

ISO- UND HETEROPOLYSÄUREN

$(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$

Ammoniumoctamolybdat

1. Isopolysäuren

Unter Isopolysäuren versteht man anorganische Polysäuren, die durch Kondensation einer Säure entstehen und nur eine Sorte von Zentralatomen besitzen. Zur Bildung von Isopolysäuren neigen vor allem die Nebengruppenelemente Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän und Wolfram und die Hauptgruppenelemente Bor, Silicium, Phosphor, Arsen und Schwefel. Die größte Strukturvielfalt besitzen Molybdän und Vanadium, sie werden deshalb hier exemplarisch betrachtet.

Im Alkalischen liegen Molybdat- und Vanadationen vor. Beim Ansäuern kondensieren sie zu Isopolysäuren. Je nach pH-Wert ist der Grad der Kondensation unterschiedlich.



Die häufigsten Polyanionen des Molybdäns sind $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$, $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ und $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$. Beim Wolfram sind es $[\text{W}_4\text{O}_{16}]^{8-}$, $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$, $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ und $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_4]^{6-}$.

Alle Isopolysäuren bestehen aus Oktaedereinheiten, die das Zentralatom in der Mitte haben und sechs Sauerstoffatome an den Ecken eines Oktaeders angeordnet. Diese Oktaeder sind miteinander kantenverknüpft und vereinigen sich so zu dreidimensionalen Gebilden. Bei sehr großen Molekülen werden die Oktaeder wegen sterischen Effekten auch eckenverknüpft.

Die wichtigste Struktur der Isopolysäuren ist die Keggin-Struktur des Metawolframats $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_4]^{6-}$. Hier sind jeweils drei Oktaeder miteinander kantenverknüpft und vier solcher Gruppen über Ecken miteinander zu einem Molekül verknüpft. Es entsteht dadurch ein Hohlraum, in dem sich die beiden Wasserstoffatome befinden. Eine weitere wichtige Struktur ist die des Decavanadats. Von ihr leiten sich viele weitere Strukturen, wie zum Beispiel die des Hepta- und des Octamolybdats ab. Das Decavanadat besteht aus sechs Oktaedern, die in einer Ebene miteinander kantenverknüpft sind und jeweils zwei Oktaedern, die ober- und unterhalb dieser Ebene ebenfalls kantenverknüpft sind. Beim Heptamolybdat fehlen drei Oktaeder aus der Ebene.

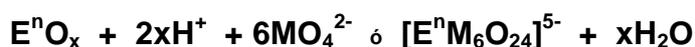
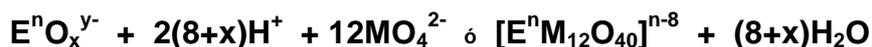
Beim Octamolybdat fehlen die beiden an den Ecken gegenüberliegenden Oktaeder ebenfalls aus der Ebene.



2. Heteropolysäuren

Heteropolysäuren weisen im Gegensatz zu den Isopolysäuren noch eine zweite Sorte von Zentralatomen auf. Sie bilden sich beim Ansäuern von mehrbasigen Metallsauerstoffsäuren, wie die von Chrom, Molybdän, Wolfram und Vanadium und Element-Kationen, wie zum Beispiel Ti^{4+} , Zr^{4+} , Al^{3+} , $\text{Co}^{2/3+}$, $\text{Cu}^{1/2+}$ u.a. oder Nichtmetallsauerstoffsäuren. Die Heteroatome lagern sich dabei in die Strukturen der Polysäureanionen ein.

Die Keggin Heteropolysäuren von Wolfram und Molybdän lassen sich folgendermaßen herstellen:



wobei E das Heteroatom und M das Polysäureatom ist und

$\text{E}^n\text{O}_x^{y-}$ entspricht SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , TeO_6^{6-} , IO_6^{5-} etc.

Die Strukturen der Heteropolysäuren hängen vom Größenverhältnis der Zentralatome ab.

$\text{E}:\text{M} = 1:12$ \circ E ist tetraedrisch koordiniert

Hier liegt die Keggin-Struktur der Isopolysäuren vor, wobei aber das Heteroatom anstatt der beiden Wasserstoffatome in den Hohlraum eingelagert wird.

$\text{E}:\text{M} = 2:18$ \circ E ist tetraedrisch koordiniert

Die sogenannte Dawson-Struktur leitet sich von der Keggin-Struktur ab, indem man die obere Oktaeder-Dreiergruppe entfernt und zwei der entstehenden Reste verknüpft.

$\text{E}:\text{M} = 1:6$ \circ E ist oktaedrisch koordiniert

Bei größeren Heteroatomen, wie Te^{6+} oder I^{7+} tritt diese Struktur auf. Als Anion liegt $[\text{E}^n\text{M}_6\text{O}_{24}]^{12-n}$ vor.

E:M = 1:9 ◦ E ist oktaedrisch koordiniert

Wie oben, aber als Anion liegt $[\text{E}^n\text{M}_9\text{O}_{32}]^{10-n}$ vor.

