

Protokoll

- Darstellung von $(NH_4)_6[Co_2Mo_{10}O_{30}]$ -

Theorie:

The image shows a periodic table of elements. A large rectangular area is shaded in light gray, covering groups 13 through 17 (the main groups) and groups 3 through 10 (the transition metals). This shaded region includes elements from Boron (B) down to Astatine (At) and the entire d-block. The elements outside this shaded region are not highlighted.

Die im PSE markierten Elemente zeigen eine prinzipielle Tendenz zur Polykondensation und somit auch zur Ausbildung von Polysäuren.

Angefangen mit den Hauptgruppenelementen bildet das Silicium ein sehr breites Spektrum an Polykondensaten. Von Inselsilikaten über Ring-, Ketten-, Band- und Blattsilikaten bis hin zu raumvernetzten Silikaten sind viele Strukturen möglich. Bei vollständiger Kondensation kommt man schliesslich zum SiO_2 , dessen bekannteste Modifikation in der Natur als Quarz gefunden wird. Die Kondensationsneigung ist derart stark, dass freie Kieselsäure nur in sehr hoher Verdünnung stabil ist.

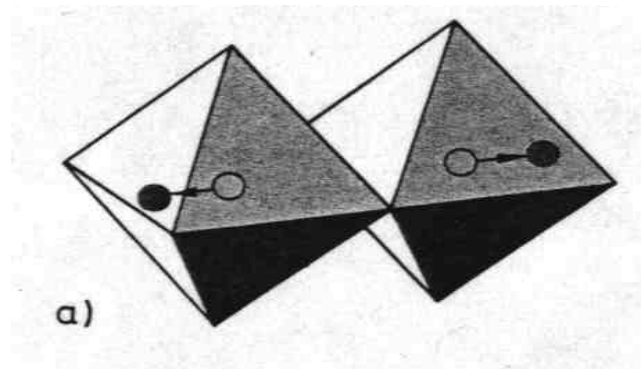
Die Phosphorsäure kondensiert nicht so leicht. Will man hier zu einem Kondensationsprodukt kommen, so muss man erhitzen. Bei dieser thermischen Reaktion setzt man Hydrogenphosphat ein um Dimere zu bekommen. Mit Dihydrogenphosphaten lassen sich auch höhere Polykondensationsgrade verwirklichen. Derartige Polyphosphate wurden in der Waschmittelindustrie als Enthärter eingesetzt.

Die Schwefelsäure zeigt nur noch eine Tendenz zur Dimerisierung, beim Einleiten von Schwefelsäureanhydrid, SO_3 , in konzentrierte Schwefelsäure bildet sich die Dischwefelsäure, früher Pyroschwefelsäure genannt. Bei weiterer Kondensation kommt man dann wieder zum SO_3 , das sich in Sechsringen zusammen lagert oder auch Ketten ausbildet.

Vielfältiger sind die Polykondensationsprodukte, die die markierten Übergangsmetalle zu bilden imstande sind.

Statt der üblichen tetraedrischen Koordination wie in den Hauptgruppen können hier Oktaeder gebildet werden, die, über die Kanten verknüpft, Cluster ausbilden.

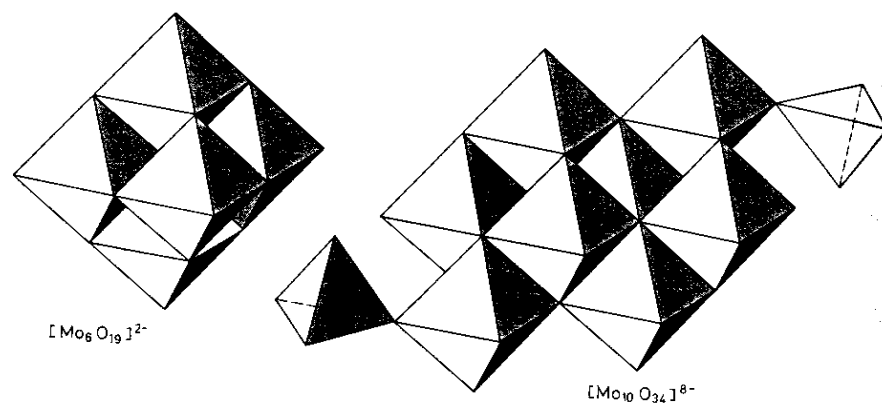
Verknüpft man mehrere Oktaeder über die Kanten, so kommt es bei grossen Aggregationen zu einer elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den in der Mitte sitzenden Metallatomen, also Abstossung. Hierdurch werden die Oktaeder verzerrt, das neu entstehende Gebilde wird stabilisiert.



a) elektrostatische Abstossung zwischen den Metallen zweier kantenverknüpfter Oktaeder und die daraus resultierende Verzerrung

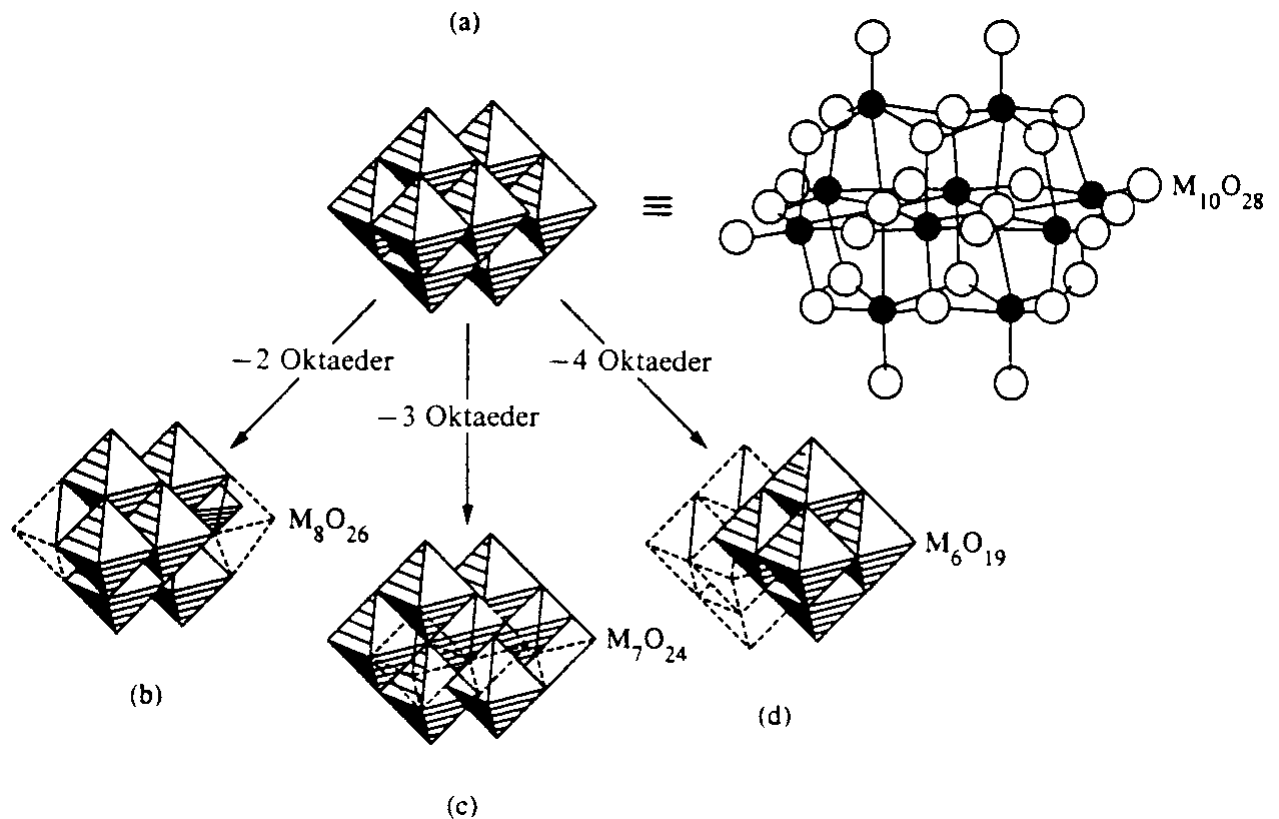
Führt man eine solche Verknüpfung zum wiederholten Male aus, so ist eine Verzerrung zur Stabilisierung der Struktur immer weniger möglich. Aus diesem Grund sind der Ausbildung von Clustern Grenzen gesetzt. Es gilt: je kleiner das in der Mitte sitzende Metallatom, desto grössere Cluster können sich ausbilden. Das Chrom ist sogar noch so klein, dass es über Tetraeder verknüpft. Allerdings ist die so entstehende Strukturvielfalt nicht so gross wie bei Oktaederverknüpfungen, da Tetraeder aufgrund der Abstossung der Metalle nur über die Ecken verknüpft werden können. Oktaeder hingegen können sowohl über die Ecken, als auch über die Kanten verknüpft sein.

Dieses Mittel wird bei der Ausbildung grösserer Cluster genutzt, hier werden kleinere Oktaedereinheiten über Oktaederecken oder sogar eingefügte Tetraeder miteinander verknüpft.



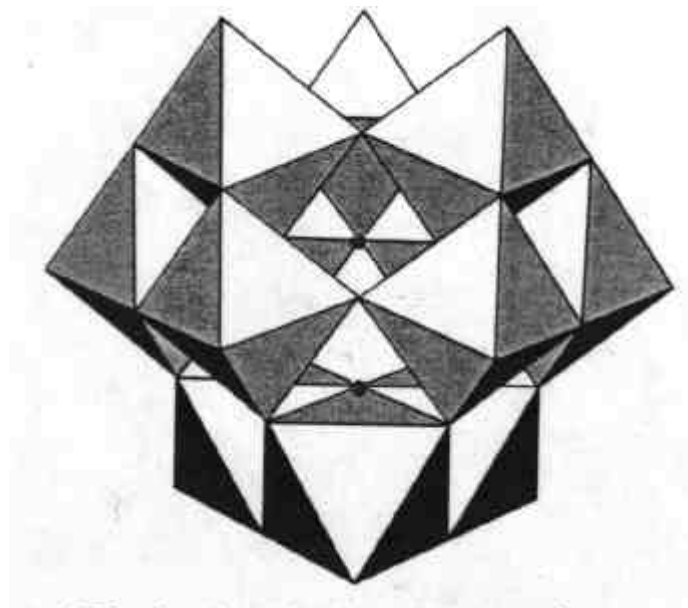
Einfacher und tetraedrisch verknüpfter Cluster aus Oktaedern

Prinzipiell liegt den am häufigsten vorkommenden Polysäuren ein Typ zugrunde, der Cluster des Decavanadates (a):



Durch Entfernen einzelner Oktaeder, wie abgebildet, lassen sich die neue oktaedrische Strukturen bilden.

Bei vielen dieser Strukturen entstehen bei der Verknüpfung untereinander Hohlräume, in die sich zusätzlich noch Heteroatome einlagern können, oder sogar, wie im Fall der Einlagerung von Phosphor, deren Sauerstoffsäureanionen (beim P das PO_4^{3-}). Die Ausbildung eines solchen Hohlräum zeigt die Keggin-Struktur:



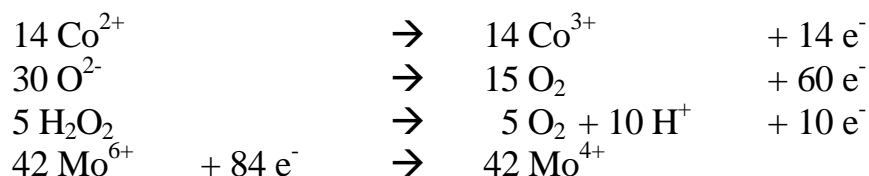
Die entstehenden Verbindungen nennen sich Heteropolysäuren. Sie lassen sich in grosser Vielfalt darstellen. Im folgenden seien einige Möglichkeiten für Einlagerungen in verschiedene Grundstrukturen aufgeführt:

Klasse	X : Me	Heterogruppe	Beispiele für Heteroatome X
$[\text{XMe}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-n)-}$	1 : 12	XO_4	$\text{Si}^{4+}, \text{Ge}^{4+}, \text{P}^{5+}, \text{As}^{5+}, \text{Ti}^{4+}$
$[\text{X}_2\text{Me}_{18}\text{O}_{62}]^{(16-2n)-}$	2 : 18	XO_4	$\text{P}^{5+}, \text{As}^{5+}$
$[\text{XMe}_6\text{O}_{24}]^{(12-n)-}$	1 : 6	XO_6	$\text{Te}^{6+}, \text{I}^{7+}$
$[\text{XMe}_9\text{O}_{32}]^{(10-n)-}$	1 : 9	XO_6	$\text{Mn}^{4+}, \text{Ni}^{4+}$

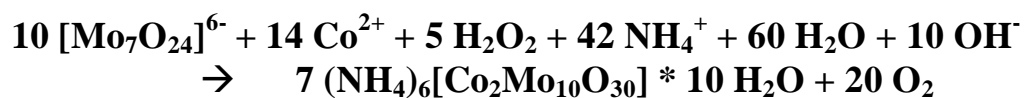
Experimenteller Teil:

Reaktionsgleichungen:

Die hier ablaufende Reaktion ist relativ kompliziert. Das Co(II) wird zunächst zum Co(III) oxidiert. Allerdings werden auch einige von den Mo(VI) zu Mo(IV) reduziert, und zwar in stöchiometrisch so grossen Mengen, dass das eingesetzte H_2O_2 als Reduktionsmittel wirken muss. Es ergeben sich folgende Teilgleichungen:



Daraus lässt sich folgende **Nettogleichung** aufstellen:



Ansatz:

7,50g	$(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] * 4 \text{H}_2\text{O}$	Ammoniumheptamolybdat
1,55g	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 * 4 \text{H}_2\text{O}$	Cobalt(II)-Acetat-tetrahydrat
3,00g	C	Aktivkohle, gekörnt
10,0mL	H_2O_2	Wasserstoffperoxidlsg., 18%

Durchführung:

7,5g Ammoniummolybdat werden 22,5mL H₂O gelöst, dazu gibt man eine Lösung von 1,55g CoAc₂*4 H₂O in 40mL H₂O.

Nach dem Hinzufügen von 3g Aktivkohle und 10mL H₂O₂, wobei eine rote Lösung entsteht, erhitzt man bis zur Beendigung der O₂-Entwicklung.

Noch heiss wird die dunkelgrüne Lsg. filtriert und bei 0-3°C stehen gelassen. Es fallen grüne Kristalle aus, die abgesaugt und getrocknet werden.

Es liessen sich 4,02g eines grünen Pulvers darstellen.

Ausbeute:

$$\begin{aligned}n_{\text{teor}} &= 7,50\text{g} \cdot \frac{7}{10} \cdot \frac{1}{1235,86\frac{\text{g}}{\text{mol}}} \\ &= 4,25\text{mmol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}n_{\text{prak}} &= 4,02\text{g} / 1845,62\frac{\text{g}}{\text{mol}} \\ &= 2,18\text{mmol}\end{aligned}$$

$$w_{\text{prak}} = 2,18\text{mmol} \cdot 100\% / 4,25\text{mmol}$$

$$\underline{w_{\text{prak}} = 51,3\%}$$

Bei der Berechnung der Ausbeute über die Masse, die zur Überprüfung des Ergebnisses angestellt wurde, ergibt sich folgendes:

$$\underline{w_{\text{prak}} = 51,3\%}$$

Literatur:

G.Brauer

Handbuch der präparativen anorganischen Chemie
Bd. 3, S.1791/2

Riedel

Anorganische Chemie, S.785-787

J.Huheey, E.Keiter, R.Keiter
Anorganische Chemie, S.885-893

Laborsicherheit:

Amoniummolybdat:

R: -

S: -

Cobalt(II)-actat-4-hydrat:

R 22 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.

R 40 Irreversibler Schaden möglich.

R 42/43 Sensibilisierung durch Einatmen und Hautkontakt möglich.

S 22 Staub nicht einatmen.

S 36/37 Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen.

Wasserstoffperoxid:

R 34 Verursacht Verätzungen.

S 3 Kühl aufbewahren.

S 26 Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.

S 36/37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.