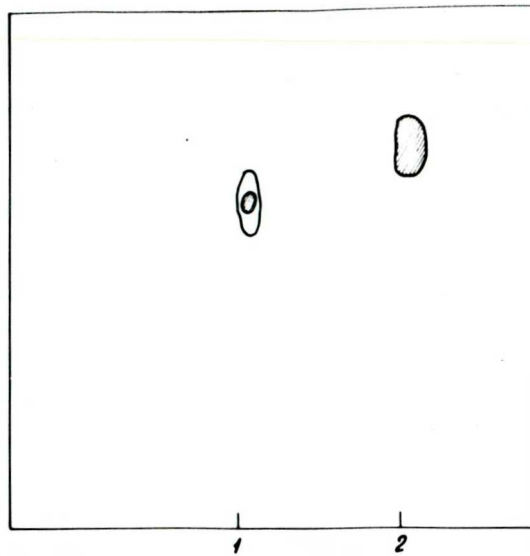
- 1.) Na_2MoO_4 $R_f = 0,66$
- 2.) $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $R_f = 0,33$
- 3.) MoO_3 $0,25 \text{ H}_2\text{O}_2$ $R_f = 0,33$
- 4.) MoO_3 H_2O_2 $R_f = 0,31$
- 5.) MoO_3 $2 \text{ H}_2\text{O}_2$ $R_f = 0,35$

XXXI. ábra.

Peroxi - molibdenátok papirkromatográfiás vizsgálata.

Whatman 1 papir, etilalkohol - iso - propilalkohol - viz .

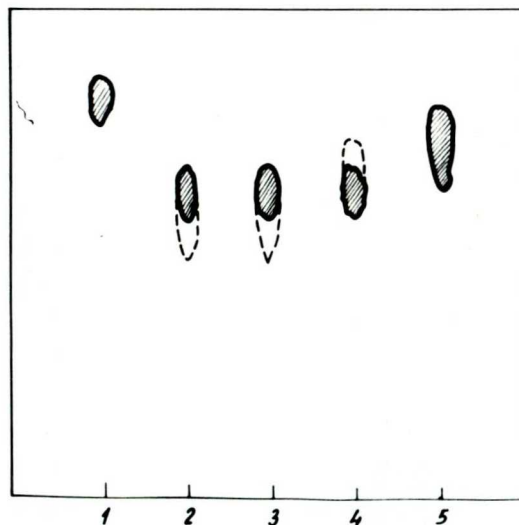
3 : 3 : 4 .



- | | | |
|----|--|--------------|
| 1, | $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MoO}_3$ | $R_f = 0,57$ |
| 2, | $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ | $R_f = 0,67$ |

XXXII. ábra.

*Peroxi-molibdenát papirkromatográfiás vizsgálata
Whatman 1 papíron etilalkohol-izo-propilalkohol-
0,25 m hidrogénperoxid.*



- | | | |
|----|--|--------------|
| 1, | $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MoO}_2$ | $R_f = 0,72$ |
| 2, | $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | $R_f = 0,56$ |
| 3, | $\text{MoO}_3 \cdot 0,25 \text{H}_2\text{O}_2$ | $R_f = 0,57$ |
| 4, | $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ | $R_f = 0,57$ |
| 5, | $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2$ | $R_f = 0,68$ |

XXXIII. ábra.

*Peroxi-molibdenátok papirkromatográfiás vizsgálata 1 m
hidrogén-peroxiddal kezelt Whatman 1 papíron
etilalkohol-izo-propilalkohol-víz 3:3:4.*

futtatókeverékben készületekkel összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy az Rf értékek közötti jelentős eltérés két vagy több, tulajdonságokban lényegesen különböző vegyületre utal. Ugy gondoljuk, hogy a kis mennyiségben alkalmazott hidrogén-peroxid, mert szerkezete a víz szerkezetéhez hasonló, nem okoz olyan mértékű változást a peroxi-molibdenát kromatografálása során, hogy azok Rf értéke emiatt megváltozzon, de a hidrogén-peroxid hozzáadás megakadályozza a diperoxi-molibdenát elbomlását.

A hidrogén-peroxid-mentes futtatókeverék esetében az egyes vegyületeknek megfelelő foltok közel eső Rf értékei hasonló molekulaszervezetre engednek következtetni.

Kísérleti eredmények megbeszélése

A hidrogén-peroxid és a molibdenátionok reakciójának savas pH tartományban való tanulmányozásakor elsősorban annak a megállapítására törekedtünk, léteznek-e diperoxi-molibdenáton kívül más aktív oxigént tartalmazó molibdenátok.

Kísérleti eredményeinket áttekintve meg kell állapítanunk, hogy az alkálimentes molibdénsav oldatból kiindulva a folyamatok annak töménysége sze-

rint nem azonos irányba mennek végbe. Kísérleti eredményeinket ezért csak meghatározott koncentráció-tartományon belül értékelhetik.

Igen hig $/10^{-3}$ m vagy higabb/ molibdénsav oldatok esetében a hidrogén-peroxid hatására történő vezetőképesség változás és spektroszkópiai viselkedés egy lépcsőben végbemenő reakcióra utalnak, amely során diperoxi-molibdenát végtermék keletkezik. Ezen eredményeket látszik megerősíteni a 10^{-4} m molibdénsav oldatban uralkodó egyensúlyok vizsgálata is. Ezen méréseknél a H_2O_2 : Mo molarány igen széles határai között a



egyenlettel leírható egyensúlyt állapítottuk meg.

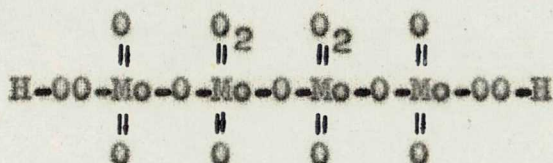
Töményebb $/0,1$ m/ molibdénsav oldatokban végzett vizsgálatok több lépcsőben végbemenő reakcióra enged következtetni. A molibdénsav vezetőképessége hidrogén-peroxid hatására $0,20-0,25:1$; $0,25-1,00:1$ és $1,00-2,0:1$ molarány tartományban jellegzetes változást mutat $/XIII.ábra/$. A spektrofotometriás vizsgálatoknál, a vezetőképességi mérésekhez hasonlóan, $0,00-0,25 : 1$ molarány között 330 μ -nál $0,25-1,0:1$ molarány esetén 310 μ -nál és $1,00-2,00:1$ molarány között 296 és 390 μ -nál az abszorpciós szinképen izobertikus pontok figyelhetők meg $/XXIII.ábra/$. E-

zen eredmények arra utalnak, hogy alkálimentes ioncserélt molibdénsavból kiindulva 0,1 m koncentráció esetén hidrogén-peroxid hatására három lépcsőben megy végbe a reakció: 0,25:1 ; 1,0:1 és 2,0:1 összetételű vegyület képződik.

Ezen megállapítást látszik részben alátámasztani a réz/II/ és molibdenátionokkal katalizált hidrogén-peroxid bomlás vizsgálata is. A 2:1 mólarányban hidrogén-peroxidot tartalmazó molibdénsav oldatokban a hidrogén-peroxid réz/II/ionok hatására hevesen bomlik, 1:1 mólarány közelében azonban a bomlás sebessége nagymértékben lecsökken /XXX. ábra/. A hidrogén-peroxid bomlási sebességének nagymértékű és hirtelen változása nem magyarázható a hidrogén-peroxid koncentrációjának csökkenésével, hanem sokkal inkább egy más felépítésű vegyület megjelenésével.

A peroxi-molibdénsavak molibdenátra vonatkoztatott aggregációs fokának megállapítására krioszkópikus és szedimentációs méréseket végeztünk. 0,1 m molibdénsav oldatban a molibdénsav átlagos polymerizációs foka krioszkópos mérés alapján 8,06x-nak adódott. A szedimentáció mérés alapján $M_s = 840,4 \pm 8,6\%$ $- 7,7\%$ amely érték $6MoO_3 \cdot H_2O$ $M_s = 881,71$ értékhez áll a legközelebb.

Krioszkópos méréseink alapján 1:1 $H_2O_2:MoO_3 \cdot H_2O$ oldatokban a molibdenát tetramolibdenát alakban van jelen, amennyiben "valódi" peroxi-származék keletkezik. A szerkezetet



formában lehet felvenni. Ebben az esetben a molibdénsav OH csoportjai OOH csoportokra cserélődnek ki.

Ha felhasználjuk a diperoxi-molibdénsavra meghatározott disszociációs állandókat

$$K = 3 \cdot 10^{-3} \quad \text{ill.} \quad K = 7 \cdot 10^{-3}$$

az oldat pH-ja 0,125 m tetra származék / $c_{Mo} = 5 \cdot 10^{-1} m$ esetén

$$pH = 1,71 \quad \text{ill.} \quad pH = 1,53$$

a számított érték.

A szedimentáció mérése alapján rendelkezésünkre álló egyetlen adat, amely 0,8:1 $H_2O_2:MoO_3 \cdot H_2O$ oldatban készült $397,96 \pm 8,6\%$ molekulasúly adódott, amely $2MoO_2 \cdot 2H_2O_2$ Ms 355 értékhez áll a legközelebb.

A diperoxi-molibdenát anion mind savas, mind semleges oldatban a krioszkópos mérések alapján molibdenátra nézve monomernek bizonyult.

A 10^{-2} m molibdénsav oldatban sem a vezetőképességi mérések, sem pedig a spektrofotometriás mérések nem adtak határozott választ a hidrogén-peroxiddal lefolyó reakciók tekintetében. Az eredmények nem bizonyítanak egyértelműen egy-egy lépcsőben lezajló reakció mellett, de több lépcsős reakciót sem lehet azok alapján kimondani.

Az izo-polimolibdenátok tanulmányozásával foglalkozó közlemények ezen koncentráció tartományban spontán depolimerizációt nem emlitenek. Vizsgálataink azonban arra utalnak, hogy ilyen töménységű oldatban a polianion hidrogén-peroxid hatására jelentős mértékben depolimerizálódik és ezért peroxi-mono vegyület is képződik peroxi-polimolibdenát mellett, ha a hidrogén-peroxid 1:1 mólarányban van jelen.

Tanulmányoztuk a peroxi-molibdénsavak szinképében a pH változtatás hatására bekövetkező változásokat is. 10^{-1} m oldatban 0,5:1 ; 1:1 ; 1,5:1 és 2,0:1 mólarányok mellett pH=4 és pH=6-nál felvettük az abszorpciós szinképeket.

Különböző mólarányok mellett pH=4-nél az abszorpciós szinképek nem alkotnak izobeztikus pontokat, ami még több lépcsőben végbemenő reakcióra utal /XX.ábra./.

pH=6-nál a szinképeken ugyan izobestikus pontokat nem találtunk, de a különböző mólarányokhoz tartozó szinképek igen hasonlóak, amely már egységes anyag keletkezésére utal /XXI.ábra/.

10^{-1} m molibdénsav oldatot 0,25:1 ; 1:1 és 2:1 mólarányu hidrogén-peroxid mellett luggal semlegesítettünk és 430 m μ -nál mértük a pH változását kísérő extinkcióváltozást. Alacsonyabb O_{akt} . tartalomra jellemző nagyobb extinkció pH=6-ig figyelhető meg. Nagyobb pH-n az extinkció a hidrogén-peroxid mennyiségével arányos, ami már csak egyfajta vegyületnek, a diperoxi-molibdenátnak a keletkezését jelzi /XXV.ábra/.

Vizsgálati eredményeinknek a korábbi megállapításokkal való egybevetése

Az irodalmi áttekintésben összefoglalt vizsgálatok, különösen azok, amelyek az oldatokban végbemenő jelenségek megfigyelésére irányultak, Richardson kivételével, kizárólag diperoxi-molibdenát létezését bizonyították. Jahr ezenkívül utal még egy peroxi-polimolibdenát vegyületre is.

Hig / 10^{-3} - 10^{-4} m/ oldatokban végzett vezetőképességi, spektrofotometriás és egyensúlyi mérések szerint a molibdénsavból /polimolibdenát/ csakugy, mint monomolibdenátból hidrogén-peroxid hatá-

sára csak egyfajta vegyület, diperoxi-molibdenát keletkezik. Ezen eredmények a korábbi megállapításokkal összhangban vannak.

Koncentráltabb $/10^{-1}$ m/ molibdénsav oldatokban hidrogén-peroxid hatására több lépcsős reakcióval kell számolni. Ez a megállapítás Richardson eredményeivel kielégítően egyezik, de hangsúlyoznunk kell, hogy Richardson által közölt szinképek /X.ábra/ nem reprodukálhatók.

Cheuveau és munkatársai /19/ által közölt adatot sem sikerült maradéktalanul reprodukálnunk. A szinképek alakja, szemben Richardson eredményeivel, azonos volt, azonban méréseinknél /XVII.ábra/ az izobeztikus pont nem jelentkezett Cheuveau és társai által megadott pontossággal. Utóbbi szerzők méréseiket 10^{-2} m koncentrációban végezték, ahol tapasztalataink szerint nem nyerhető egységes kép a reakció lefutásáról.

Mindazon vizsgálatokat, amelyek a diperoxi-molibdenátnak semleges oldatban való keletkezésére utalnak /Jahr és Csányi/ kísérleteink is alátámasztják: pH=6 felett csak egyfajta vegyület keletkezik a diperoxi-1-molibdenát.

Azok a megállapítások, amelyeket a hidrogén-peroxidot tartalmazó molibdénsavnak luggal /Tridot/

és hidrogén-peroxidot tartalmazó nátrium-molibdenát oldatnak savval való titrálási görbék alapján vontak le, nincsenek összhangban eredményeinkkel. Alacsonyabb pH-n a titrálási görbék alapján a diperoxi-vegyületnél kevesebb aktív oxigént tartalmazó vegyületet nem tudtak megállapítani. Megfigyeléseink közötti eltérés feltehetően abban keresendő, hogy vizsgálatainknál az említett kutatók által alkalmazott módszerektől lényegesen eltérő vizsgálatokat végeztünk, amelyek a különböző mértékben peroxidált vegyületek kimutatására vezettek.

Kísérleti módszereink a peroxi-molibdenátok szerkezetének megállapítására közvetlenül nem alkalmasak, azonban a korábbi vizsgálatok ismeretében a következőket állapíthatjuk meg.

A kisebb mértékben peroxidált vegyület valószínűleg 4-szeresen polimerizált molibdenátot tartalmaz. A peroxi-csoport reakcióképessége kisebb, mint a diperoxi-vegyületé, ami valószínűvé teszi azt, hogy a hidrogén-peroxid egy része kétfogu ligandumként kapcsolódik a fém atomhoz.

A diperoxi-molibdenát szerkezetére vonatkozó elképzelések eltérőek, Martinez, Tridot, Jahr és Griffith a vegyületet dimer, Csányi pedig monomer felépítést tartja valószínűnek. Tridot és Mar-

tinez luggal való titrálás során tapasztalt viselkedésből vontak le következtetést. Azonban már azt említettük, nem vették figyelembe, hogy a pH-emelése a depolimerizációt segíti elő.

Jahr és Griffith az ionsúly meghatározást kis koncentrációban, alacsony hőmérsékletű eutektikumokban végezték. Ezen méréseknél az alacsony hőmérséklet már a dimerizációt is elősegítheti, de az elegykristály képződése sem zárható ki, amelyek részecske-szám csökkenést eredményezhettek.

Griffith infravörös szinkép vizsgálatait vízmentesített kristályos vegyületen $/K_2Mo_2O_{11}/$ végezte. Az O-O kötésre megállapított sáv 861 cm^{-1} nem áll távol a hidrogén-peroxid esetében megállapított 877 cm^{-1} sávától, amely a perhidroxil-csoportra is jellemző. A sávok kismértékű eltérése esetleg a peroxo-csoportban létrejött kötés lazulásából származhat. Az 580 cm^{-1} -nél mért sáv a Mo-O-Mo kötésre jellemző, amely a molibdenátok polimerizációjára enged következtetni. Ezen mérésekkel kapcsolatban meg kell jegyezni, hogy a szilárd állapotú anyaggal végzett vizsgálatok nem minden esetben bizonyítják ugyanazon anyagnak oldott állapotban való szerkezetét. A Mo-O-Mo kötésre megfigyelt sávok alapján pedig, - tekintettel arra, hogy azok csak ato-

mok közötti kötésekre adnak felvilágosítást, - nem lehet a molibdenátok aggregációs fokára messzemenő következtetést levonni.

Molekulasúly méréseink mind savanyu, mind semleges oldatban molibdenátra monomer anion létezését erősítik meg. Ezen eredmények teljes összhangban vannak Csányi megállapításával, amelyek alapján ezen vegyület monomernak tekinthető. Csányi által megállapított kémiai tulajdonságok, valamint az általunk végzett reakciókészségi mérések egyaránt az aktív oxigéneknek perhidroxil-csoportok alakjában való kapcsolódását erősítik meg, ezért a 2:1 arányu vegyületet helyes dihidroperoxi-1-molibdenátnak tekinteni.

Összefoglalás

A molibdenátionok és a hidrogén-peroxid között végbemenő reakciókat elsősorban a savanyu pH tartományban tanulmányoztuk. Eredményeink arra utalnak, hogy a reakció végterméke függvénye a kiindulási molibdenát koncentrációnak és a pH-nak:

1. Híg oldatból kiindulva, a pH-tól függetlenül, a reakció végterméke a diperoxi-1-molibdenát.

2. Töményebb oldatokban molibdénsavból kiindul-

va a reakció több lépésben megy végbe. 0,25:1; 1:1 és 2:1 mólaránynál figyeltünk meg jellegzetes változásokat.

3. A peroxi-molibdenátok molekulaszátságának megállapítására irányuló méréseink a diperoxi-vegyület esetén monomer, az aktív oxigénben szegényebb /1:1 mólarányu/ vegyület esetén polimerizált formára utalnak.

4. A kémiai tulajdonságok figyelembe vétele alapján megállapítható, hogy a diperoxi-1-molibdenát az aktív oxigént perhidroxil-csoport alakjában tartalmazza. Ugyancsak a kémiai tulajdonságokra alapítva állítható, hogy az aktív oxigénben szegényebb vegyület részben kétfogu peroxo-csoportot tartalmaz. Az infravörös és Raman spektroszkópiai vizsgálatok alapján nem lehet e kérdésben határozott állást foglalni.

5. Különböző O_{akt} tartalma vegyületeket a pH függvényében vizsgálva megállapítottuk, hogy pH=6 alatt többfajta vegyület keletkezhet, pH=6 felett azonban csak diperoxi-1-molibdenát létezik.

6. A molibdenátokra vonatkozó ismereteink tükrében eredményeinket úgy értékelhetjük, hogy mindazon esetekben, amikor a molibdenát polimolibdenát alakjában lép a hidrogén-peroxiddal reakció-

ba, átmenetileg peroxi-polimolibdenát keletkezik, amely további hidrogén-peroxid hatására depolimerizálódik és dihidro-peroxi-l-molibdenáttá alakul át. Abban az esetben, ha a polimolibdenát depolimerizációja egyéb okokból kifolyólag is lehetséges /magasabb pH, alacsony koncentráció/, a reakció közvetlenül diperoxi-l-molibdén képződéséhez vezet.

Ezen a helyen mondok köszönetet Dr.Csányi László egyetemi tanárnak, a kémiai tudományok doktorának, aki a téma felvetésénél és annak kidolgozása során értékes tanácsokkal látott el. Köszönettel tartozom továbbá Dr.Richter András főorvosnak, az orvostudományok kandidátusának, aki a téma kidolgozását technikai szempontból lehetővé tette számomra.

Irodalom

1. Werther: J.Pract.Chem. 83. /1861/ 198.
2. Schön: Z.F.Anal.Chem. 9. /1870/ 41.
3. Bärwald: Chem.Zlb. 16. /1835/ 424.
4. P.Melikoff,
L.Pissarjevskij: Ber. 31. /1889/ 632.
5. J.B.Cammerer: Chem.Zeitschr. 15. /1891/ 957.
6. G.Möller: Z.F.Anorg.Chem. 12. /1891/ 561.
7. L.Pissarjevskij: Z.F.Anorg.Chem. 24. /1900/ 109.
8. J.Brode: Z.F.Phys.Chem. 37. /1901/ 299.
9. A.Rosenheim,
M.Hakki, O.Krause: Z.f.Anorg.Chem. 209. /1932/ 175.
10. K.Gleu: Z.f.Anorg.Chem. 204. /1932/ 67.
11. N.J.Kobosev,
N.N.Sokolov: Z.f.Anorg.Chem. 214. /1933/ 321.
12. K.F.Jahr: Ber.Ges.Freunde /1939/ 91.
13. K.F.Jahr: Naturforschung
und Medizin in
Deutschland 1939-46.III.186.
14. B.Martinez: Anales fiz y
quim. 45/b /1949/ 665.
15. K.F.Jahr,
M.Blanke: Z.f.Anorg.Chem. 272. /1953/ 45.
16. Csányi: M.K.F. 61. /1955/ 1.
17. Csányi: M.T.A.Kém.Tud.
Oszt.Közl. 8. /1957/ 403.
18. G.Tridot: Ann.Chim. 10. /1955/ 225.
19. F.Cheuveau,
P.Souchay,
G.Tridot: Bull.Soc.Chim.
France. /1955/ 1519.

20. E. Richardson: Less Common Metals 2./1960/ 360.
21. W.P.Griffith: J.Chem.Soc. /1963/ 5345.
22. G.Jander,
K.F.Jahr,
W.Heukeshoven: Z.anorg.Chem. 194. /1930/ 383.
23. Byé: Ann.Chim. 20. /1945/ 463.
24. G.Karpeni: Bull.Soc.Chim. 14. /1947/ 483.
25. I.Lindqvist: Nova Acta Regiae
Soc.Sci.Upsalae-
sis ser. IV.vol.15,/1950/ 1.
26. I.Lindqvist: Acta Chem.Scand. 5. /1951/ 568.
27. Csányi: M.K.F. 61. /1955/ 54.
28. Y.Sasaki,
I.Lindqvist,
L.G.Sillén: J.Inorg.Nucl.Chem. 9. /1959/ 93.
29. E.Richardson: J.Inorg.Nucl.Chem. 9. /1959/ 267.
30. P.Cannon: J.Inorg.Nucl.Chem. 9. /1959/ 252.
31. M.K.Cooper,
J.E.Salmon: J.Chem.Soc. /1962/ 2009.
32. K.V.R.Chari,
D.V.S.Jain,
R.P.Mitra: C.A. 56. /1962/ 1124/1
33. C.Heitner-Wirgvin,
R.Cohen: J.Inorg.Nucl.Chem.26. /1964/ 161.
34. S.M.Klainer,
G.Kegeles: J.Phys.Chem. 59. /1955/ 952.

