

POMs – Heteropolysäuren

Eine alte Verbindungsklasse mit neuen Anwendungen

? AGP-Versuch ?

AGP-Begleitvorlesung, 11.2012, C. Röhr

- 1 Einleitung
- 2 Verbindungen
 - Klassifizierung, Nomenklatur
 - Synthese
 - Primärstruktur
 - Sekundärstruktur
- 3 Eigenschaften
 - Übersicht
 - Acidität
 - Redoxchemie
 - Farbigkeit
- 4 Anwendungen
 - Analytische Chemie
 - Katalyse
- 5 Zusammenfassung

Einleitung: Historisches

1778	C. W. Scheele	'Molybdänblau'
1826	J. J. Berzelius	Darstellung der ersten Molybdate mit P und As
1848	L. Swanberg, H. Strube	erste analytische Anwendung: Nachweis von PO_4^{3-}
1862	M. C. Marignac	Darstellung der ersten Wolframate
1887	M. F. Osmond	Heteropolyblau, Kolorimetrie
1907	A. Miolati, A. Rosenheim	Strukturvorschlag: eckverknüpfte Tetraeder
1909	A. Werner	"hochgradig verknüpfte Polyeder"
1929	L. Pauling	Strukturvorschlag: eckverknüpfte Oktaeder
1933	J. F. Keggin	Strukturbestimmung v. $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$
1948	G. Anderson	Kristallstruktur v. $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$
1971		25 Strukturbestimmungen
1972		erster industrieller Prozeß mit HPS als Katalysatoren
1988		66 Strukturbestimmungen
>1990	A. Müller	zahlreiche weitere Strukturbestimmungen
heute		Green catalysts, Anwendung in Analytik, Medizin, ...

Einleitung: Historisches

Alfred Werner: in *Neue Anschauungen auf dem Gebiet der Anorganischen Chemie*

"Wahrscheinlich ist aber, daß die einzelnen Kerne der mehrkernigen Anionen viel inniger, d.h nicht nur durch ein, sondern durch mehrere Sauerstoffatome miteinander verbunden sind"

- 1 Einleitung
- 2 Verbindungen
 - Klassifizierung, Nomenklatur
 - Synthese
 - Primärstruktur
 - Sekundärstruktur
- 3 Eigenschaften
 - Übersicht
 - Acidität
 - Redoxchemie
 - Farbigkeit
- 4 Anwendungen
 - Analytische Chemie
 - Katalyse
- 5 Zusammenfassung

Klassifizierung, Nomenklatur

Säuren/Salze (Hydrate) mit Anionen $[E_aM_bO_c]^{d-}$ ($b \gg a$) mit:

- M^{m+} : Metallion mit
 - Ladung $m > 4$
 - $r_{\text{Ion}} = 53 - 70 \text{ pm}$
 - z.B. Mo^{VI} , W^{VI} und V^{V}
- E : Hetero-Element \Downarrow

I	II											III	IV	V	VI	VII	VIII
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

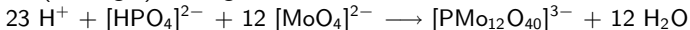
periphere Heteroatome
 zentrale Heteroatome

Klassifizierung, Nomenklatur

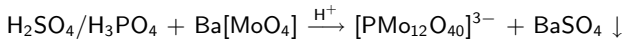
- **Nomenklatur**, z.B. für $\text{Na}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$
 - IUPAC: Trinatrium-1.4, 1.9, 2.5, 2.6, 3.7, 3.8, 4.10, 5.10, 6.11, 7.11, 8.12, 9.12-Dodeca- μ -oxo- μ_{12} -(tetraoxidophosphato- $\text{O}^{1,4,9}, \text{O}^{2,5,6}, \text{O}^{3,7,8}, \text{O}^{10,11,12}$ tetrakis[tri- μ -oxo-tris(oxidomolybdat)])
 - gebräuchlich: Trinatrium-dodecamolybdatophosphat
- **Formeln**
 - $3 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24 \text{MoO}_3 \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{Na}_3[\text{PO}_4\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{Na}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
 -
 - PMo_{12}
 - $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}$
 - 1:12:40
- **Kurzbezeichnung**
 - HPA (Heteropolyacids)
 - POMs (polyoxometallates)

Synthesen

- Ansäuern (wässriger) Lösungen der einfachen Oxoanionen:



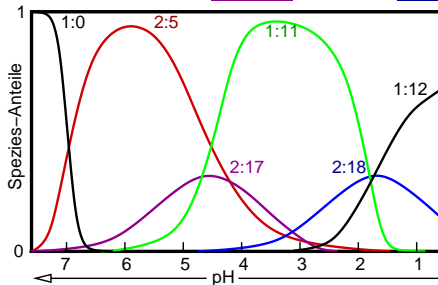
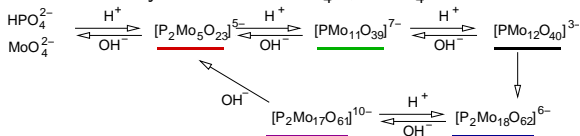
- Extraktion mit Ether \mapsto freie Säuren
- Doppelumsetzungen, z.B.



- Defektvarianten als Edukte (Modifizierung durch Ionenaustausch, Kondensation usw.)

Synthesen

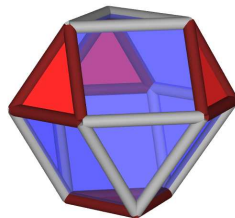
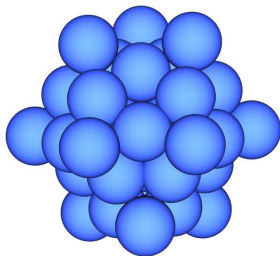
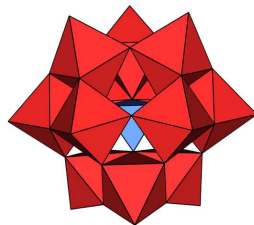
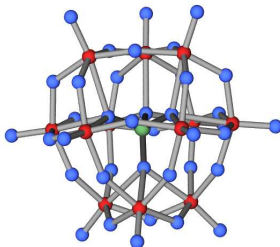
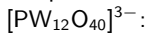
- Gleichgewichte: z.B. im System H^+ - HPO_4^{2-} , MoO_4^{2-}



- weitere Parameter:
 - Temperatur
 - Verteilung der Ionen (Alter der Lösungen, Reihenfolge der Reagenzzugabe)
 - Katalysatoren, ...

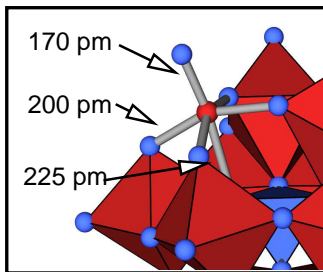
Primärstruktur: Graphische Darstellung

Beispiel:



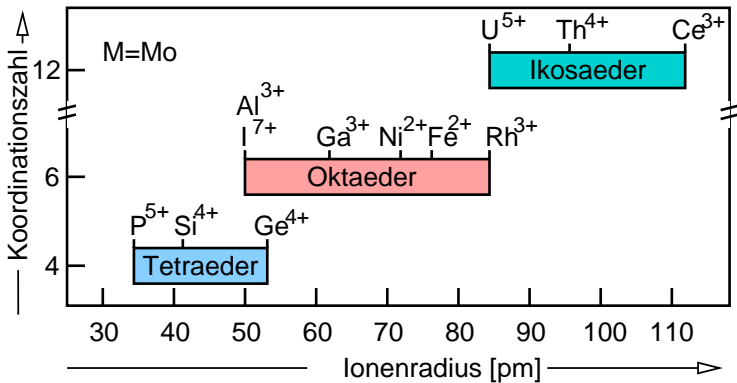
Primärstruktur: Strukturprinzipien

- ecken-, kanten- und flächenverknüpfte $[MO_6]$ -Oktaeder und div. (zentralen) $[EO_m]$ -Polyedern
- maximal zwei 'freie' Ecken/Polyeder
 - Klassifizierung nach Lipscomb: Oktaeder Typ I/II
- *M*-Atome in Richtung auf die Oberfläche der Anionen ausgelenkt:

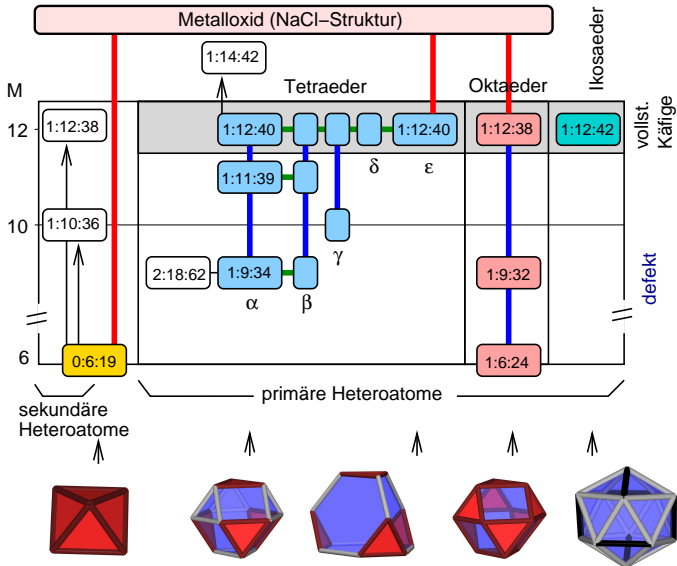


Primärstruktur: Strukturen und E -Ionenradien

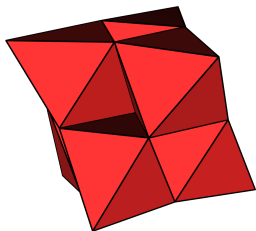
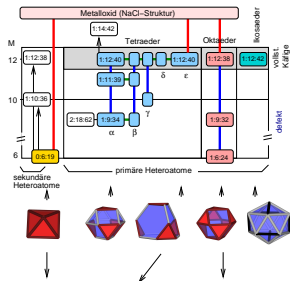
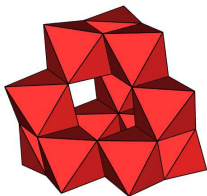
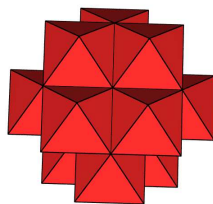
- $CN(E) = f(\text{Ionenradius})$:



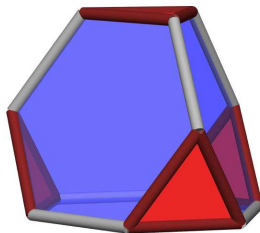
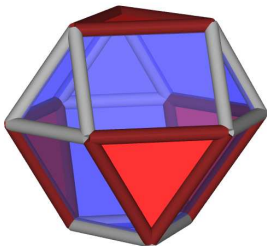
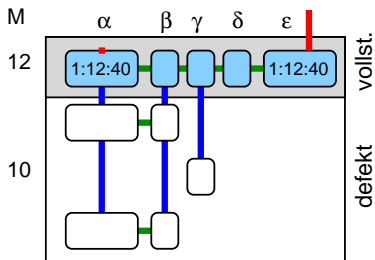
Primärstruktur: Übersicht



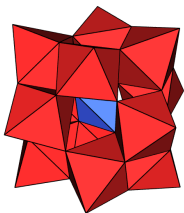
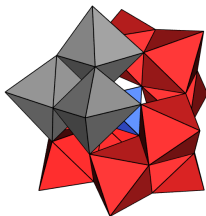
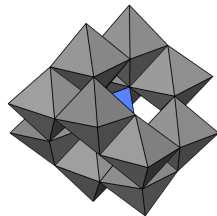
Primärstruktur: Übersicht

6 Oktaeder: M₆O₁₉12 Oktaeder: E⁺M₁₂O₄₀12 Oktaeder: E[°]M₁₂O₃₈

Primärstruktur: Tetraeder (vollständige Keggin-Strukturen)



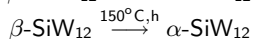
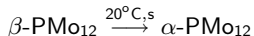
Primärstruktur: Tetraeder (vollständige Keggin-Strukturen)

 $\alpha \bullet$  β $\dots \gamma \dots$ $\delta \dots$  $\epsilon \bullet$

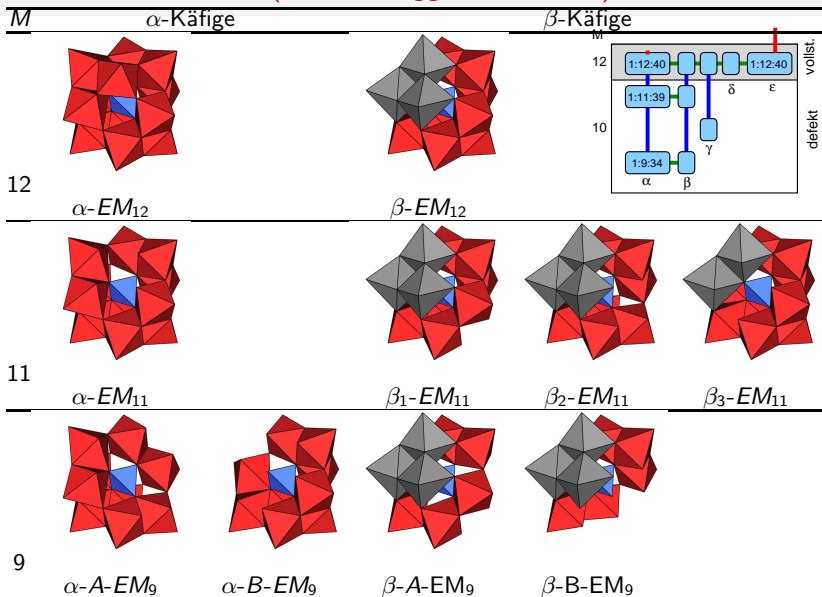
Primärstruktur: Tetraeder (vollständige Keggin-Strukturen)

Keggin-A.	M	Heteroatome E
α	Mo W	$\text{Si}^{\text{IV}}, \text{Ge}^{\text{IV}}, \text{P}^{\text{V}}, \text{As}^{\text{V}}, \text{Sb}^{\text{V}}$ $\text{B}^{\text{III}}, \text{Al}^{\text{III}}, \text{Ga}^{\text{III}}, \text{C}^{\text{IV}}, \text{Si}^{\text{IV}}, \text{Ge}^{\text{IV}}, \text{P}^{\text{V}}, \text{As}^{\text{V}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II/III}}, \text{Zn}^{\text{II}}$
β	Mo W	$\text{P}^{\text{V}}, \text{As}^{\text{V}}$ Si^{IV}
ϵ		Polykation $[(\text{AlO}_4)\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$

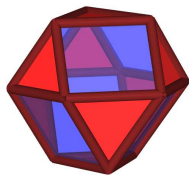
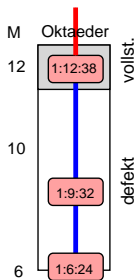
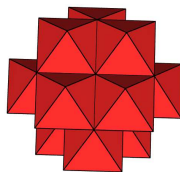
Isomerisierung der oxidierten Anionen:



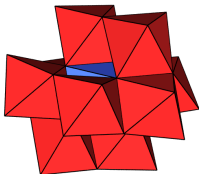
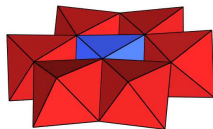
Primärstruktur: Tetraeder (defekte Keggin-Strukturen)



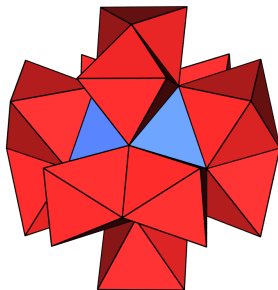
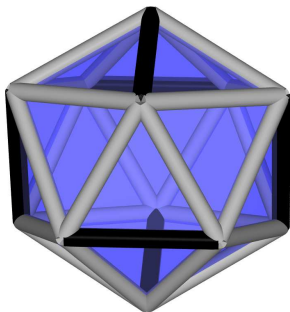
Primärstruktur: Oktaeder (Sherwoodit-, Anderson-Evans-Strukturen)


 $EM_{12}O_{38}$


keine Beispiele

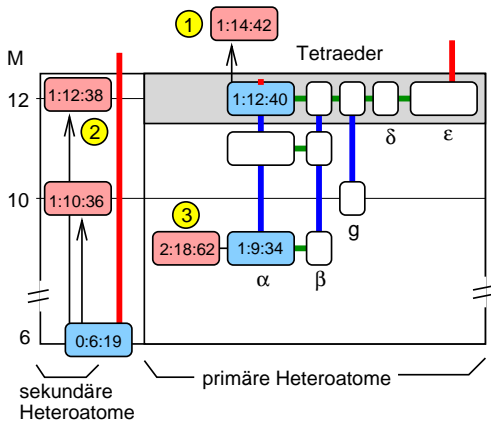

 $[EM_9O_{32}]$, z.B. $[MnMo_9O_{32}]^{6-}$

 $[EM_6O_{24}]^{(n-12)-}$, z.B. $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$

Primärstruktur: Ikosaeder (Dexter-Silverton-Struktur)

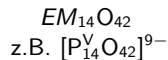
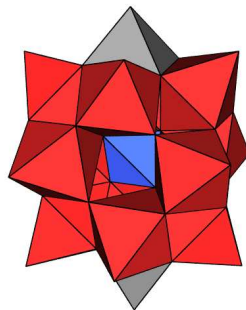


$EM_{12}O_{42}$ (Dexter-Silverton) z.B. $[CeMo_{12}O_{42}]^{8-}$

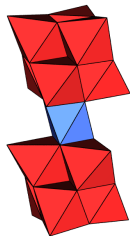
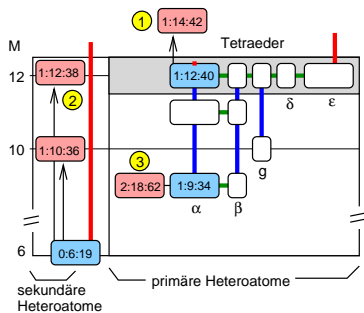
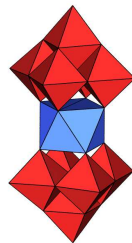
Primärstruktur: Beispiele weiterer Varianten



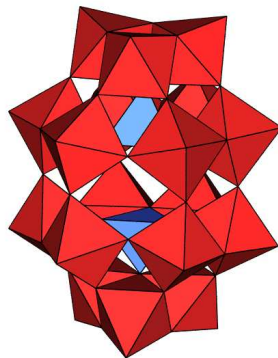
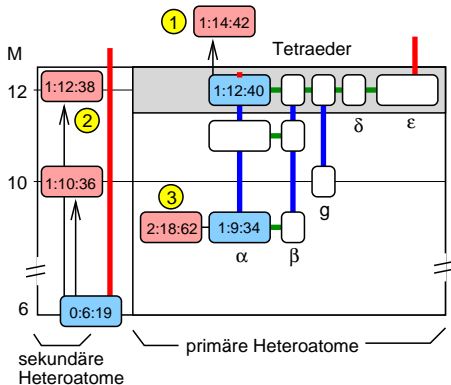
1. Überkappte Anionen



Primärstruktur: 2. Anionen mit sekundären Heteroatomen

z.B. $[\text{MnNb}_{12}\text{O}_{38}]$  $[\text{CeW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ (Weakley)

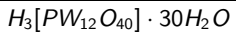
Primärstruktur: 3. Mehrkernige Anionen



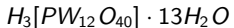
$[As_2W_{18}O_{62}]$ (Dawson) •

Sekundärstruktur: I. im Festkörper

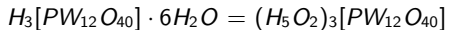
• Freie Säuren



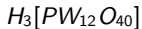
↓ 300 K



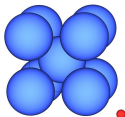
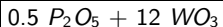
↓ 340 K



↓ 530 K

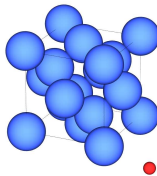


↓ 820 K



Typ B (Diamant)

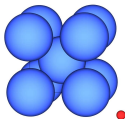
Typ A (b.c.c.)



Sekundärstruktur: I. im Festkörper

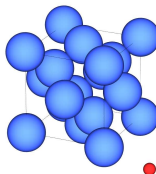
Salze Typ A

- Kationen mit kleinen Ionenradien (z.B. Na^+)
- kleine innere Oberfläche
- löslich in Wasser und org. Lösungsmitteln
- Absorption polarer Moleküle
- •



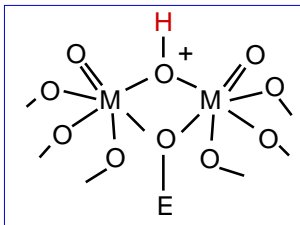
Salze Typ B

- Kationen mit großen Ionenradien (z.B. Cs^+)
- große innere Oberfläche
- unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln
- •



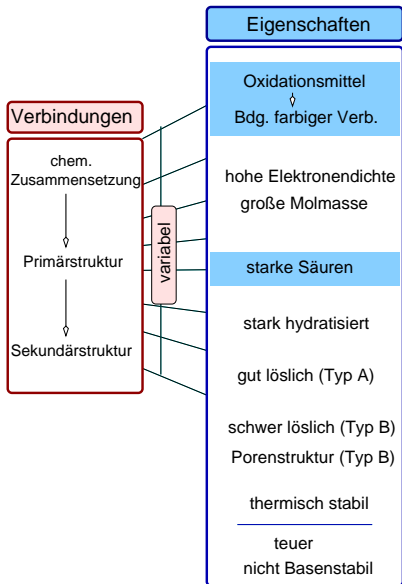
Sekundärstruktur: II. in Lösung

- in wässriger Lösung: vollständige Dissoziation der Säuren bzw. Salze
- z.B. in CH_3CN :



- 1 Einleitung
- 2 Verbindungen
 - Klassifizierung, Nomenklatur
 - Synthese
 - Primärstruktur
 - Sekundärstruktur
- 3 Eigenschaften**
 - Übersicht
 - Acidität
 - Redoxchemie
 - Farbigkeit
- 4 Anwendungen
 - Analytische Chemie
 - Katalyse
- 5 Zusammenfassung

Übersicht

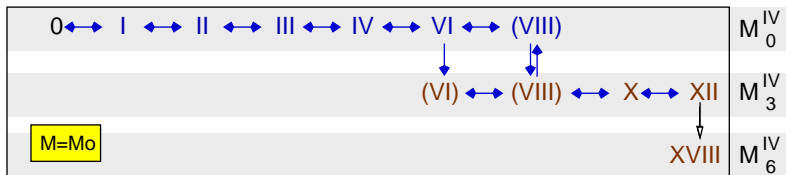
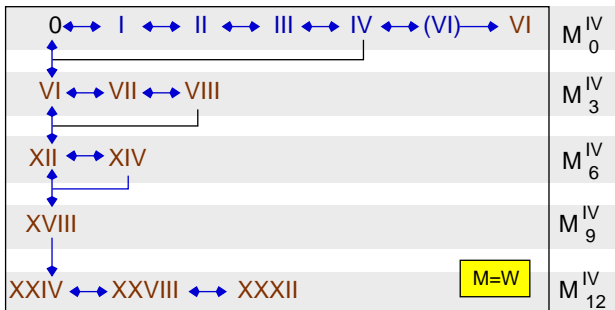


Acidität: Brönsted-Säuren

flüssig	$-H_0$	fest
HF-SbF ₅ (1:1) →	20	
	18	
HSO ₃ F-TaF ₅ →	16	SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂
	14	AlCl ₃ -CuSO ₄
CF ₃ SO ₃ H →	12	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀
H ₂ SO ₄ (100%) →	12	Cs _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀
HF →	10	HZSM-5

- in Lösung
 - H₃[PW₁₂O₄₀] > H₄[SiW₁₂O₄₀] ≈ H₃[PMo₁₂O₄₀] > H₄[SiMo₁₂O₄₀]
- im Festkörper: zusätzlich abhängig von
 - Hydratation
 - Sekundärstruktur
 - Trägermaterial
- freie Säuren
 - SO₄²⁻/ZrO₂ > H₃[PW₁₂O₄₀] > H₆[P₂W₁₈O₆₂] > H-ZSM-5
- saure Salze
 - Typ B: z.B. Cs_xH_{3-x}[PW₁₂O₄₀]

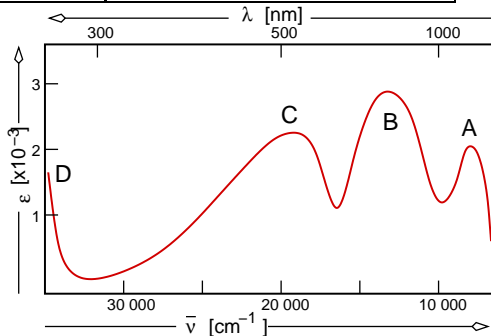
Redoxchemie



Reduktionsschemata (für Verbindungen mit Typ I-Oktaedern)

Farbigkeit: UV-VIS-Absorptions-Spektren

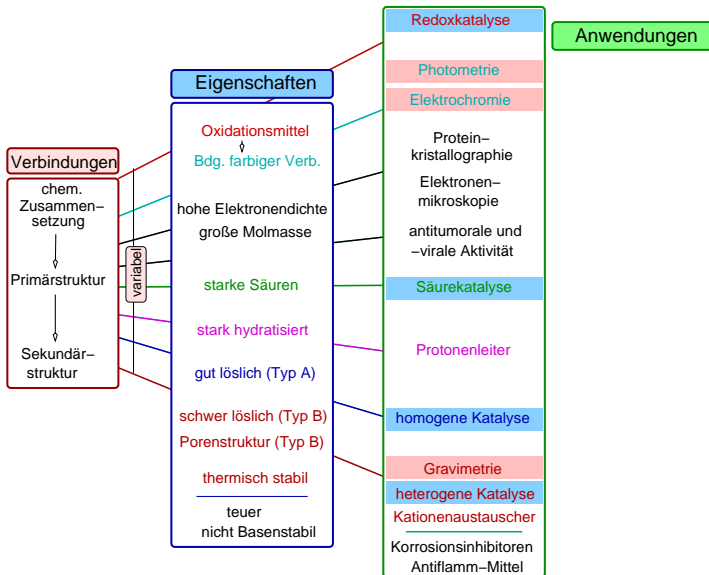
Bande	Lage [cm^{-1}]	Übergänge
A	8000-10000	intra- Intervalenz-
B	13000-16000	inter- CT-Übergänge
C	20000	
D	38000	Ligand \rightarrow Metall-CT-Übergänge



Spektrum der einfach reduzierten Spezies von $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$

- 1 Einleitung
- 2 Verbindungen
 - Klassifizierung, Nomenklatur
 - Synthese
 - Primärstruktur
 - Sekundärstruktur
- 3 Eigenschaften
 - Übersicht
 - Acidität
 - Redoxchemie
 - Farbigkeit
- 4 Anwendungen
 - Analytische Chemie
 - Katalyse
- 5 Zusammenfassung

Übersicht



Analytische Chemie

Nachweis und quantitative Bestimmung (ca. 60 Elemente)

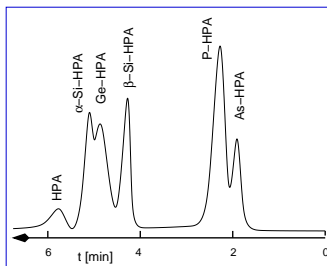
Methode	Elemente /Substanzen	Polyanion
Gravimetrie	P, Si, As, Ge ...	$[EMo_{12}O_{40}]$ bzw. $[EW_{12}O_{40}]$ (z.B. $M_{PO_4}=79$; $M_{[PW_{12}O_{40}]}=1543$)
Kolorimetrie Photometrie (UV-VIS)	P, Si, As ... Proteine (Lowry), Harnsäure, ...	reduzierte $[EMo_{12}O_{40}]$

Trennverfahren

- nach Bildungsgeschwindigkeiten
(z.B. Molybdat-Methode zur Silicatbestimmung)
- selektive Fällung (z.B. Cholesterin, Lipoproteine)

Trennungen der Heteropolyverbindungen

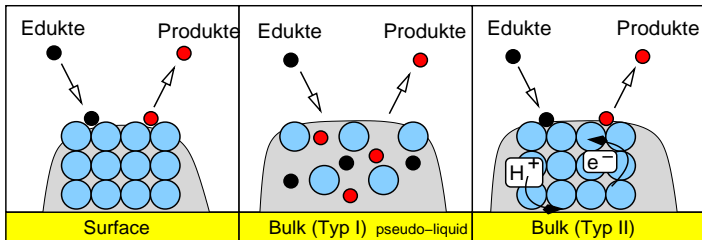
- Extraktionen
- chromatographische Trennung (HPLC):



Katalyse: Übersicht

		Typ	Säurekatalyse	Redox-Katalyse
			Hydratisierung, Veresterung, Ether-spaltung, Polymerisation, Alkylierung, Acylierung inkl. 'Rückreaktionen' ...	Oxidationen mit O_2 oder H_2O_2 , Dehydrierung
homo-	A		<ul style="list-style-type: none"> • wässriges/organisches Medium • Löslichkeiten variabel 	<ul style="list-style-type: none"> • meist V-Varianten z.B. $H_5PV_2Mo_{10}O_4$
hetero-	A		<ul style="list-style-type: none"> • polare Edukte: → 'Pseudoliquid' (Bulk I) 	<ul style="list-style-type: none"> • Dehydrierungen → Bulk II
	B		<ul style="list-style-type: none"> • Formselektivität 	

Katalyse: Vor/Nachteile



• Vorteile

- Heterogenisierung von Homogenreaktionen
- nicht flüchtig, wenig toxisch und korrosiv, thermisch stabil (A)
- einheitliche Struktur
- Eigenschaften/Zusammensetzung variabel
- keine Nebenreaktionen (z.B. Sulfonierung)
- Modelle für Oxid-Katalysatoren
- Photo- und Elektrokatalyse
- Hybrid-Katalysatoren (z.B. Pd/Pt-HPAs, Pillars usw.)

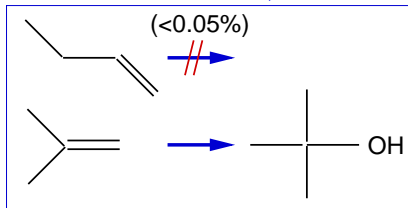
• Nachteile

- Darstellung definierter Proben und Charakterisierung schwierig
- teuer
- nicht basenstabil

Katalyse: Säurekatalyse (homogen)

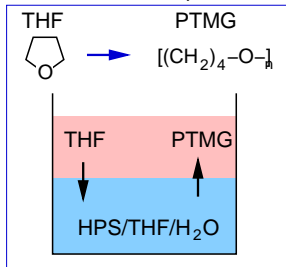
im wässrigen oder organischem Medium

Selektive Reaktion von n-/iso-Buten







- Kat: $\text{H}_4\text{SiW}_{12}$, $T=40\text{ }^\circ\text{C}$
 - Acidität
 - Löslichkeit
 - Stabilisierung des Carbeniumions
- früher: konz. H_2SO_4 , 0.8% n-Buten-Reaktion

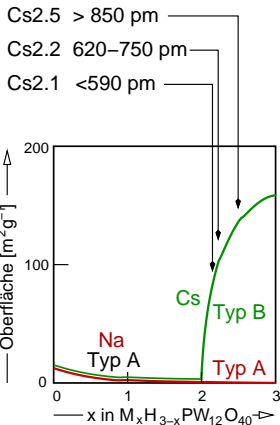
Polymerisation von THF (Phasentransferkatalyse)



- PTMG (Polyoxotetramethylenglykol) \mapsto Elastomere
- früher: Fluorsulfonsäure oder HAc/HClO_4

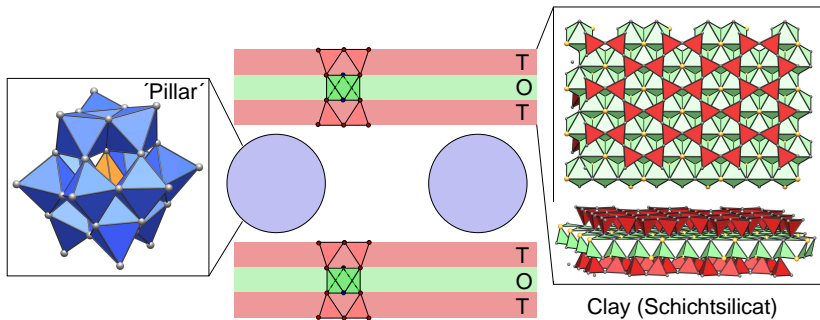
Katalyse: Säurekatalyse (heterogen)

Reaktion	Aktivität $\text{mmol g}^{-1}\text{h}^{-1}$				
	Cs.2.1	Cs2.2	Cs2.5	H_3PW_{12}	H_2SO_4
Dehydratisierung 	~10	~20	~20	0	0
Zersetzung 	0	~35	~45	0	0
Alkylierung 	0	~10	~45	~15	~10
Umlagerung 	0	0	~35	~45	~55



- Saure Typ-B-Salze (z.B. $\text{Cs}_{2.1}\text{H}_{0.9}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$)
 - Formselektivität bei polaren und unpolaren Reaktanden
- Freie Säuren/saure Typ-A-Salze (z.B. $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{W}_{40}]$, $\text{Na}_x\text{H}_{3-x}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$)
 - Aufnahme polarer Moleküle (Bulk I (Pseudoliquid)-Verhalten)
 - Aktivität = f(Katalysatorvolumen)

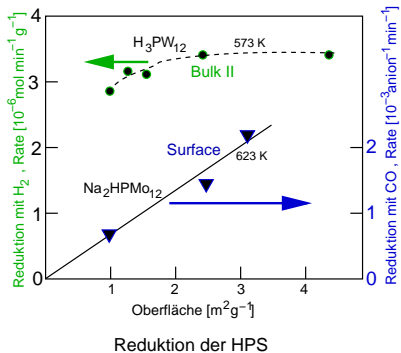
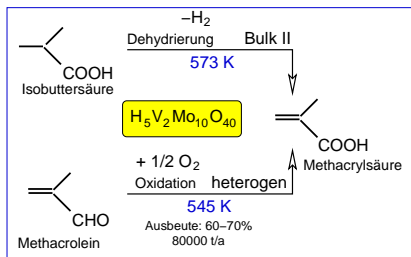
Katalyse: HPS als Pillars



- saure formselektive Katalysatoren mit HPS zwischen T-O-T-Schichtsilicaten •

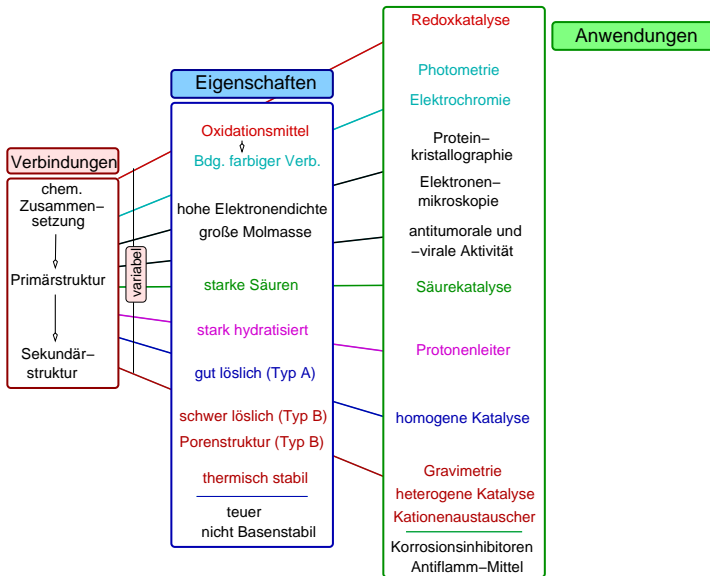
Katalyse: Redoxkatalyse

heterogen



- 1 Einleitung
- 2 Verbindungen
 - Klassifizierung, Nomenklatur
 - Synthese
 - Primärstruktur
 - Sekundärstruktur
- 3 Eigenschaften
 - Übersicht
 - Acidität
 - Redoxchemie
 - Farbigkeit
- 4 Anwendungen
 - Analytische Chemie
 - Katalyse
- 5 Zusammenfassung

Zusammenfassung



Literatur

- M. T. Pope, *Hetereopoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, New York (1983).
- M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **103**, 56-70 (1991).
- N. Mizuno, M. Misono, *Chem. Rev.* **98**, 199-217 (1998).
- M. Misono, I. Ono, G. Koyano, A. Aoshima, *Pure Appl. Chem.*, **72(7)**, 1305-1311 (2000).
- T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Advances in Catalysis*, **41**, 113-252 (1995).