

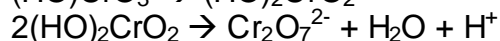
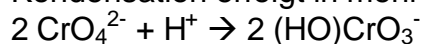
Protokoll zum Versuch der Iso- und Heteropolysäuren

Von Thomas Altenburg
23.5.2004

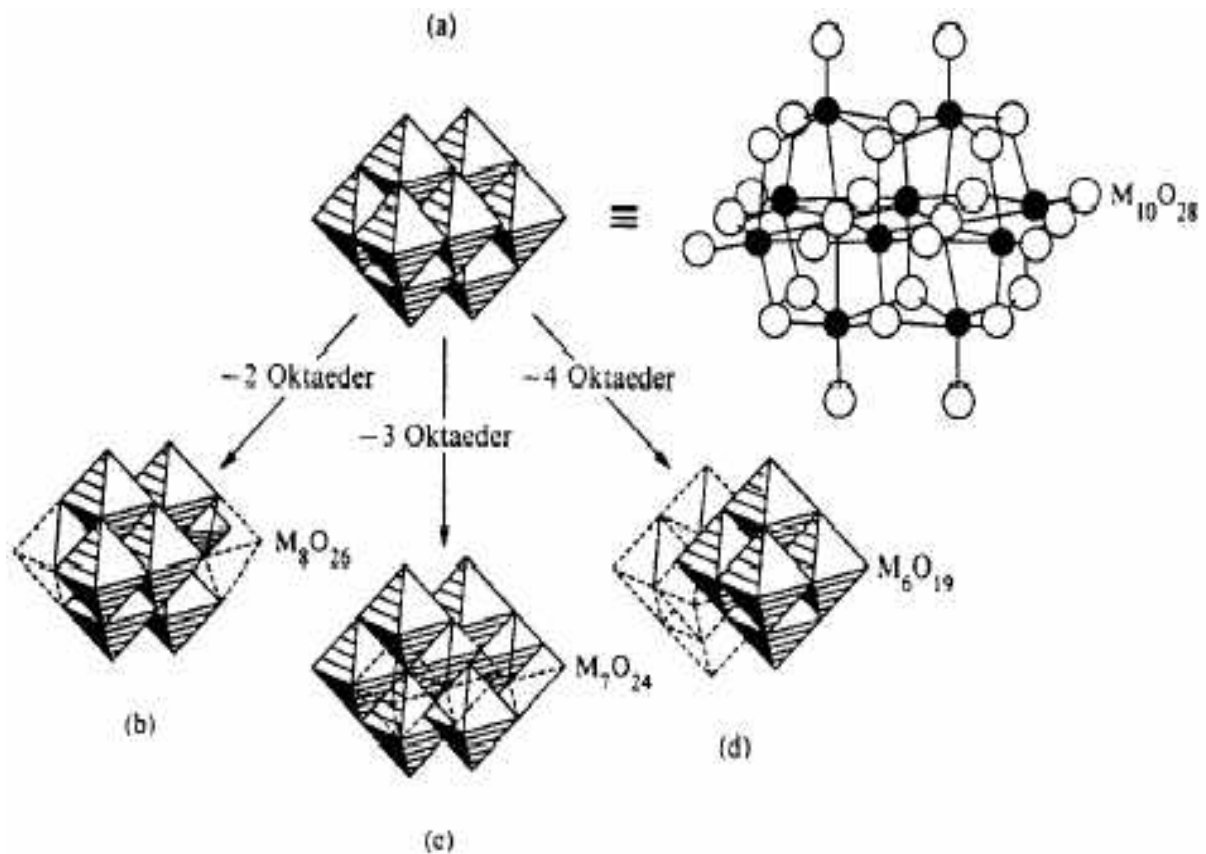
Herzustellender Komplex: $K_2Cr_3O_{10}$

Allgemeines

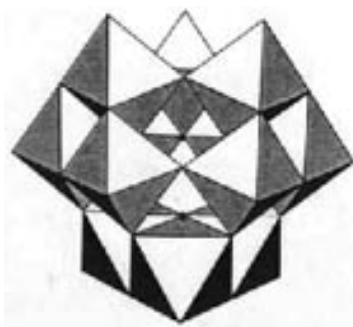
Die Elemente Aluminium, Silizium, Phosphor, Schwefel und Chlor zeigen grundsätzlich den Trend zur Polykondensation, genauso wie die Elemente der fünften und sechsten Hauptgruppe, also Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän und Wolfram. Das heißt, dass sich vom pH-Wert abhängig verschiedene Kondensationsprodukte entstehen können. In höheren Oxidationsstufen bilden diese Elemente also Verbindungen mit ähnlicher Zusammensetzung, hauptsächlich aber Oxide, wie z.B. CrO_4^{2-} und SO_4^{2-} , bzw. $Cr_2O_7^{2-}$ und $S_2O_7^{2-}$. Dabei zeigen sich Unterschiede im chemischen Verhalten. Entstehen Polyphosphorsäuren und Polyschwefelsäuren hauptsächlich unter Dehydratation, werden die Isopolysäuren meist unter pH-Veränderung gebildet. Das Chromat-Ion ist dafür ein gutes Beispiel. Das Chromat ist nur bei hohem pH stabil, wird der pH-Wert aber erniedrigt, kommt es zur Kondensation und man hat ein zweikerniges Anion, das Dichromat, vorliegen. Die Kondensation erfolgt in mehreren Schritten.



Dabei ist zu beobachten, dass Übergangs-Polyanionen eine andere räumliche Struktur aufweisen, wie Hauptgruppen-Polyanionen. Bei den Übergangsmetallen findet eine Umlagerung der Sauerstoffatome von einer tetraedrischen Koordination zu einer oktaedrischen Koordination statt. Es entsteht also ein Oktaeder, in dessen Mitte ein Übergangsmetallion sitzt. Diese Oktaeder können sich nun über Flächen-, Kanten- oder Eckenverknüpfung zu unterschiedlich großen Clustern unterschiedlicher Form zusammenschließen. Dabei rücken die eingelagerten Metallatome näher zusammen und es tritt eine Abstoßung der Metallkationen auf. Um diese Abstoßung auszugleichen, müssen sich die Oktaeder verzerren, um weiterhin stabil zu bleiben. Die Oktaeder auf den folgenden Abbildungen sind also nur idealisiert dargestellt. Wegen dieser Abstoßung der Metallkationen sind der Größe der Cluster auch Grenzen gesetzt. Wird die Abstoßung zu groß oder die Oktaeder können die Abstoßung durch Deformierung nicht mehr kompensieren, weil sie von allen Seiten von weiteren Oktaedern umgeben sind, so ist der Komplex nicht mehr stabil und er zerfällt. Die Abstoßung kann aber auch durch eine Änderung der Verknüpfung von z.B. Kanten- auf Eckenverknüpfung kompensiert werden, weil die zentralen Metallkationen hier weiter von einander entfernt werden und größeren Abstand zueinander gewinnen. Die Anzahl der verknüpften Oktaeder hängt weiterhin auch von der Größe des Metalls ab. Ein kleines Metall, wie z.B. Vanadium(V), begünstigt ein größeres Cluster aus mehreren Oktaedern. Die größten Isopolysäuren bildet somit $V_{10}O_{28}^{6-}$, Decavanadat. Daraus lässt sich die Struktur von Hexavanadat (ein großer Oktaeder bestehend aus mehreren kleinen Oktaedereinheiten), Heptavanadat (Sechsring mit einem weiteren Vanadat in der Mitte) und Oktavanadat ableiten.



Wenn größere Anionen gebaut werden, werden Kantenverknüpfungen gegen Eckenverknüpfung getauscht, wegen der besseren Stabilität, siehe oben. Meistens entstehen dadurch Hohlräume zwischen mehreren Oktaedergruppierungen innerhalb eines Anions. Diese Hohlräume sind meistens relativ groß, so dass sich hierin andere Atome, Ionen oder ähnliches einlagern lassen. Es entstehen die Heteropolysäuren. Eine bekannte Struktur ist z.B. die Keggin-Struktur. Sie besteht aus vier Eckenverknüpften Einheiten aus jeweils drei Kantenverknüpften Oktaedern, siehe Abbildung. Die Keggin-Struktur bildet eine Tetraederlücke, in die sich z.B. ein Phosphat einlagern lässt.



Eine weitere Heteropolysäure ist z.B. das Hexamolybdat. Es ist im Grunde ein Sechsring aus Kantenverknüpften Oktaedern, in dessen Mitte sich ein Fremdatom oder -ion einlagern kann. Man vermutete früher, dass dieser Ring der Struktur von Heptavanadat gleich. Heptavanadat ist im Grunde auch eine Sechsringstruktur, in dessen Mitte jedoch ein Vanadat sitzt. Man nahm an, würde man dieses mittlere Vanadat entfernen und durch ein Fremdion ersetzen, so käme man zur Struktur der Heteropolysäure Hexamolybdat. Man lag damit auch fast richtig, nur besteht der gravierende Unterschied darin, dass Heptavanadat eine gewinkelte (wannenförmige) Struktur ausbildet, während Hexamolybdat eine planare Struktur bildet, wenn man nur die Metallkationen betrachtet und die Oktaederbildenden Sauerstoffe außen herum weglässt. Eine weitere Heteropolysäure ist das Metawolframat $H_2W_{12}O_{42}^{10-}$, das, wie die Keggin-Struktur einen Käfig aus Oktaedern ausbildet. Heteropolyanionen haben noch die Besonderheit, dass eines oder mehrere Oktaeder des Käfigs von z.B. der Keggin-Struktur weggelassen werden kann. Dadurch entstehen offene Strukturen, die über die neu entstandenen endständigen Sauerstoffatome als Liganden für andere, z.B. schwerere Atome

wirken können. Auch lassen sich so z.B. zwei offene Strukturen an der offenen Stelle aneinander fügen, so ein doppelt so großer Käfig entsteht, in dem, bei Keggin, zwei Tetraederlücken vorhanden sind.

Verwendet man aprotische Lösungsmittel, findet man ein weiteres Spektrum an Iso- und Heteropolysäuren. So lässt sich eine Struktur finden, die aus Eckenverknüpften Tetraedern besteht, $V_5O_{14}^{3-}$. Eine weitere besondere Struktur einer Heteropolysäure entsteht z.B., wenn Ce^{4+} oder Th^{4+} eingelagert werden. Dabei werden seltene Flächenverknüpfungen zwischen den Käfigbildenden Oktaedern gebildet.

Im Vergleich mit den Hauptgruppenenelementen, wie z.B. Aluminium, ist auch auffällig, dass Aluminium mit Sauerstoff unter bestimmten Bedingungen Ketten bildet, in denen die Sauerstoffe verbrückend wirken. In Iso-/Heteropolysäuren dagegen werden keine Ketten gebildet. Das ist dadurch erklärbar, dass die p-Elektronen des Sauerstoffs in den Iso-/Heteropolysäuren fester bzw. besser gebunden, weil die Übergangsmetalle d-Schalen besitzen, die die p-Elektronen besser bilden können. Dadurch ist ein Weiterreagieren zu Ketten verhindert.

Im Vergleich ist auch die Säure/Basenstärke auffällig. Vergleicht man z.B. ClO_4^- welches schon eine sehr schwache Base ist, mit z.B. Decavanadat, so stellt man eine nochmals wesentlich schwächere Basenstärke fest. Dies ist auf die geringe Ladungsdichte auf der Oberfläche der Isopolysäure zurückzuführen.

Es bleibt noch zu bemerken, dass fast alle Iso- und Heteropolysäuren sehr farbig sind, da die Elektronen der Moleküle leicht anregbar sind, da sie eine große Möglichkeit an Bindungspartnern haben.

Durchführung:

$K_2Cr_2O_7$ bildet sich in wässriger Lösung mit einem Überschuss an CrO_3 . Es werden 2g $K_2Cr_2O_7$ in 5,2ml Wasser gelöst. Man gibt 5,2g CrO_3 zu und erhitzt, bis sich alles gelöst hat. Nun lässt man abkühlen und nutsch mit einem Glasfildertiegel ab. Es entstehen tiefrote Kristalle, die sich mit Wasser wieder zersetzen.

Ausbeute:

$$M(K_2Cr_2O_7) = 294 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M(CrO_3) = 100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M(K_2Cr_3O_{10}) = 355 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Einwaage 2g $K_2Cr_2O_7$ entsprechen 6,8 mmol.

Ausbeute 1,5 g $K_2Cr_3O_{10}$ entsprechen 4,2 mmol. Das entspricht 61%.

Toxikologie

- $K_2Cr_2O_7$ R-Satz: R 49, 46-E21, E25, E26, 37/38, 41, 43, 50/53
S-Satz: S 53, 45, 60, 61
krebserzeugend, erbgutverändernd, sehr giftig, reizend, sensibilisierend, umweltgefährlich
- CrO_3 R-Satz: R 49, 8, E25, 35, 43, 50/53
S-Satz: S 53, 45, 60, 61
krebserzeugend, brandfördernd, giftig, ätzend, sensibilisierend, umweltgefährlich

Literatur

- James E. Huheey, Anorg. Chemie, de Gruyter, Berlin/New York, 2. Auflage, 1995, S. 884 - 894
- Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Band III