

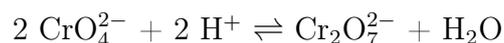
# Darstellung von Ammonium-10- molybdodikobaltat(III)-Dekahydrat $(\text{NH}_4)_6\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{30} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

ANDREAS J. WAGNER

20. Juli 2004

## 1 Theorie

Unter dem Begriff einer *Polysäure* versteht man Moleküle, die unter Wasserabscheidung durch Kondensation von mindestens 2 Molekülen einer Elementsauerstoffsäure entstehen. Nicht alle Elemente sind zur Bildung derartiger Kondensate befähigt; es handelt sich dabei nur um wenige Hauptgruppenelemente wie Al, Si, P und S sowie um einige Übergangsmetalle; hier sind V, Nb, Ta, Mo und W zu nennen, wobei die Bildung von Polykondensaten nur in deren höchster Oxidationsstufe erfolgt. Ein einfaches Beispiel liefert die Kondensation von Chromsäure zur Dichromsäure, experimentell durchführbar durch Ansäuern einer wässrigen Chromat(VI)-Lösung:



Während im Falle des Cr die Polykondensation in der Regel nur wenigkernige Moleküle erzeugt, ist sein schwereres Homologes, das Molybdän, zur Bildung von polynuklearen Konstrukten wie beispielsweise der in diesem Versuch darzustellenden Dekamolybdänsäure befähigt, wobei auch Polysäuren des Mo bekannt sind, die mehr als 30 Mo-Atome enthalten, wie das  $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_6]^{8-}$ . Weiter klassifiziert werden Polysäuren mit dem Zusatz *Hetero-* bzw. *Iso-*; ersteres trifft zu, wenn außer dem die Säure bildenden Element noch ein oder mehrere andere Elemente in die Struktur einbezogen werden. Das zu erstellende Ammonium-10-molybdodikobaltat(III) ist demzufolge das Anion einer **Heteropolysäure** des Molybdäns, da Co als Fremdatom eingelagert ist.

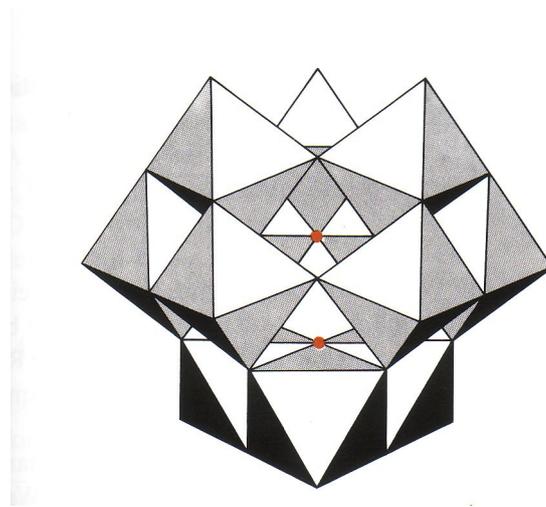
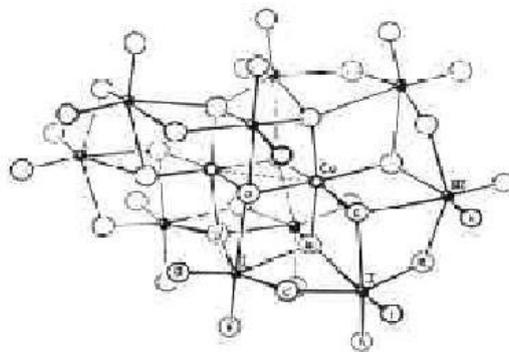


Abbildung 1: Die KEGGIN-Struktur.

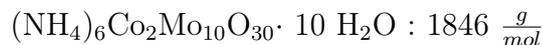
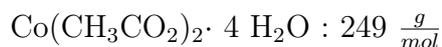
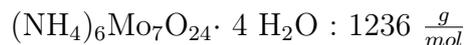
Iso- und Heteropolysäuren bilden vielfältige Strukturtypen aus, wobei der für Heteropolysäuren bekannteste Typ die sog. KEGGIN-Struktur ist, welche aus 4 Gruppen von je 3 kantenverknüpften MO<sub>6</sub>-Oktaedern besteht, die in ihrem Zentrum eine Tetraederlücke schaffen, wie in Abbildung 1 zu erkennen ist. Bei Molekülen mit nur einem Heteroatom besetzt dies häufig diese Tetraederlücke, sofern es zu tetraedrischer Koordination neigt, ein Beispiel hierfür sei P<sup>V</sup> bei Vanadium(V)-Polykondensaten; es liegt dort als PO<sub>4</sub>-Tetraeder vor. Im darzustellenden Präparat sind jedoch 2 Co-Atome vorhanden, seine Struktur weicht daher von der KEGGIN-Struktur ab, diese wird unter Wegfall einer M<sub>2</sub>O<sub>10</sub>-Einheit gewissermaßen gestreckt und es kommt zur Ausbildung einer Co-Co Bindung im Inneren des Polyanions, wie man in Abbildung 2 sieht:

Abbildung 2: Struktur von (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Co<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>O<sub>30</sub> · 10 H<sub>2</sub>O.

## 2 Durchführung

Der Versuchsaufbau belüftet sich auf ein Becherglas mit Magnetheizrührer, ferner wird ein Filtertrichter benötigt.

Es werden 5,35 g Ammoniumheptamolybdat-Tetrahydrat  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  in 16 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und unter Rühren mit einer Lösung von 1,11 g Kobalt(II)acetat-Tetrahydrat  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  in 28,6 ml  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt, worauf sich die anfänglich farblose Molybdatlösung rot färbt. Das Reaktionsgemisch wird mit 2,3 g gekörnter Aktivkohle versetzt; anschließend werden 7,3 ml 18%  $\text{H}_2\text{O}_2$  zugesetzt, wobei Sauerstoffentwicklung einsetzt. Die Lösung erhitzt man zum Sieden, bis die Gasentwicklung beendet ist, die Reaktionslösung ist nun dunkelgrün gefärbt. Sie wird auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens eingeeengt und heiß filtriert. Nach Kühlen im Eisbad für 2 Stunden sind körnige, dunkelgrüne Kristalle ausgefallen, welche abgesaugt und im Vakuumexsikkator über  $\text{CaCl}_2$  über Nacht getrocknet werden. Die Molmassen der eingesetzten Stoffe betragen:



Es wurden 5,8 g des Produktes erhalten, was einer Ausbeute von **73,1 %** entspricht. Die Differenz zu 100 % ist dadurch zu begründen, dass das Produkt nicht quantitativ gefällt werden konnte und die Mutterlauge am Ende noch grün gefärbt war, ferner dadurch, dass wahrscheinlich kein vollständiger Stoffumsatz erreicht wurde.

### 3 Toxikologie

#### 3.1 Ammoniumheptamolybdat-Tetrahydrat $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Die Substanz ist physiologisch unbedenklich.

#### 3.2 Kobalt(II)acetat-Tetrahydrat $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Gefahrensymbole: Xn - Gesundheitsschädlich, N - Umweltgefährdend

- krebserregend
- R 22-40-42/43-50/53
- S 22-36/37-45-61

#### 3.3 Ammonium-10-molybdodikobaltat(III)-Dekahydrat $(\text{NH}_4)_6\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{30} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

Die Substanz ist physiologisch unbedenklich.

#### 3.4 Wasserstoffperoxid $\text{H}_2\text{O}_2$

Gefahrensymbole: C - Ätzend

- R 34
- S 3-26-36/37/39-45

### Literatur

- [1] E.RIEDEL:  
*Anorganische Chemie* **5. Aufl.** [2002] 800/802
- [2] H.T.EVANS, J.S.SHOWELL:  
*J. Amer. Chem. Soc.* **91** [1969] 6881
- [3] T.AMA, J.HDAKA, Y.SHIMURA:  
*Bull. Chem. Soc. Japan* **43** [1970] 2654
- [4] G.BRAUER:  
*Handbuch der präparativen anorganischen Chemie* **Band 3** 1791/2