

Präparatgruppe 7: Iso- und Heteropolysäuren

Präparat: $K_7[MnV_{13}O_{38}]*18H_2O$

Theorie

Die Elemente der 5. und 6. Nebengruppe (V, Nb, Ta und Cr, Mo, W) in ihren höchsten Oxidationsstufen besitzen eine relativ stark ausgeprägte Tendenz zur Kondensation. Bei den Hauptgruppenelementen zeigen v.a. Phosphor und Silicium eine stärkere Neigung zur Kondensation. Die Kondensationsneigung nimmt in den Nebengruppen von oben nach unten und mit zunehmender Oxidationsstufe zu. In den niedrigen Oxidationsstufen tritt meist Verolung, also Bindung über eine OH-Brücke unter Verdrängung von koordinativ gebundenem Wasser, auf.

Zum Beispiel ist MoO_4^{2-} nur im alkalischen beständig, beim Ansäuern wandelt es sich gemäß folgender Gleichung zu Polymolybdaten um:



Dabei werden die sogenannten Isopolymolybdate gebildet. Bei weiterem Ansäuern fallen die hochmolekularen Trioxidhydrate $MoO_3 \cdot nH_2O$ aus, die sich bei pH-Werten < 0 wieder auflösen.

Bei der Kondensation ändert sich die Koordinationszahl meistens von 4 auf 6. Da die gebildeten Oktaeder größer sind als die ursprünglichen Tetraeder, ist nun auch eine Verknüpfung über Kanten und Flächen möglich, ohne daß die gegenseitige Abstoßung der Metallionen zu groß wird.

Treten in die Strukturen der Iso-Polysäuren Heteroatome (Nichtmetalle oder Übergangsmetalle u.a. P^V , As^V , Si^{IV}) ein, so erhält man Heteropolysäuren. Beispiele sind $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ oder $H_6[TeMo_6O_{24}]$. Sie entstehen durch Ansäuern der wässrigen Lösungen der Molybdate und Wolframate, die gleichzeitig noch Element-Kationen oder Elementsauerstoffsäuren enthalten, unter Einbau der entsprechenden Elemente. Die Salze der Heteropolysäuren sind stabiler als die der Isopolysäuren.

Es können verschiedene Klassen von Heteropolyanionen $[E_nMe_mO_p]^{i-}$ unterschieden werden, je nach dem Zahlenverhältnis von E und Me:

Klasse	E:Me	Heterogruppe	Beispiele für Heteroatome E
$[E^n+Me_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$	1:12	EO ₄	Si ⁴⁺ , Ge ⁴⁺ , P ⁵⁺ , As ⁵⁺ , Ti ⁴⁺
$[E_2^n+Me_{18}O_{62}]^{(16-2n)-}$	2:18 (1:9)	EO ₄	P ⁵⁺ , As ⁵⁺
$[E^n+Me_6O_{24}]^{(12-n)-}$	1:6	EO ₆	Te ⁶⁺ , I ⁷⁺
$[E^n+Me_9O_{32}]^{(10-n)-}$	1:9	EO ₆	Mn ⁴⁺ , Ni ⁴⁺

Strukturen von Iso- und Heteropolyanionen

Die häufigste Anordnung bei den Isopolyanionen sind kantenverknüpfte MO₆-Oktaeder. Die seltenere Struktur mit eckenverknüpften Oktaedern kommt hauptsächlich bei Isopolymolybdaten vor.

Vanadium bildet das größte Isopolyanion aus kantenverknüpften Oktaedern, das Decavanadat $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ (Skizze d):

Aus dieser Struktur leitet sich auch die „gewinkelte“ Struktur des, aus wässriger Lösung isolierbaren, Heptamolybdats $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ („Paramolybdat“) ab, die 7/10 der Struktur des Decavanadats ausmacht (Skizze a). Das Heptawolframat $[W_7O_{24}]^{6-}$ besitzt die gleiche Struktur.

Auch die Struktur des β -Oktamolybdats $\beta-[Mo_8O_{26}]^{4-}$, welches ebenfalls aus wässriger Lösung isolierbar ist, leitet sich von der Decavanadatstruktur ab; diese macht 8/10 der Ausgangsstruktur aus. (Skizze c)

Die ursprünglich von Anderson für das Heptamolybdat vorgeschlagene „planare“ Struktur, erwies sich nur für Heteromolybdate der allgemeinen Formel $[EMo_6O_{24}]^{n-12}$ (E^n = Heteroatom) und das Hexamolybdat $[Mo_6O_{24}]^{12-}$ für richtig (Skizze b):

Eine weitere häufige untersuchte Struktur bei Heteropolyanionen ist die Keggin-Struktur. Diese tritt bei den Anionen der allgemeinen Formel $[E^{n+}Me_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$ und bei dem Isopolywolframat $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ auf.

Die Struktur besteht aus vier Gruppen, die jeweils aus drei MeO_6 -Oktaedern aufgebaut sind. $(Me_3O_{10})_4$. In den Dreiergruppen ist jedes Oktaeder durch eine gemeinsame Kante mit den Nachbaroktaedern verbunden. Jede Dreiergruppe ist über zwei gemeinsame Oktaederecken mit den drei anderen Dreiergruppen verknüpft. In den von den Dreiergruppen umschlossenen Hohlraum können die Heteroatome eintreten. In jeder Dreiergruppe gibt es ein Sauerstoffatom, das allen drei Oktaedern gemeinsam angehört; diese Sauerstoffatome bilden in dem Hohlraum ein Tetraeder.

Anwendung

Bedeutung haben die Heteropolyanionen aufgrund ihrer sehr niedrigen Basizität, da die Ladungsdichte sehr gering ist, und aufgrund der Bildung von Verbindungen mit gemischten Oxidationsstufen der Metalle (Charge-Transfer-Komplexe).

Die Bildung von Heteropolymetallaten macht man sich beim qualitativen Nachweis (z.B. von Phosphat), bei der quantitativen Bestimmung (Gravimetrie) und zur Trennung von Elementen in der analytischen Chemie und der Medizin zu Nutze. Außerdem eignen sie sich wegen ihrer Redox- und Säure-Base-Eigenschaften als Oxidations- und Säurekatalysatoren und wegen ihrer Elektronenleitereigenschaften als Elektrolyte in Brennstoffzellen.

Unlösliche Molybdatophosphate werden als Materialien für Ionenaustauscher verwendet.

Da Heteropolymetallate biologisch aktiv sind, finden sie auch Verwendung als Medikamente (z.B. antiretrovirale Wirkung gegen HIV-Erkrankungen).

Versuchsdurchführung

Man löst 7,87g V_2O_5 in 300ml Wasser und gibt 6g K_2CO_3 hinzu. Nun erhitzt man auf $60^\circ\text{-}80^\circ\text{C}$ und gibt 1-2ml 30%ige H_2O_2 hinzu um das Auflösen der V_2O_5 zu beschleunigen. Nachdem die überschüssige H_2O_2 verkocht wurde filtriert man heiß. Nun säuert man mit 1m HNO_3 bis auf einen pH-Wert von 4-5 an, und gibt dann erst eine frisch bereitete $KMnO_4$ -Lösung (1,07g $KMnO_4$ auf 70ml H_2O), und dann 30ml einer 1%igen H_2O_2 . Daraufhin rührt man weitere 15 Minuten und dampft auf etwa 150-200ml ein und filtriert im G4 Glasfiltertiegel ab. Über nacht stellt man die Lösung in den Kühlschrank und filtriert dann die entstandenen Kristalle ab, spült mit wenig eiskaltem Wasser nach und läßt an der Luft trocknen.

Ausbeute

$m(\text{theor.}) = 5\text{g}$

$m(\text{exp.}) = 3,4\text{g}$

$\text{Ausbeute} = 3,4\text{g}/5\text{g} * 100\% = 68\%$

Eigenschaften

$K_7[MnV_{13}O_{38}] \cdot 18H_2O$ ist ein orangerot glänzende, oktaedrisch kristallisierende Substanz, die in heißem Wasser gut löslich ist.

Toxikologie

V₂O : R-20; S-22

H₂O₂: R-34; S-26-45-36/37/39

HNO₃: R-34; S-26-45-36/37/39

KMnO : R-8-22

- **R8: Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen**
- **R20: Gesundheitsschädlich beim Einatmen**
- **R22: Gesundheitsschädlich beim Verschlucken**
- **R34: Verursacht Verätzungen**
- **S22: Staub nicht einatmen**
- **S26: Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren**
- **S45: Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen**
- **S36/37/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen**

Literatur

- **Georg Brauer: Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie, Band 3
Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1975, 3.Auflage, S.1794**
- **Holleman/Wiberg: Lehrbuch der anorganischen Chemie
Walter de Gruyter, Berlin/New York, 1995, 101.Auflage, S.1464ff**
- **Riedel, Anorganische Chemie, de Gruyter, 3. Auflage, S.784ff**
- **Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Band Mo, 8. Auflage, S. 373/374**