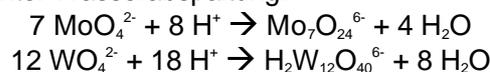


## Praktikum Anorganische Chemie II

### Iso- und Heteropolysäuren: $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (Diammoniummangan-10-vanadat)

1. *Theorie:* Unter Isopolysäuren versteht man formal das partielle Anhydrid einer anorganischen Stammsäure.

In ihr sind nur Zentralatome einer Sorte enthalten. Zur Bildung der Isopolysäuren sind vor allen die Hauptgruppenelemente B, Si, P, As, S und die Nebengruppenelemente V, Nb, Ta, Cr, Mo und W in der Lage. Die Bildung verläuft unter Kondensation der Stammsäuren, wobei der Kondensationsgrad von der  $\text{H}^+$  - Ionenkonzentration abhängt. Am verbreitetsten ist die kondensationsneigung bei den Zentralatomen V, Mo und W. Im alkalischen liegen nur einzelne Vanadat-, Molybdat- und Wolframationen vor. Säuert man nun jedoch die Lösung an, dann kondensieren diese Ionen unter Wasserabspaltung:



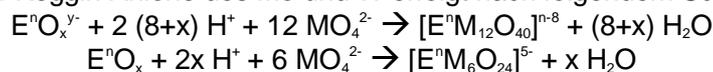
Die Bildungstendenz ist abhängig von mehreren Faktoren:

- von der Fähigkeit des Zentralatoms zur Erweiterung der Koordinationszahl, also von der Atomgröße.
  - von der Möglichkeit zur Ausbildung von  $\pi$ -Bindungen zwischen Element und Sauerstoff
  - und der Basenstärke der O-Atome, da sie zur Kondensation ja protoniert werden müssen.
- Daher kann das Chromation in saurer Lösung nicht weiter als bis zum Tetrachromat  $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$  kondensieren, da das Chrom einfach zu klein ist. Polymolybdate bilden sich im Gegensatz zu Polywolframaten sehr schnell. Es werden dabei Polysäuren wie z.B.  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ ,  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{6-}$ ,  $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$  und  $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$  gebildet sowie  $[\text{W}_4\text{O}_{16}]^{8-}$ ,  $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ ,  $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ ,  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_4]^{6-}$  (Metawolfram).

Die Isopolysäuren verknüpfen sich vorwiegend mit den Ecken oder den Kanten eines Oktaeders, wobei das Zentralatom in der Mitte eines Oktaeders sitzt, und die O-Atome die Oktaederecken bilden. In der Regel ist die Kantenverknüpfung bevorzugt, sie nimmt aber bei höherem Kondensationsgrad und wachsender Größe des Zentralatoms ab und wird von der eckenverknüpften Struktur abgelöst. Die Keggin - Anionen stellen eine wichtige Gruppe der Strukturen dar. Sie beschreiben eine Hohlkegelstruktur aus 12 ecken- und kantenverknüpften  $\text{MO}_6$  Oktaedern, bei denen vier, untereinander eckenverknüpfte Oktaeder eine Kugelschale bilden, in deren inneren eine Tertaederlücke entsteht, in der sich die zwei H - Atome befinden.

Heteropolysäuren bestehen aus Isopolysäuren, in denen sich noch zusätzlich Fremdatome, sog. Heteroatome, befinden. Sie bilden sich, wenn man Metallsauerstoffsäuren von z.B. Cr, Mo, W, V ansäuert, wobei sich Elementkationen oder Sauerstoffsäuren eines Nichtmetalls noch zusätzlich in der Lösung befinden. Hierbei werden keine neuen Strukturen gebildet, sondern das Heteroatom lagert sich in die freien Lücken der Isopolyäure der Metallsauerstoffsäure ein, welche entstehen würde, wenn man eine reine Lösung der Metallsauerstoffsäure ansäuern würde. Entscheidend für die Stöchiometrie ist also allein die Struktur der Isopolysäure. Heteropolysäuren sind gut wasserlöslich, und ihre festen Salze sind oft stabiler als die entsprechenden Salze der Isopolysäuren.

Die Darstellung der Keggin-Anione des Mo und W erfolgt nach folgendem Schema:



n ist hierbei die Wertigkeit des Heteroatoms E.

Die Heteroatome sind, wie schon oben erwähnt eingeschlossen in Hohlräume, die von den  $\text{MO}_6$  - Oktaedern gebildet werden. Es gibt eine tetraedrische Koordination der Heteroatome bei einem Verhältnis von E zu M von 1:12 und 2:18. Oktaedrische Koordination ergibt sich bei einem Verhältnis 1:6 und 1:9.

2. *Versuchsdurchführung:* Es werden 8,75 g Ammoniummonovanadat  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  in 250 ml Wasser gelöst und anschließend 5,5 g Ammoniumacetat hinzugefügt. Diese Lösung wird nun tropfenweise und unter gutem Rühren mit 4,5 ml Eisessig versetzt, wobei sich die Lösung orange färbt. Nun wird noch 3,4 g  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in 10 ml Wasser gelöst und ebenfalls zu der vorher hergestellten Lösung gegeben. Diese wird nun auf ein Volumen von ca. 150 ml eingedampft und läßt sie dann abkühlen. Dabei scheiden sich die Kristalle aus, die zum Schluß abfiltriert und im Exsikkator getrocknet werden.  
Diammoniummangan-10-vanadat kristallisiert in braunen bis rotbraunen Nadeln.  
8,75 g  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  entsprechen 0,075 mol. Das bedeutet, es können maximal 0,0075 mol  $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  als Ausbeute herauskommen. Die Molmasse beträgt 1320 g/mol und damit beträgt die theoretische Ausbeute 9,87 g.  
Gefunden wurden .....g was einer praktischen Ausbeute von .....% entspricht.

3. *Toxikologie:*

- $\text{NH}_4\text{VO}_3$ : R 25 Giftig beim Verschlucken  
R 40 Irreversibler Schaden möglich  
S 36/37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille tragen  
S 45 Bei Unfall und Unwohlsein sofort einen Arzt hinzuziehen
- Eisessig: R 10 Entzündlich  
R 35 Verursacht schwere Verätzungen  
S 23 Gas/Rauch/Dampf/Aerosol nicht einatmen  
S 26 Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser ausspülen und einen Arzt hinzuziehen.  
S 45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort einen Arzt hinzuziehen.
- $\text{MnSO}_4$ : R 48/20/22 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken.  
S 22 Staub nicht einatmen.
- $\text{NH}_4\text{Ac}$ : R 36/37/38 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille tragen.  
S 26 Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser ausspülen und einen Arzt hinzuziehen.  
S 36 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen.

4. *Literatur:*

- Brauer, Bd. 3, S.1780
- Holleman/ Wiberg, 101. Auflage
- Gmelin, Handboch der anorganischen Chemie, 8.Auflage, Vanadium