

AC II Praktikum SoSe 04

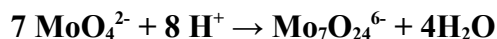
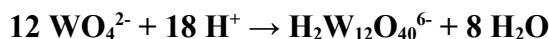
Julia Blechinger
Saal K
Assistent: Constanze Vogler
Durchführung: 07.05.04

Protokoll zur Präparatengruppe 6: Iso- und Heteropolysäuren Darstellung von $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$

I. Theoretischer Hintergrund

Isopolysäuren (eher schwache Säuren) sind partielle Anhydride einer anorganischen Stammsäure. Sie enthalten nur Zentralatome einer Sorte. Die Nebengruppenelemente V, Nb, Ta, Cr, Mo und W sowie die Hauptgruppenelemente B, Si, P, As und S neigen dazu Isopolysäuren zu bilden.

Der Unterschied zwischen den Haupt- und Nebengruppenelementen liegt darin, dass die Nichtmetalle nur unter extremen Bedingungen Polysäuren bilden (Schwefelsäure kondensiert maximal zur Dischwefelsäure) während manche Übergangsmetallionen beim ansäuern bereits spontan kondensieren.



Ein weiterer Unterschied liegt darin, dass Nichtmetalloxide stark hygroskopisch sind, Übergangsmetalloxide hingegen aus wässriger Lösung ausfallen.

Trotzdem kann man sagen, dass sich in hohen Oxidationsstufen die entsprechenden Gruppen bei Übergangsmetallen und Nichtmetallen sehr ähnlich sind:

V. Gruppe: V^{V} (VO_4^{3-});	P^{V} (PO_4^{3-})
VI. Gruppe: Cr^{VI} (CrO_4^{2-});	S^{VI} (SO_4^{2-})
VII. Gruppe: Mn^{VII} (MnO_4^-);	Cl^{VII} (ClO_4^-)

Ablauf der Kondensation bei V, Mo, W:

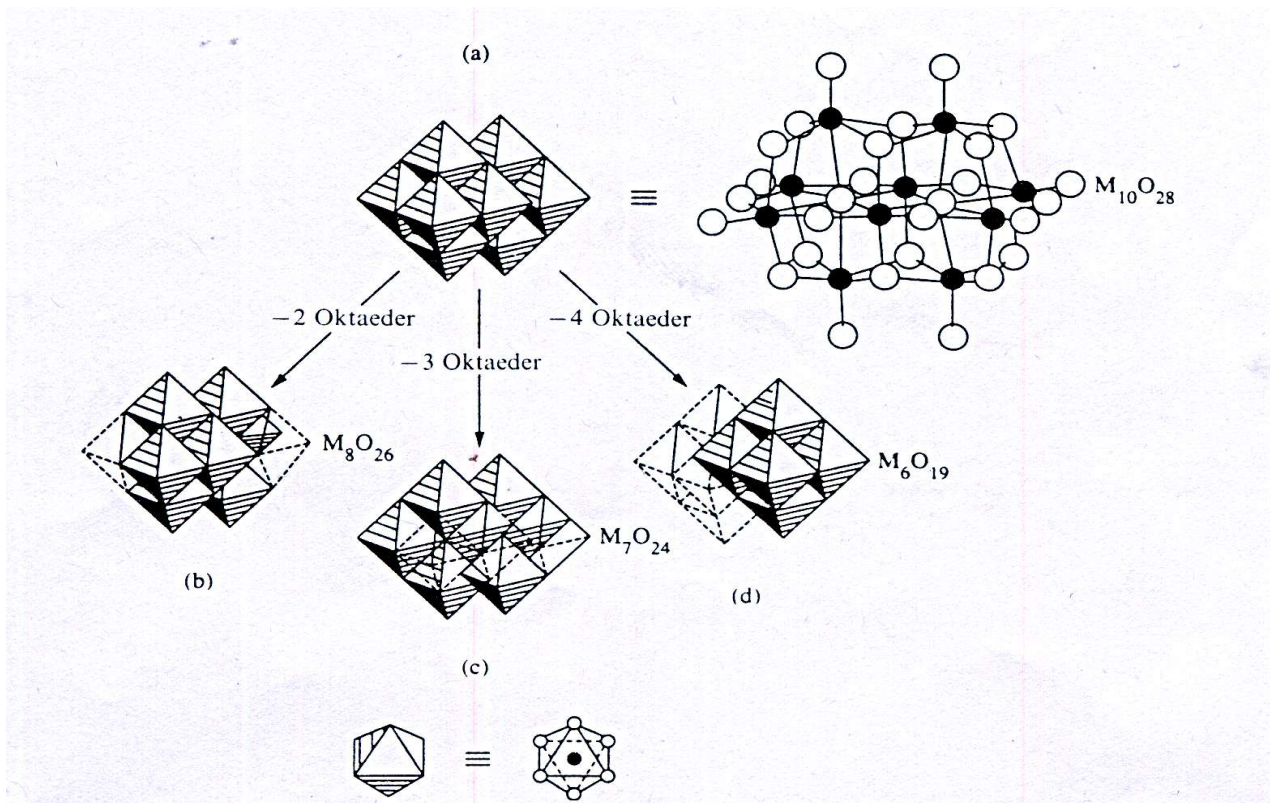
In der Anfangsphase der Kondensation wächst die Koordinationszahl der Metallatome von 4 auf 6. Die Baueinheit bei der Kondensation sind Oktaeder (6 Sauerstoffatome um jedes Metallatom). Diese Oktaeder werden über Kanten oder Flächen verknüpft. Hierbei kommt es zu einer Verzerrung der Oktaeder zur Stabilisierung (die Metallatome werden weiter voneinander entfernt).

Bei fortschreitender Kondensation ist irgendwann keine Verzerrung und somit keine Kantenverknüpfung mehr möglich. Die Kondensation bricht ab.

Je kleiner also das Metallion ist, umso geringer ist die Abstoßung und umso größer kann die Anzahl der Oktaeder pro Cluster sein. Zur Bildung größerer Polyanionen müssen Kantenverknüpfungen durch Eckenverknüpfungen ersetzt werden.

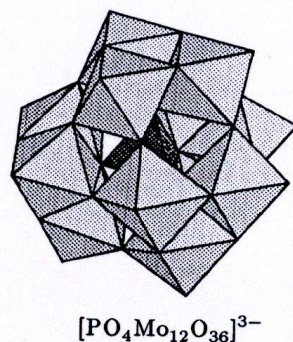
Das größte bekannte, nur aus kantenverknüpften Oktaedern bestehende Isopolyanion ist $V_{10}O_{28}^{6-}$.

Es besteht aus 10 Oktaedern. Die anderen kantenverknüpften Oktaeder bestehen aus Bruchstücken dieser Einheit.



Eine weitere bekannte Struktur ist die Keggin Struktur. Sie besteht aus 4 Gruppen je 3 , untereinander Kantenverknüpfter, Oktaeder welche über die Ecken verbunden sind.

In der Mitte bilden 4 Sauerstoffatome eine Tetraederlücke worin z.B. ein Phosphation eingelagert werden kann.



Sind in dem „Käfig“ aus Oktaedern Heteroatome, wie z.B. das erwähnte Phosphation, eingelagert spricht man von Heteropolyanionen bzw. Heteropolysäuren.

Ihre Struktur hängt aber nicht vom Heteroatom sondern allein vom Übergangselement ab.

II. Darstellung

Durchführung:

Das Ammoniummonovanadat wird in 50 ml Wasser aufgelöst und mit verdünnter Essigsäure auf pH5 gebracht. Dabei war ein Farbumschlag von weiß auf gelb beobachtbar. Da sich auch beim Erhitzen nicht alles gelöst hat wurde die Lösung abfiltriert.

Nun wird das Zinkacetat (gelöst in 10 ml Wasser) zugegeben. Die Lösung verfärbte sich orange. Am Heizrührer wird auf 30 ml eingengt, anschließend werden die orangefarbenen Kristalle abfiltriert.

Ansatz:

<i>Stoff</i>	<i>M</i>	<i>m</i>	<i>n</i>
$(\text{NH}_4)\text{VO}_3$	116,98	2 g	17,09 mmol
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	219,51	0,6 g	2,73 mmol

Ausbeute:

100% Ausbeute entsprechen 2,14 mmol. Das wären 1,36 g.

Die tatsächliche Ausbeute sind g, was % entspricht.

Leider liegt keine Literaturangabe zum Vergleich vor.

Die relativ geringe Ausbeute kann darauf zurückgeführt werden, dass das Ammoniummonovanadat nicht quantitativ in Lösung gegangen ist und die Reste abfiltriert wurden.

III. Sicherheitshinweise:

$(\text{NH}_4)\text{VO}_3$ R20-25-36/37 Gesundheitsschädlich beim Einatmen. Giftig beim Verschlucken. Reizt die Augen und die Atmungsorgane

S26-37-45 Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Geeignete Schutzhandschuhe tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen.

$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

R22 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken

S24/25 Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden

IV. Literatur

E. Riedel, *Anorganische Chemie*, W. de Gruyter Verlag, Berlin, New York, 5. Auflage **2002**

U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, B.G. Teubner Stuttgart 1996, 3. Auflage

J. Huheey, *Anorganische Chemie, Prinzip von Struktur und Reaktivität*, W. De Gruyter Verlag, Berlin, New York, 2. Auflage **1995**