

## Protokoll

über

Versuch Nr. 7

### **Iso- und Heteropolysäuren: $(\text{NH}_4)_4(\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Ammonium-6-molybdonicolat(II)-Pentahydrat**

#### Theorie:

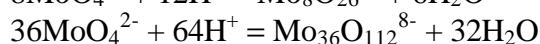
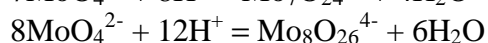
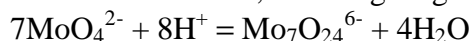
Anorganische Polysäuren sind stets das Produkt einer Kondensationsreaktion, d.h. einer Zusammenlagerung von Molekülen zu größeren Gebilden unter Wasserabspaltung, bzw. Austritt von anderen kleinen Molekülen. Die Kondensationsneigung von Sauerstoffsäuren der Hauptgruppenelemente nimmt mit steigender Acidität ab.  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  kondensiert daher leicht,  $\text{HClO}_4$  nur schwer. In den Nebengruppen ist die Kondensationsneigung besonders in der sechsten, aber auch in der fünften Gruppe zu beobachten.

Unter Heteropolysäuren versteht man anorganische Polysäuren mit mindestens zwei verschiedenen Zentralatomen. Sie entstehen häufig aus den Sauerstoffsäuren eines Metalls und eines Nichtmetalls. Im hier darzustellenden Präparat, ebenfalls einer Heteropolysäure, sind jedoch beide Zentralatome Metalle.

Isopolysäuren hingegen enthalten nur eine Zentralatomsorte. Als Beispiel für das Salz einer Isopolysäure kann man  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  anführen.

Wie schon gesagt, liegt in der 6. Nebengruppe eine hohe Kondensationsneigung vor: Cr(VI) liegt in alkalischer Lösung immer als tetraedrisch gebautes  $\text{CrO}_4^{2-}$  vor. Säuert man an, so wird unter Protonenanlagerung und anschließender Dimerisierung unter Wasserabspaltung das Dichromat  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  gebildet. Bei Zugabe von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  geht die Kondensation weiter bis zu  $\text{CrO}_3$ .

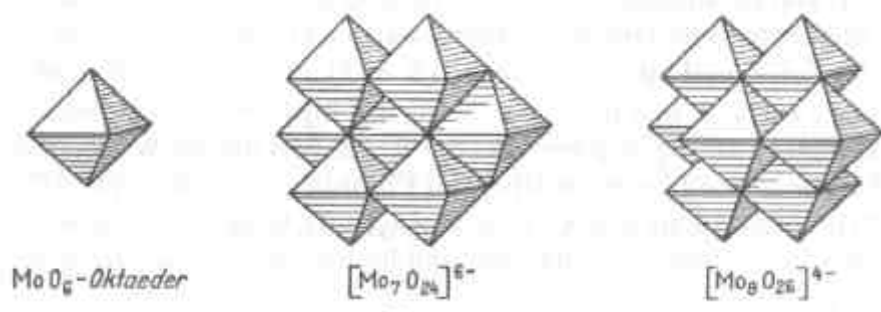
Im Gegensatz zum Chrom enthalten alle Polysäuren des Molybdäns und Wolframs die Metallatome oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben; wenn die einfachen Ionen  $\text{MoO}_4^{2-}$  Polysäuren bilden, muß die Koordinationszahl deshalb von vier auf sechs erhöht werden. Die geschieht durch Anlagerung von zwei Molekülen Wasser an das einfache Anion. Bei Molybdän bildet sich bei weiterer Absenkung des pH-Wertes als wichtige Zwischenstufe das Heptamolybdatanion (Paramolybdat)  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ , welches auch für die Darstellung des Präparates verwendet wird, ehe bei genügend hoher Acidität das Oxid ausfällt.



Grundeinheit der Molybdänpolyanionen ist stets der  $\text{MoO}_6$ -Oktaeder, wobei die Verknüpfung über gemeinsame Ecken und Kanten erfolgt.

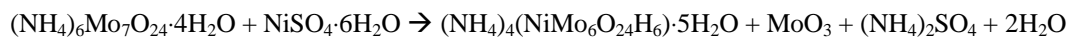
Heteropolyverbindungen werden in großem Umfang als Katalysatoren in der petrochemischen Industrie eingesetzt und als Fällungsmittel für zahlreiche Pigmente, mit denen sie Lacke bilden. Mo-Verbindungen finden auch als Flammenschutzmittel Verwendung.

## Struktur der verschiedenen Molybdatanionen:



## Darstellung:

Als Ausgangssubstanzen dienen  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Man geht wie folgt vor: 11g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  werden in 100 ml Wasser gelöst. Man erhitzt zum Sieden und tropft unter Rühren langsam eine Lösung von 1,3 g  $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 75 ml Wasser zu. Die Farbe der Lösung geht dabei von Grün über Blaugrün in Gelbgrün über. Die Lösung wird 10 Minuten gekocht und dann filtriert. Zum Filtrat gibt man 5 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und läßt abkühlen. Das ausgeschiedene Salz wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Das fertige Präparat ist ein hellblaues Salz, das sich mäßig in kaltem, etwas besser in heißem Wasser löst. Laut Literatur kann daraus die freie Säure durch Ionenaustausch erhalten werden.



## Ausbeuterechnung:

1,3 g  $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0,0049$  mol  
0,0049 mol  $(\text{NH}_4)_4(\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6)\cdot 5\text{H}_2\text{O} = 5,81$  g (theor. Ausbeute)  
Gefunden: 3,73 g  
 $(3,73 / 5,81) \cdot 100\% = \underline{64,2\%}$

## Toxikologie

$\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	R22 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken
	R40 Irreversibler Schaden möglich
	R42/43 Sensibilisierung durch Einatmen und Hautkontakt möglich
	S22 Staub nicht einatmen
	S36/37 Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen
$\text{NH}_4\text{Cl}$	R22 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken
	R36 Reizt die Augen
	S22 Staub nicht einatmen

## Literatur:

- Brauer; Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Bd. 3; Stuttgart; Ferdinand Enke Verlag; 1978; 3. Aufl.; S. 1787
- Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der anorg. Chemie; Berlin u.a.; Walter de Gruyter; 1976; 81.-90. Aufl.; S. 882ff
- Falbe J., Regitz M.; CD Römpp Chemie Lexikon; Stuttgart u.a.; Thieme; 1995; 9. Aufl.; Vers. 1.0