

Heteropoly-Säuren

Eine alte Verbindungsklasse mit neuen Anwendungen.

AFP-Seminar, 1.12.2006, CR

1. Einleitung
2. Verbindungen
 - 2.1. Klassifizierung, Nomenklatur
 - 2.2. Synthese
 - 2.3. Primärstruktur
 - 2.4. Sekundärstruktur
3. Eigenschaften
 - 3.1. Übersicht
 - 3.2. Acidität
 - 3.3. Redoxchemie
 - 3.4. Farbigkeit
4. Anwendungen
 - 4.1. Übersicht
 - 4.2. Analytische Chemie
 - 4.3. Katalyse
5. Zusammenfassung

1. Einleitung

1. 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 zum 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, ...

1. 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”

2. Verbindungen

2.1. Klassifizierung, Nomenklatur

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

M^{m+}	Metallion	$r_{\text{Ion}} = 53 - 70 \text{ pm}$ $m > 4$	$\text{Mo}^{\text{VI}}, \text{W}^{\text{VI}}$ und V^{V}
E	Hetero-Element		$\downarrow\downarrow$

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

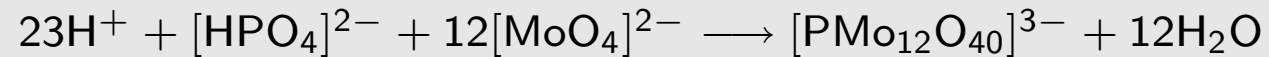
periphere Heteroatome
zentrale Heteroatome

2.1. Klassifizierung, Nomenklatur

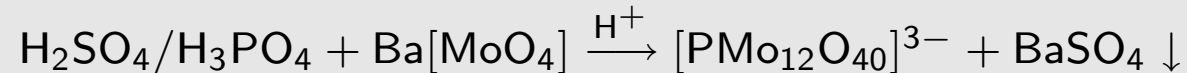
- Nomenklatur, z.B. für $\text{Na}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$
 - ◇ IUPAC: Trinatrium-1.4, 1.9, 2.5, 2.6, 3.7, 3.8, 4.10, 5.10, 6.11, 7.11, 8.12, 9.12- Dodeca- μ -oxo- μ_{12} -(tetraoxophosphato- $\text{O}^{1,4,9}$, $\text{O}^{2,5,6}$, $\text{O}^{3,7,8}$, $\text{O}^{10,11,12}$ tetrakis[tri- μ -oxo-tris(oxomolybdat)]
 - ◇ 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

2.2. Synthesen

- Ansäuern (wässriger) Lösungen der einfachen Oxoanionen:



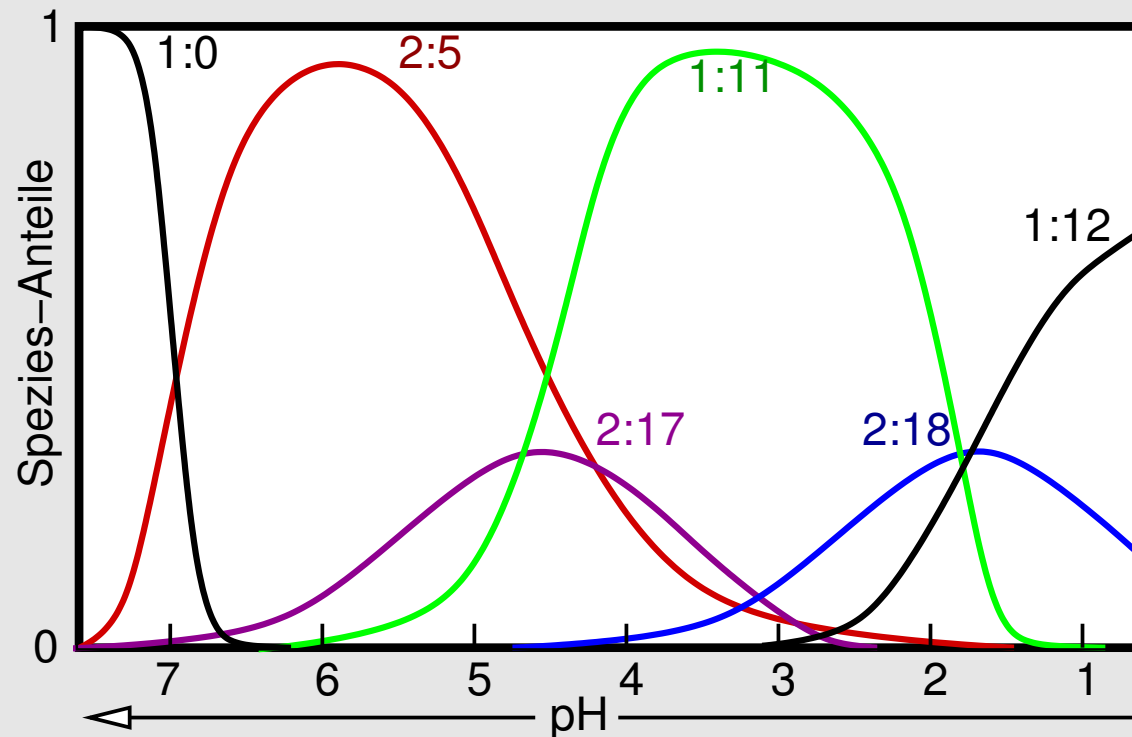
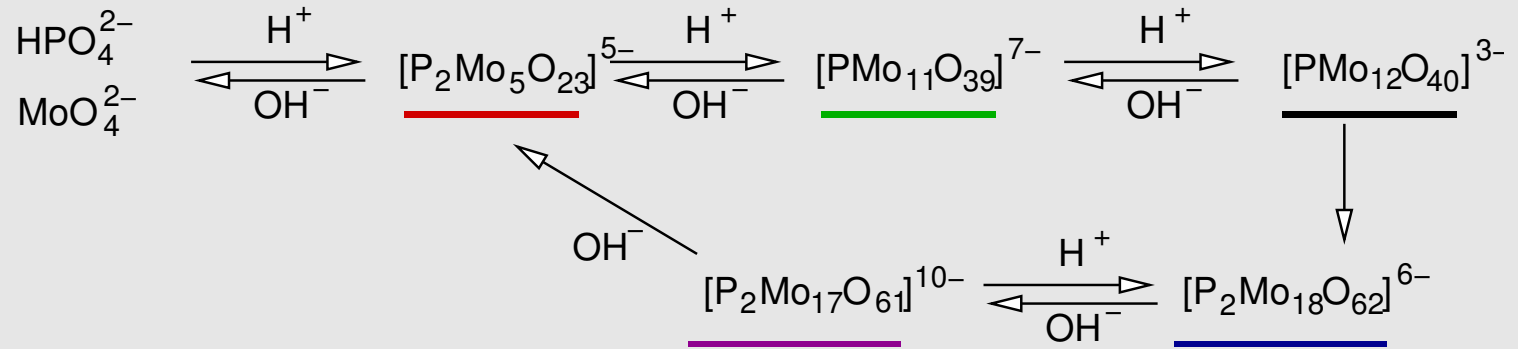
- Extraktion mit Ether $\mapsto$ freie Säuren
- Doppelumsetzungen, z.B.



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

2.2. Synthesen (Forts.)

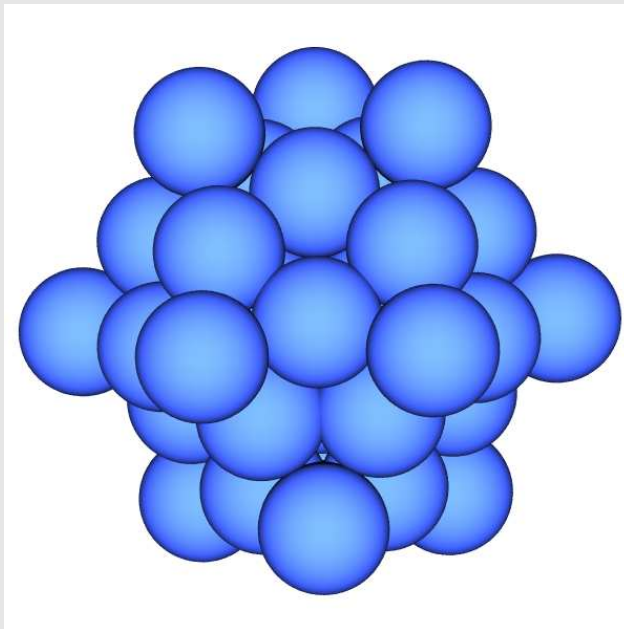
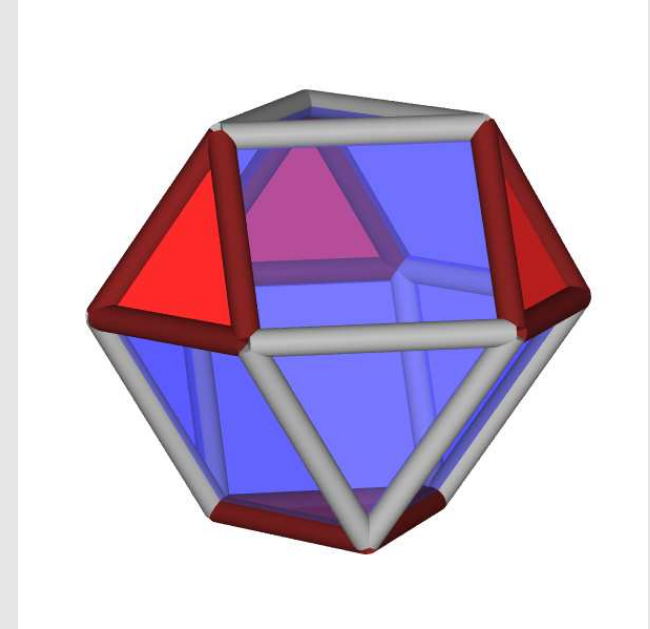
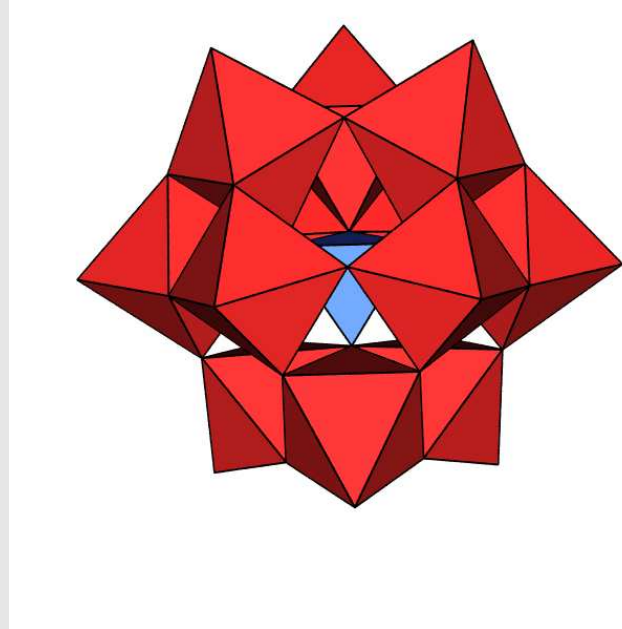
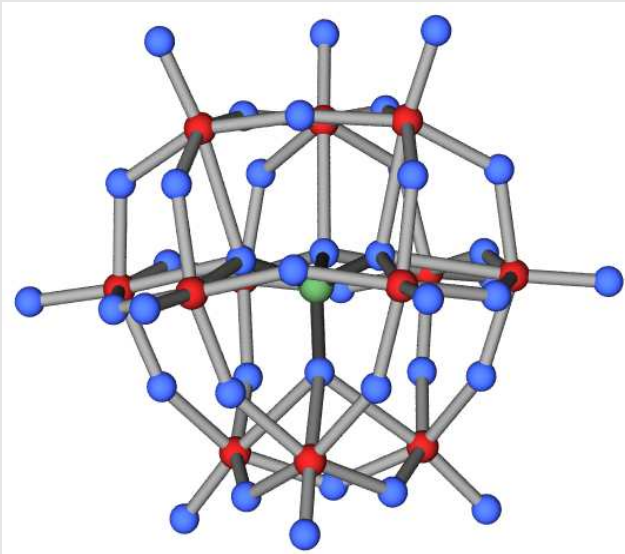
- Gleichgewichte: z.B. im System $\text{H}^+ - \text{HPO}_4^{2-}$, MoO_4^{2-}



- weitere Parameter:
 - ◇ Temperatur, Verteilung der Ionen (Alter der Lösungen, Reihenfolge der Zugabe der Reagenzien), div. Katalysatoren, ...

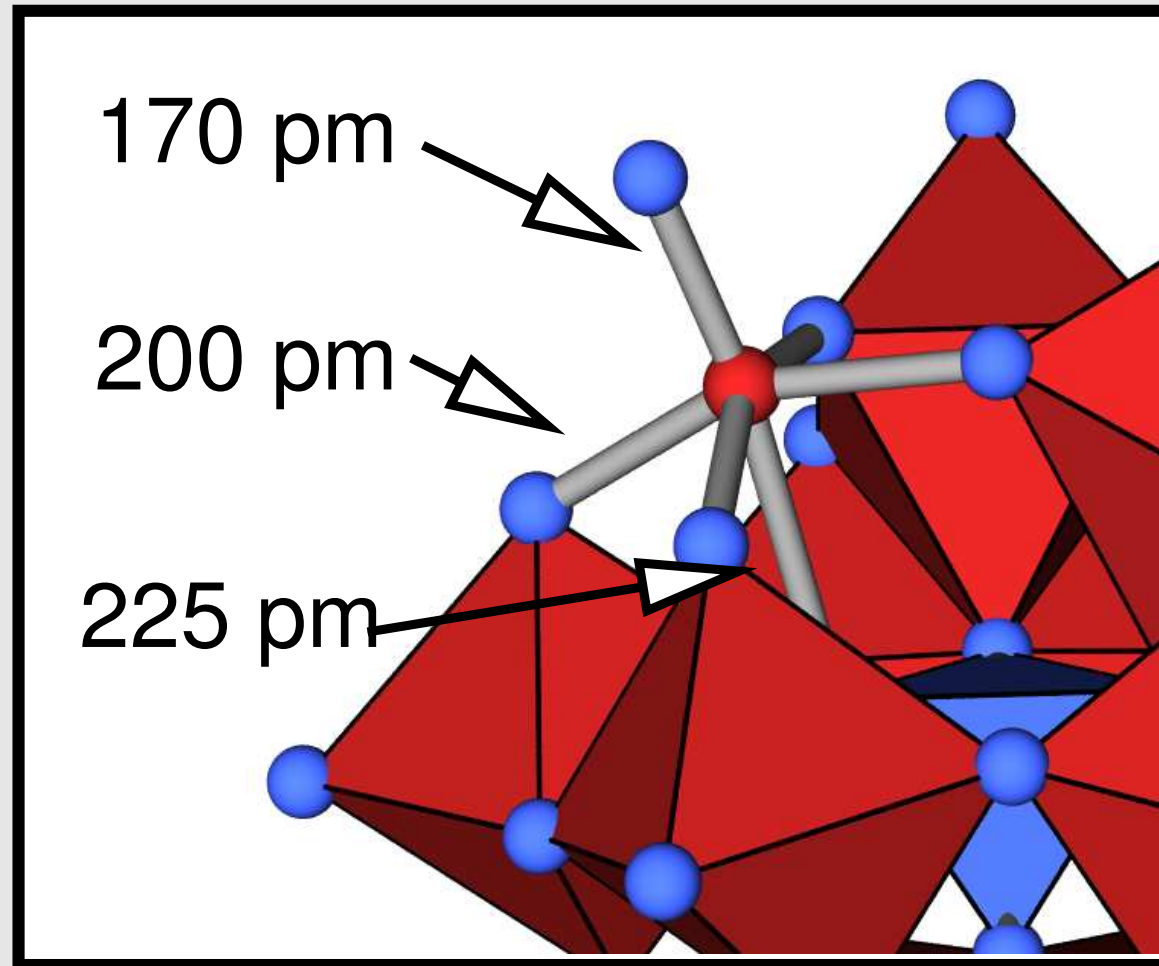
2.3. Primärstruktur: Graphische Darstellung

- Beispiel $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$:



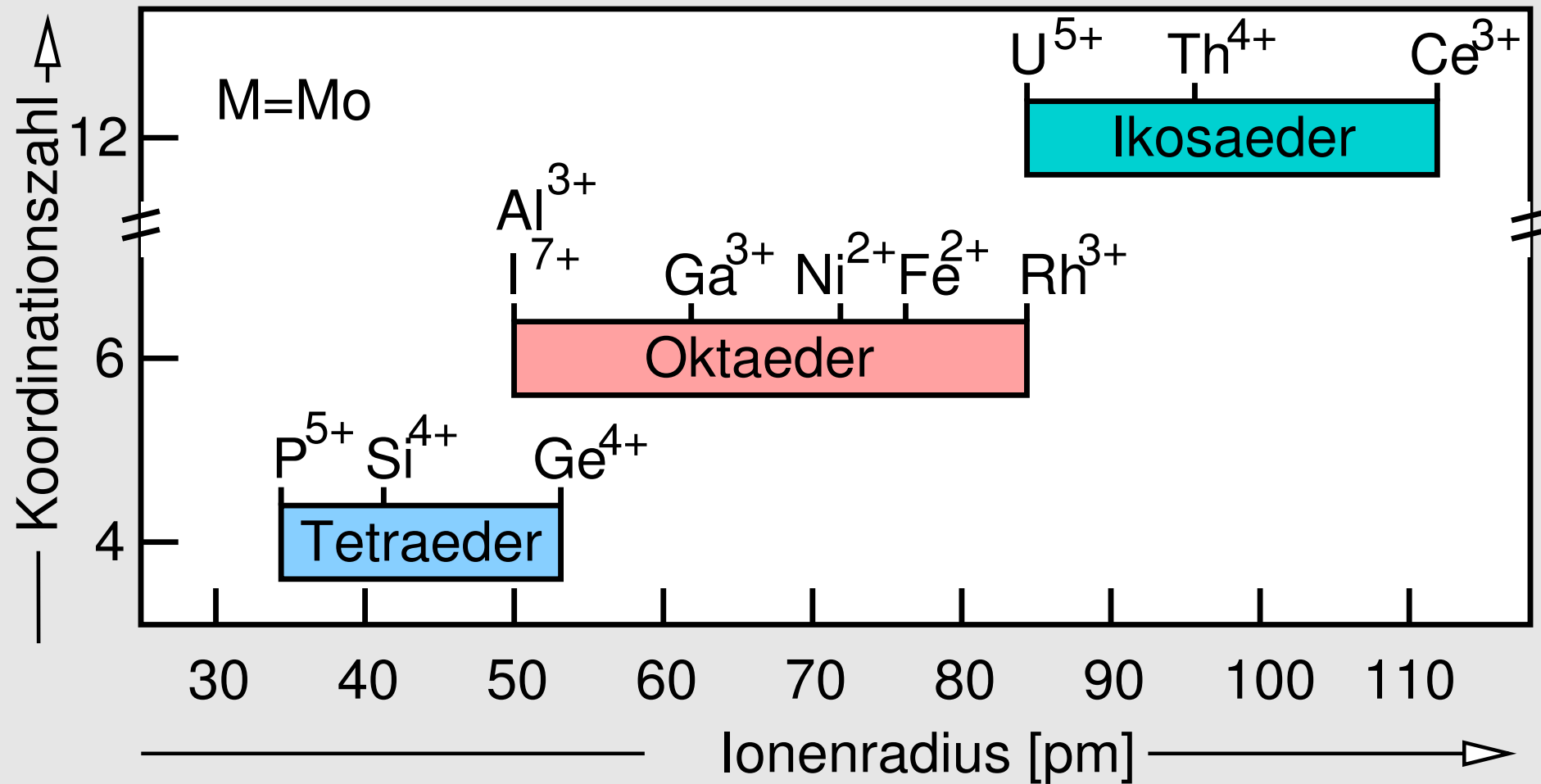
2.3. Primärstruktur: Strukturprinzipien

- ecken-, kanten- und flächenverknüpfte $[\text{MO}_6]$ -Oktaeder und div. (zentrale) $[\text{EO}_m]$ -Polyeder
- maximal zwei 'freie' Ecken/Polyeder (Lipscomb; Oktaeder Typ I/II)
- M-Atome in Richtung auf die Oberfläche der Anionen ausgelenkt:

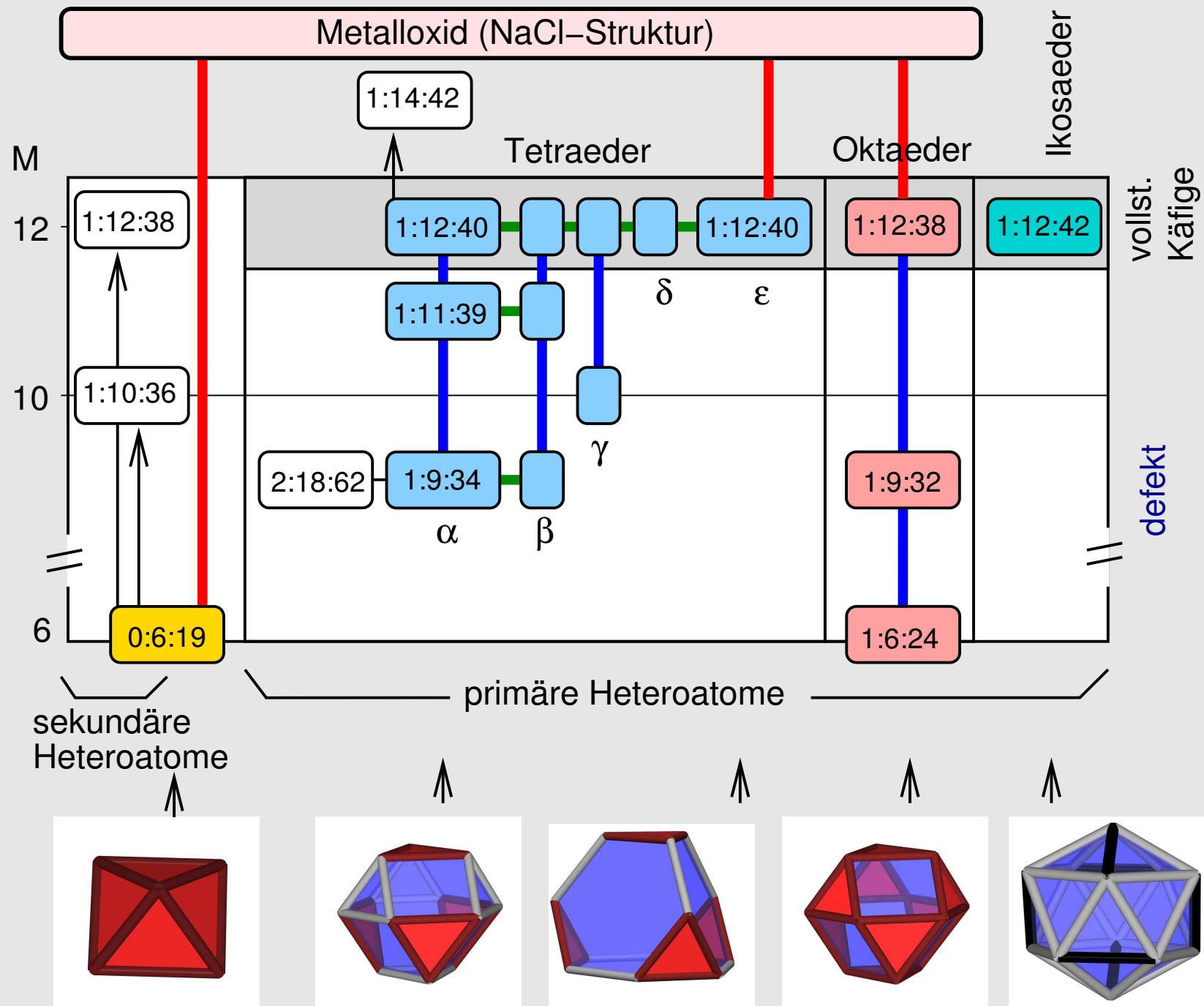


2.3. Primärstruktur: Strukturen und E-Ionenradien

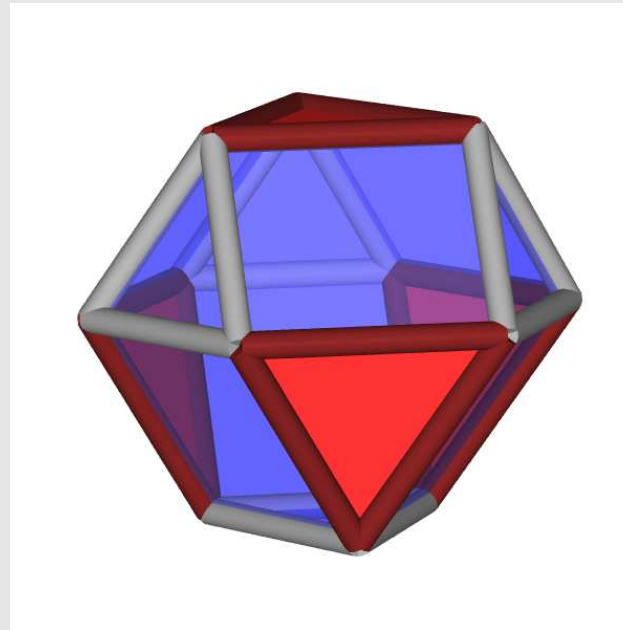
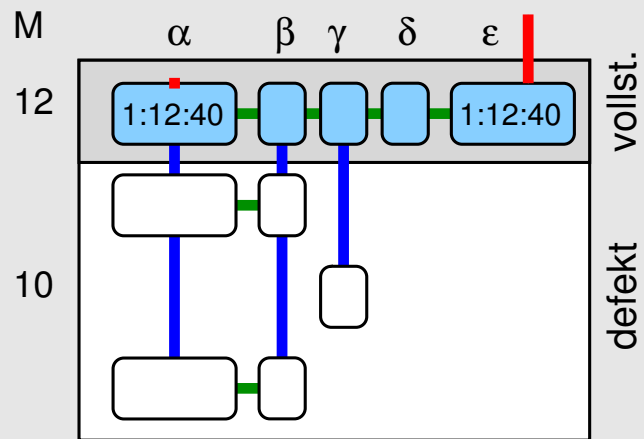
- $CN(E) = f(\text{Ionenradius})$:



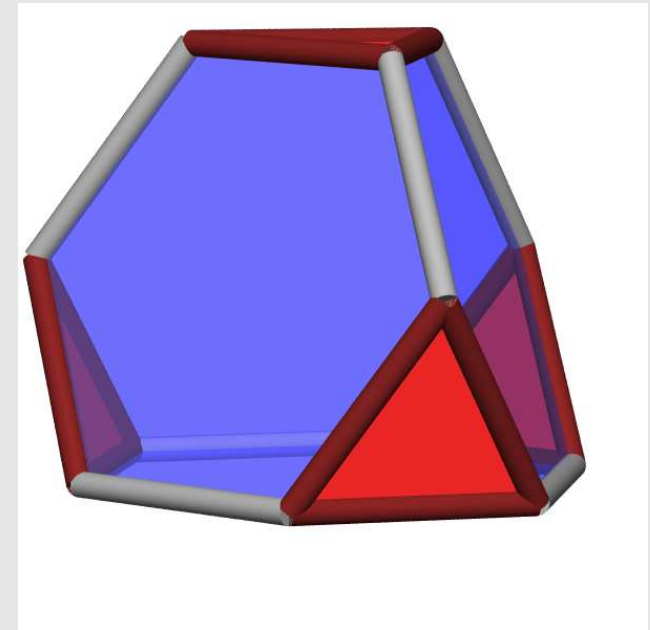
2.3. Primärstruktur: Übersicht



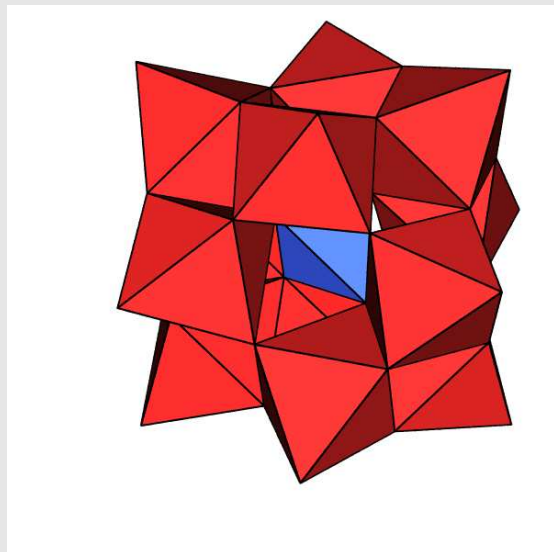
2.3. Primärstruktur: Tetraeder (vollständige Keggin-Strukturen)



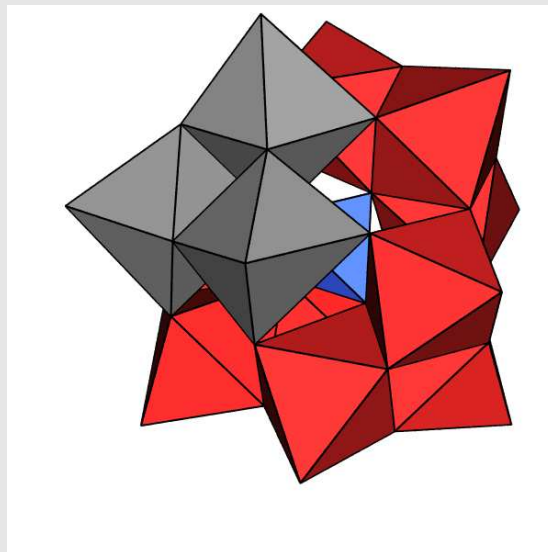
α -EM₁₂O₄₀



ϵ -EM₁₂O₄₀

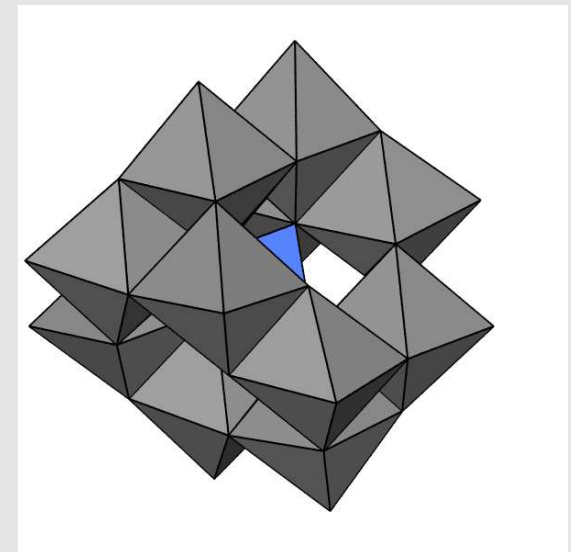


α ●



β

... γ ... δ ...

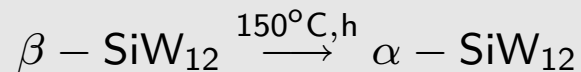
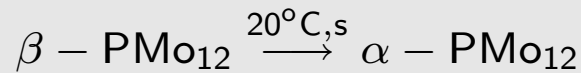


ϵ ●

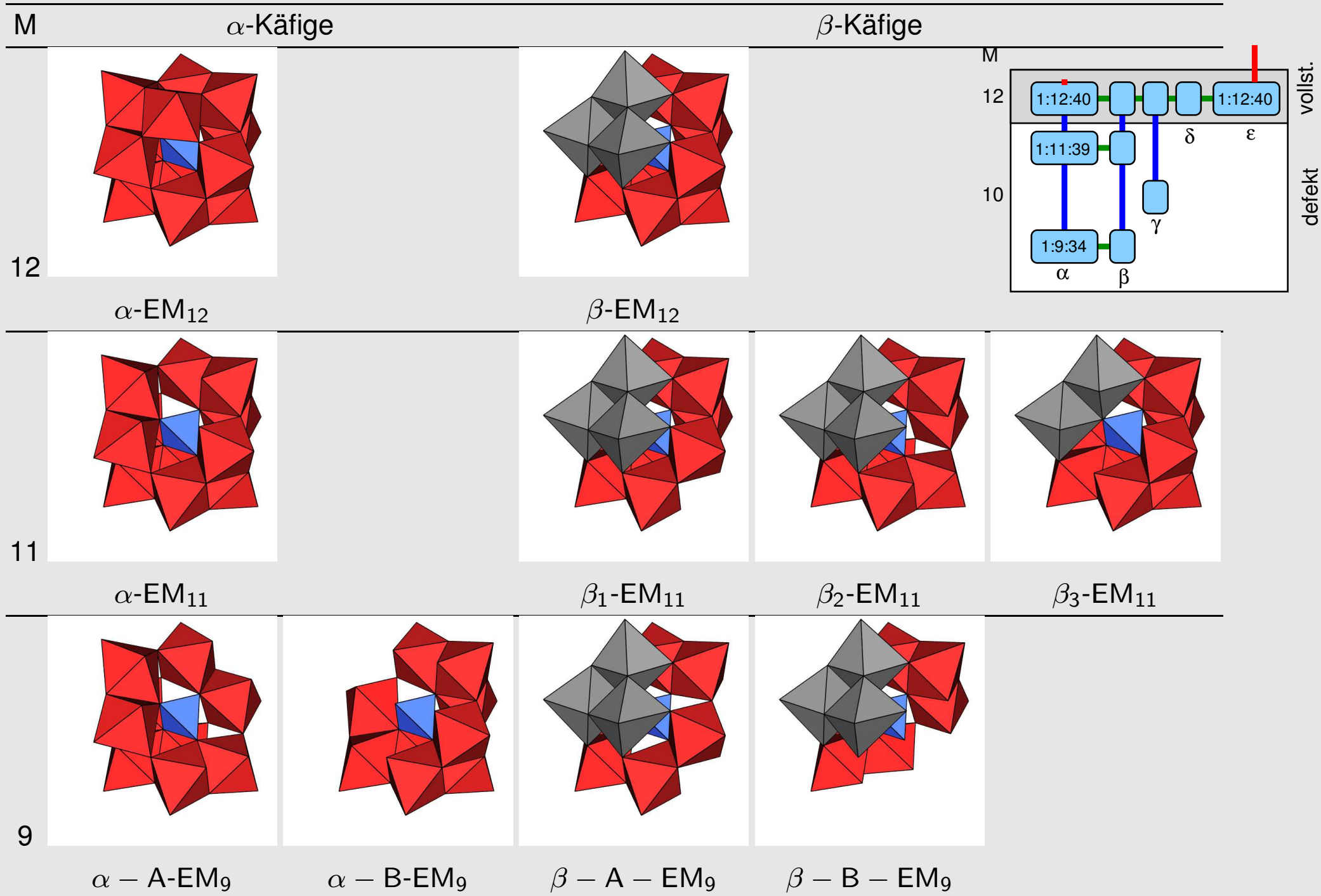
2.3. Primärstruktur: Tetraeder (vollständige Keggin-Strukturen)

Keggin-A.	M	Heteroatome E
α	Mo W	Si ^{IV} , Ge ^{IV} , P ^V , As ^V , Sb ^V B ^{III} , Al ^{III} , Ga ^{III} , C ^{IV} , Si ^{IV} , Ge ^{IV} , P ^V , As ^V , Fe ^{III} , Cu ^{II} , Co ^{II} , Co ^{III} , Zn ^{II}
β	Mo W	P ^V , As ^V Si ^{IV}
ϵ		Polykation [(AlO ₄)Al ₁₂ (OH) ₂₄ (H ₂ O) ₁₂] ⁷⁺

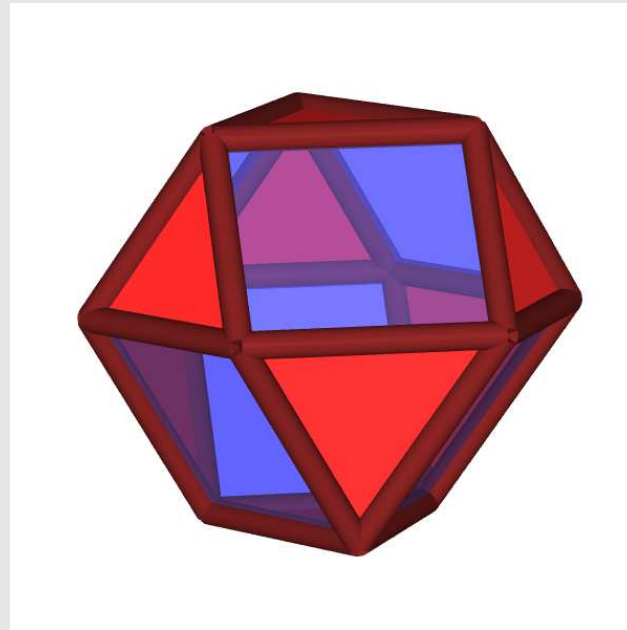
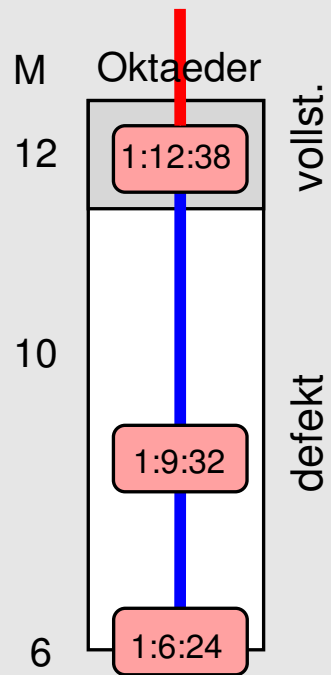
Isomerisierung der oxidierten Anionen:



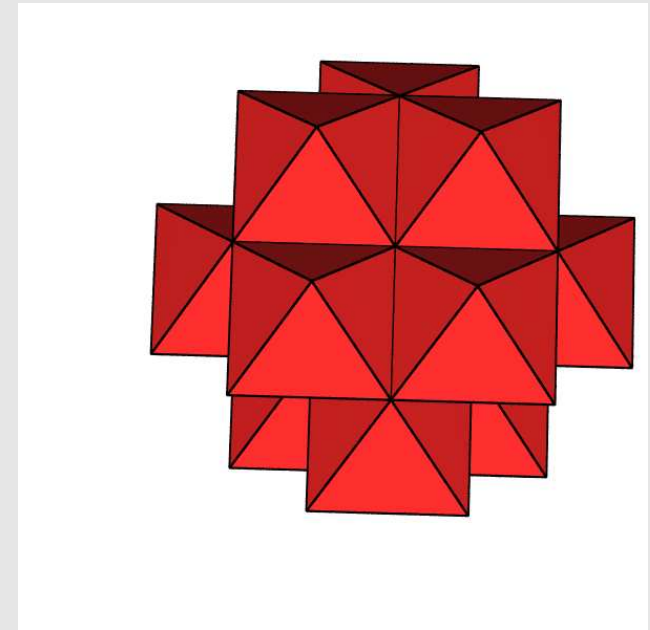
2.3. Primärstruktur: Tetraeder (defekte Keggin-Strukturen)



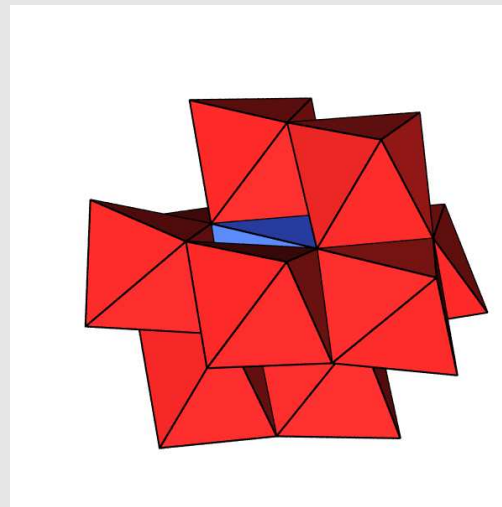
2.3. Primärstruktur: Oktaeder (Sherwoodit-, Anderson-Evans-Strukturen)



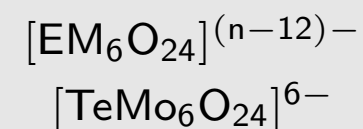
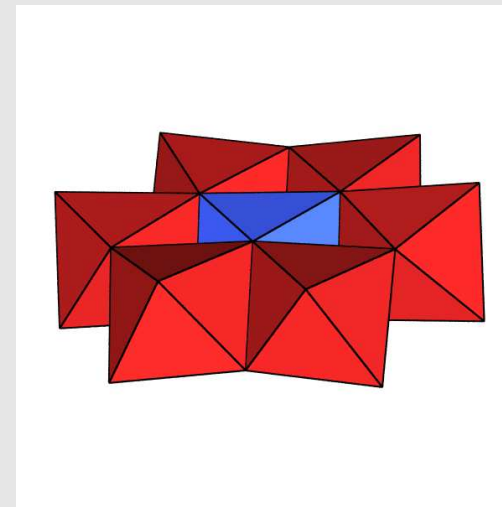
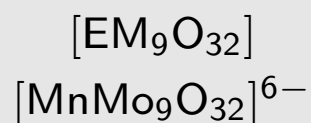
$EM_{12}O_{38}$



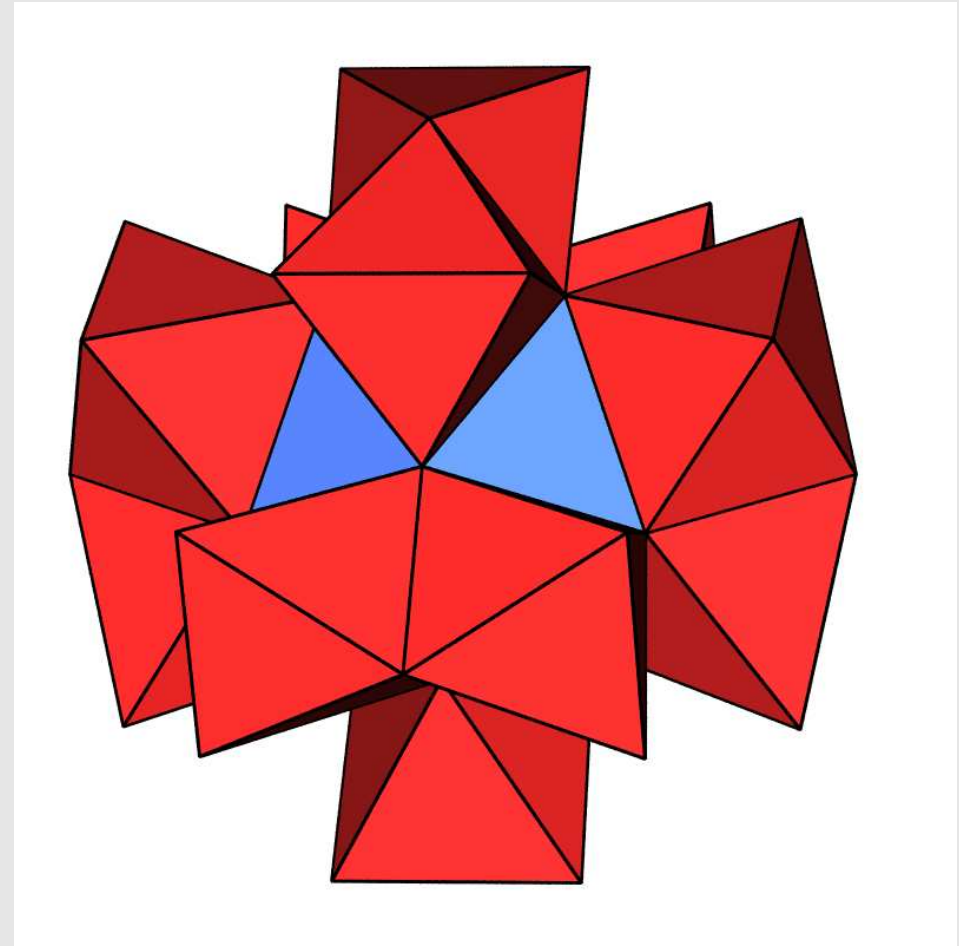
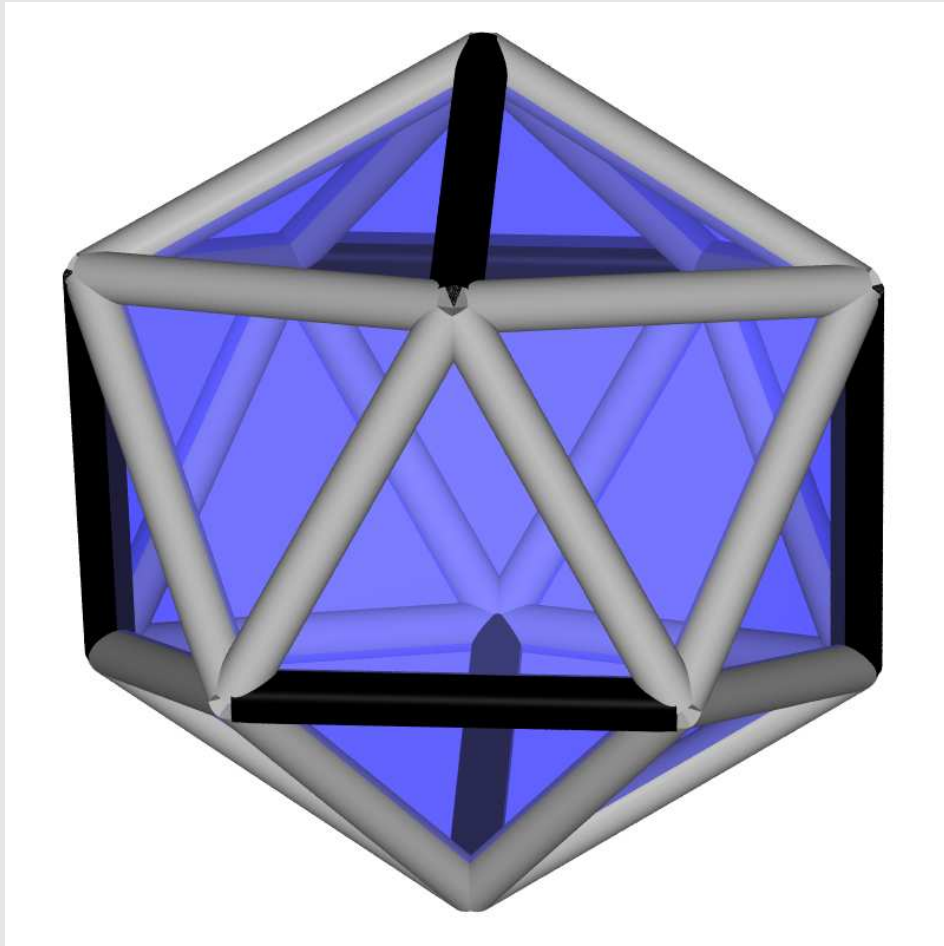
keine Beispiele



Formel
Beispiele

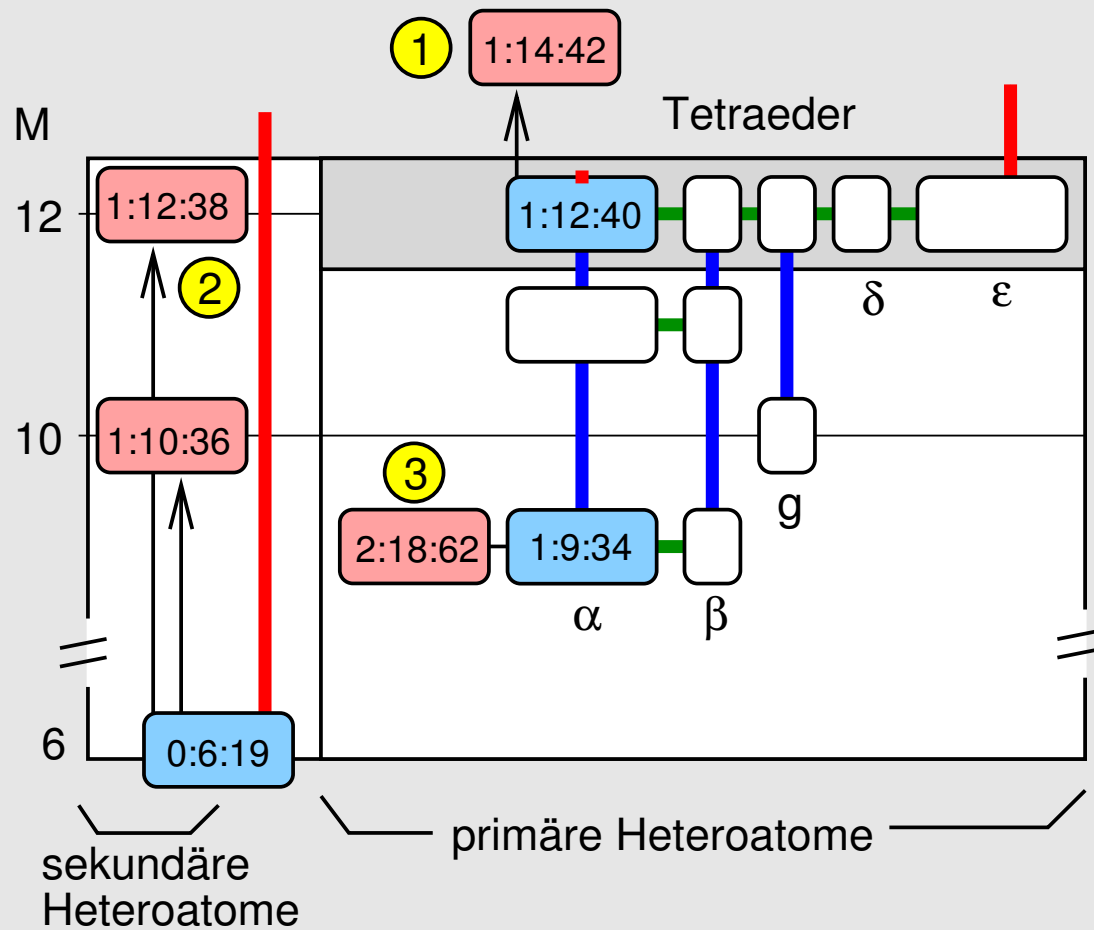


2.3. Primärstruktur: Ikosaeder (Dexter-Silverton-Struktur)

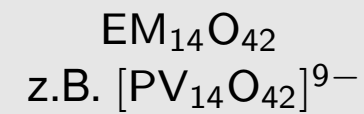
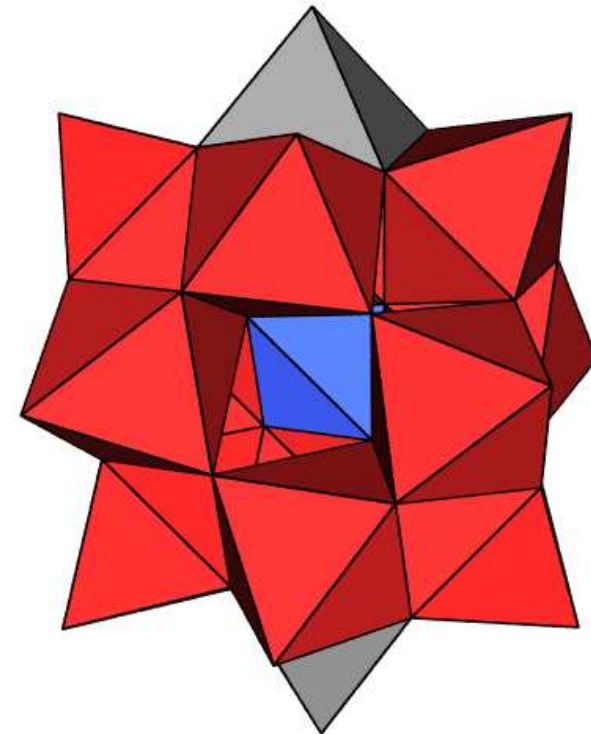


EM₁₂O₄₂ (Dexter-Silverton) z.B. [CeMo₁₂O₄₂]⁸⁻

2.3. Primärstruktur: Beispiele weiterer Varianten

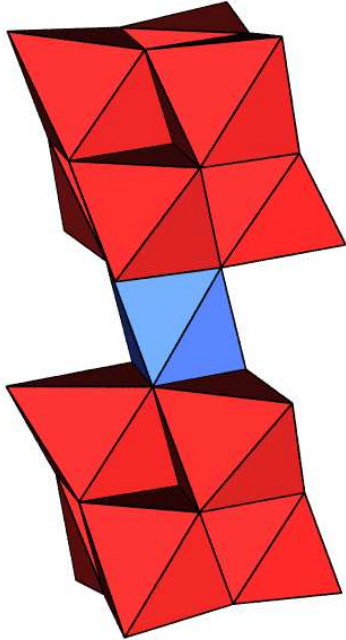


1. Überkappte A.

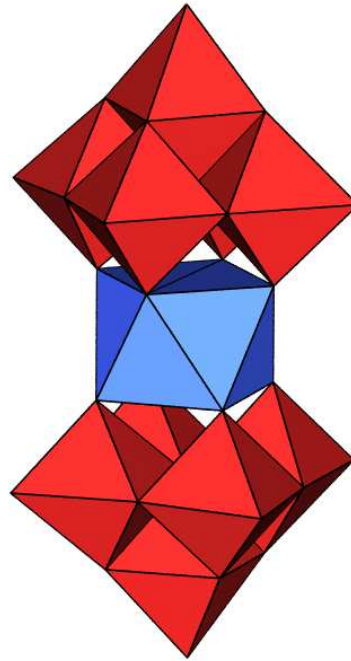


2.3. Primärstruktur: mit sekundären Heteroatomen

2. Anionen mit sekundären Heteroatomen

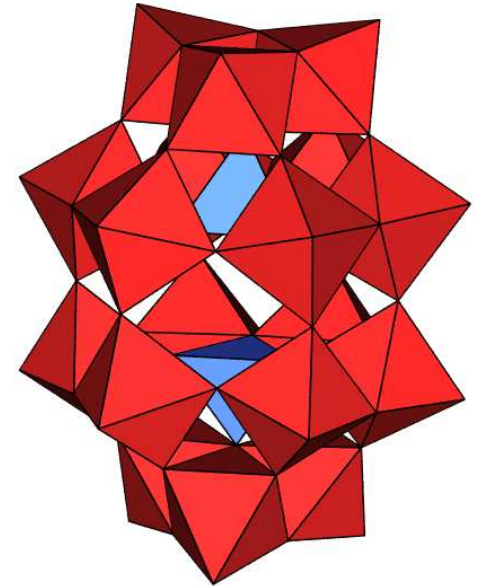


z.B. [MnNb₁₂O₃₈]



[CeW₁₀O₃₆]⁸⁻ (Weakley)

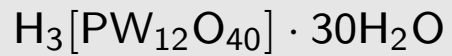
3. Mehrkernige Anionen



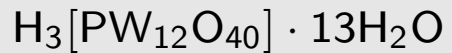
[As₂W₁₈O₆₂] (Dawson) ●

2.4. Sekundärstruktur: I. im Festkörper

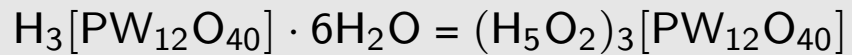
• Freie Säuren



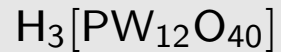
↓ 300 K



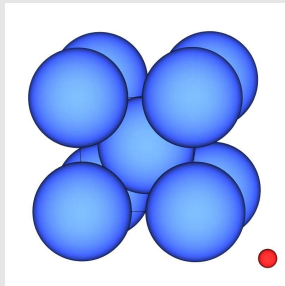
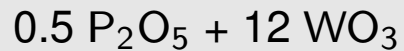
↓ 340 K



↓ 530 K

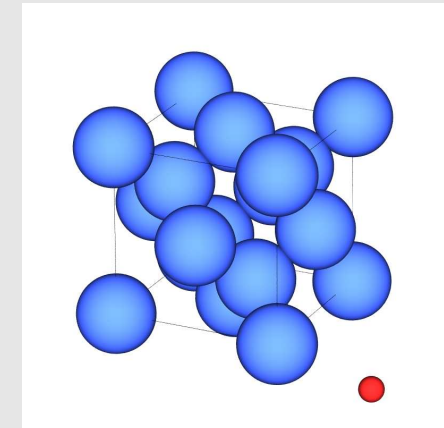


↓ 820 K



Typ B (Diamant)

Typ A (b.c.c.)



• Salze Typ A

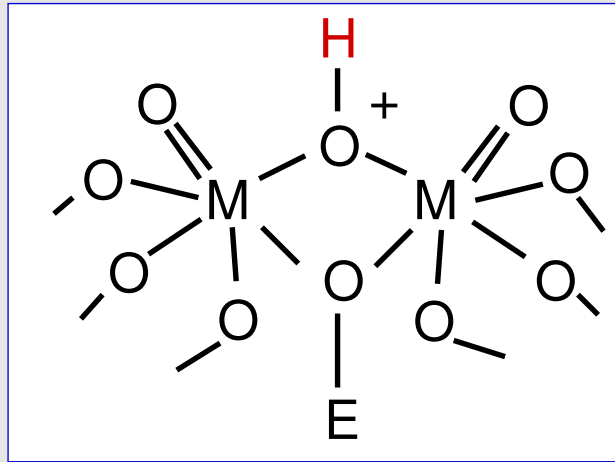
- Kationen mit kleinen Ionenradien (z.B. Na^+)
- kleine innere Oberfläche
- löslich in Wasser und org. Lösungsmitteln
- Absorption polarer Moleküle
- ●

• Salze Typ B

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

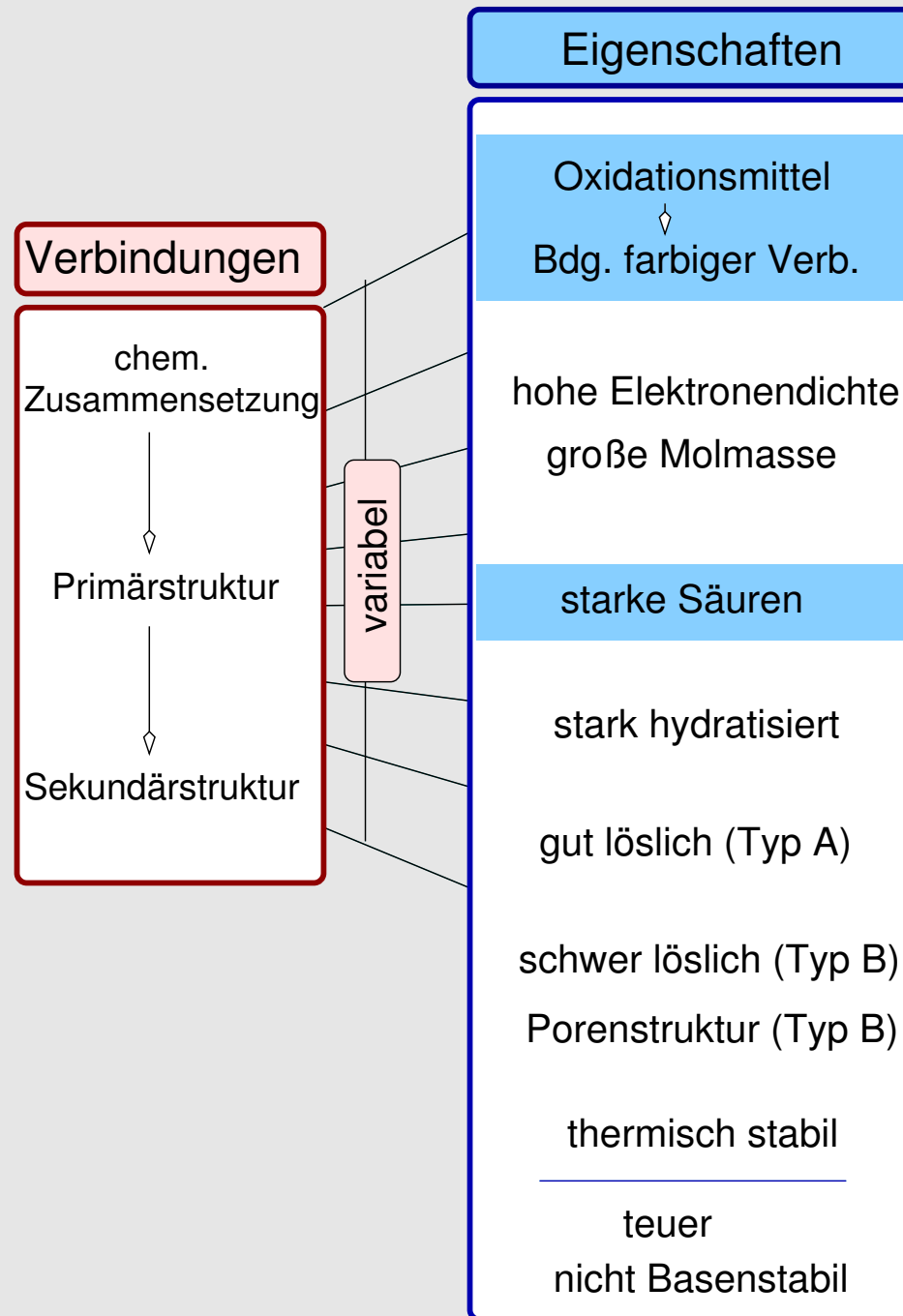
2.4. Sekundärstruktur: II. in Lösung

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



3. Eigenschaften

3.1. Übersicht



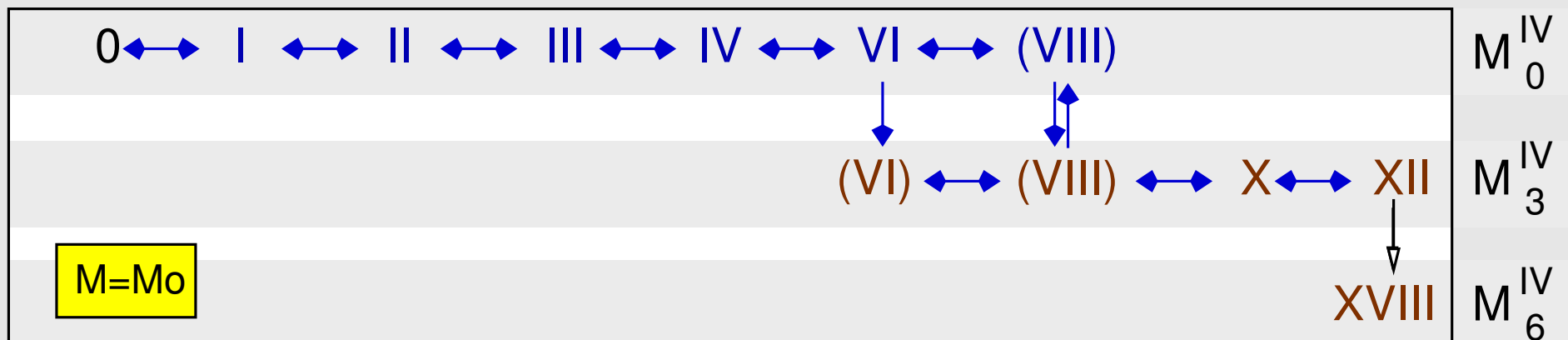
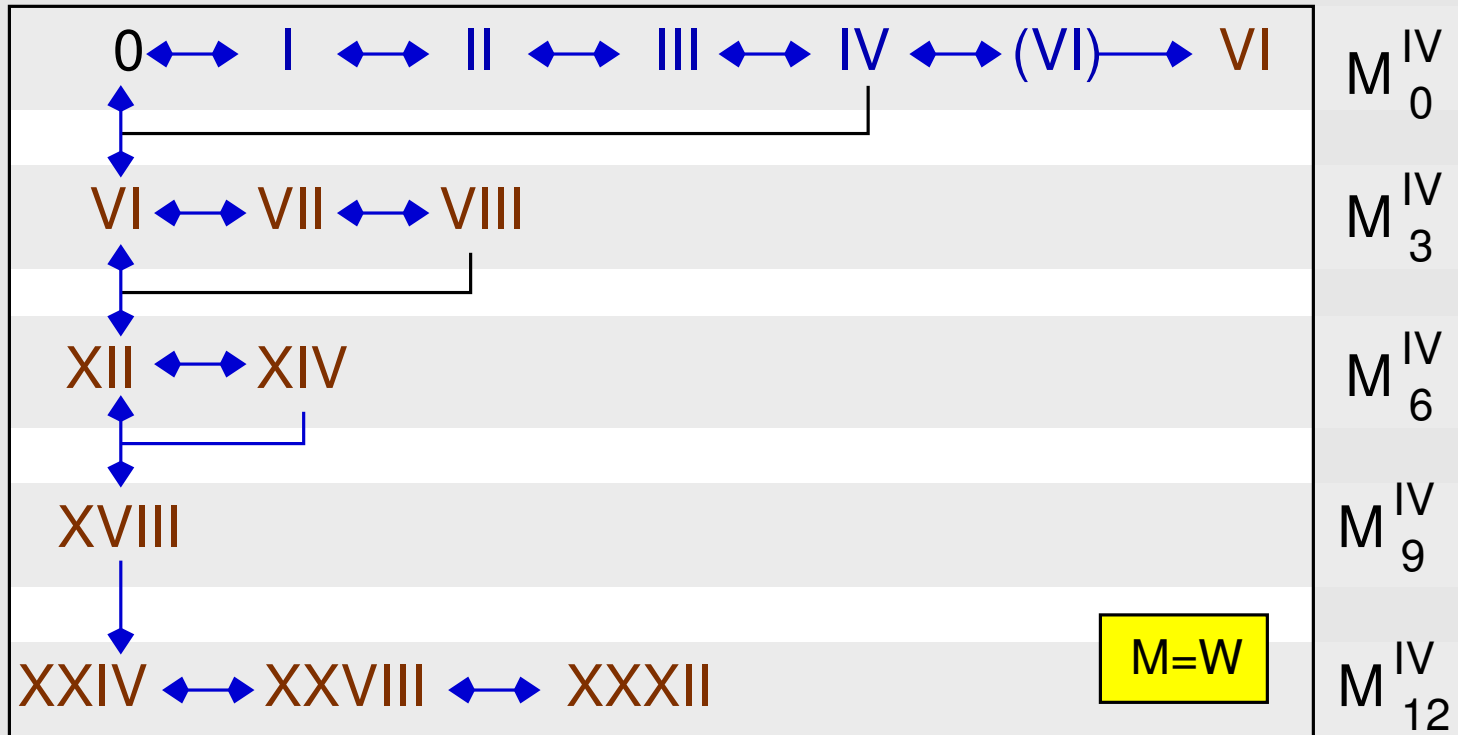
3.2. Acidität: Brönsted-Säuren

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

3.3. Redoxchemie

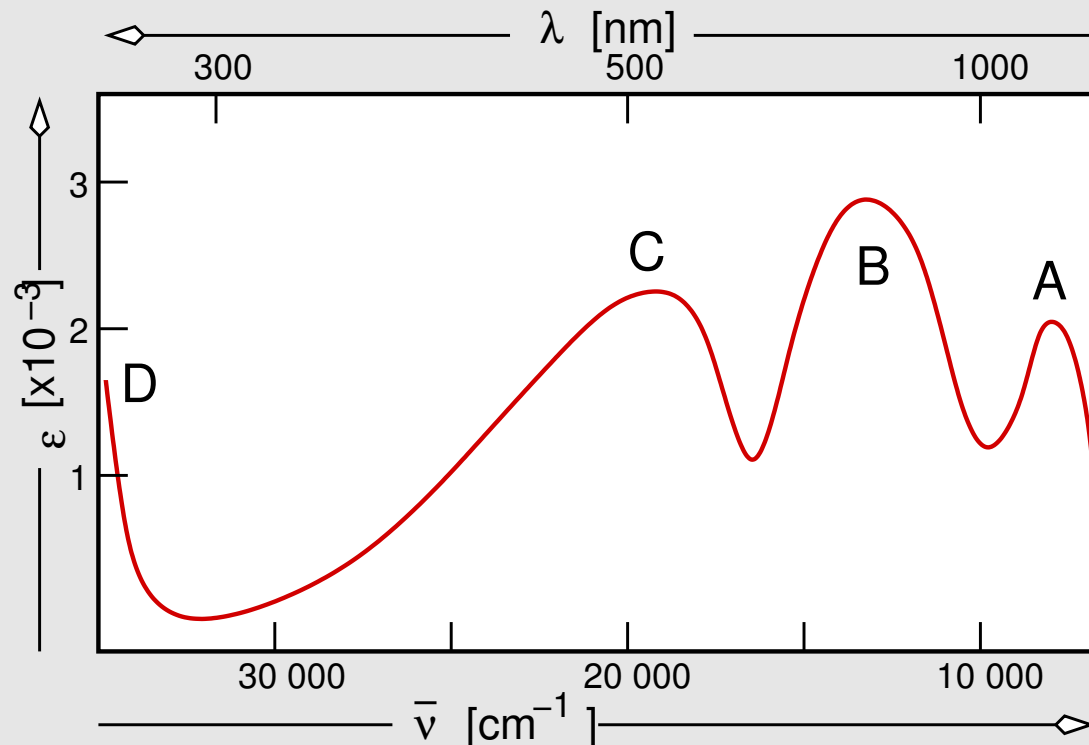
Reduktionsschemata (Verbindungen mit Typ I-Oktaedern)



3.4. Farbigkeit: UV-VIS-Absorptions-Spektren

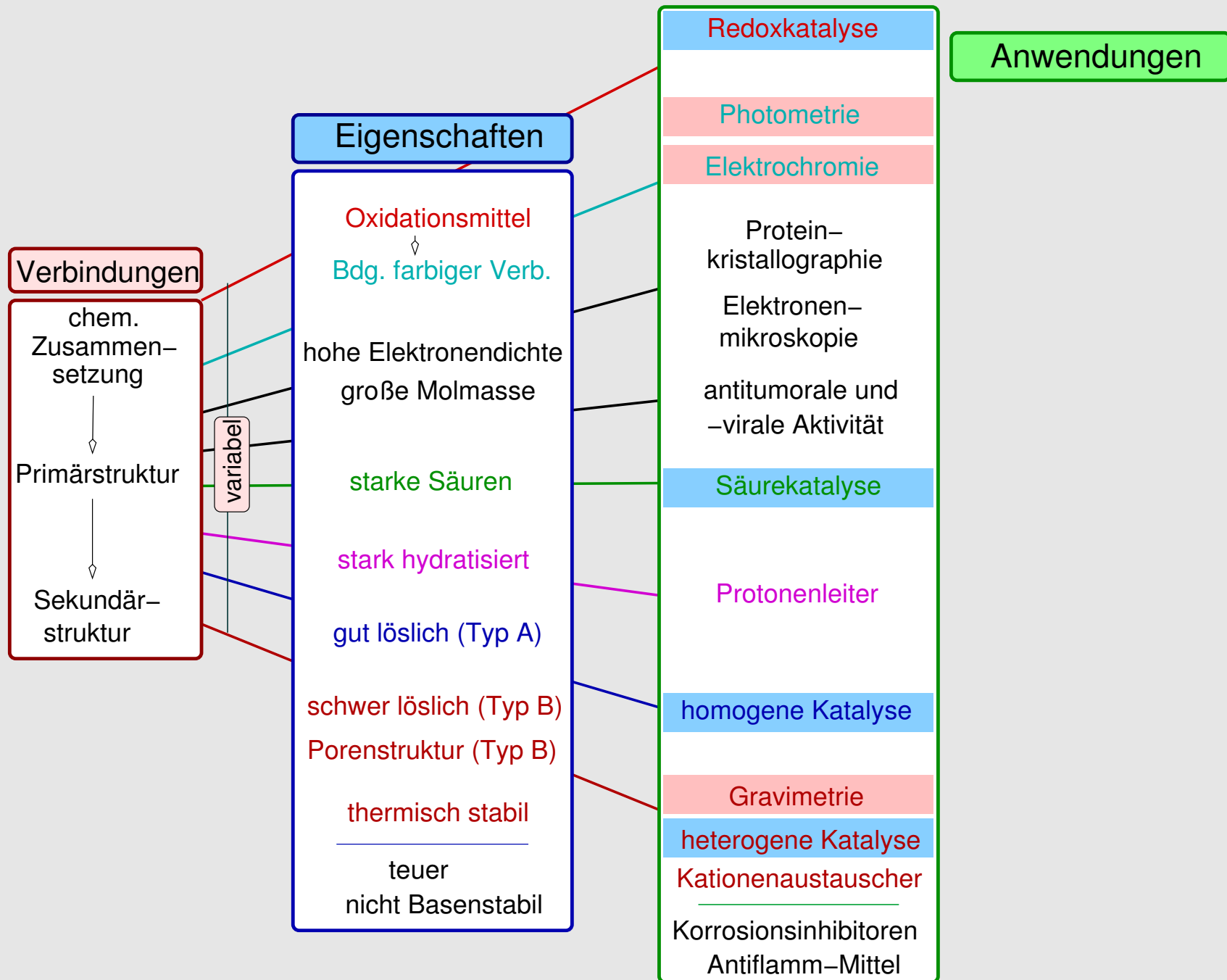
Bande	Lage [cm^{-1}]	Übergänge
A	8000-10000	intra- Intervalenz- inter- CT-Übergänge
B	13000-16000	
C	20000	
D	38000	Ligand→Metall-CT-Übergänge

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



4. Anwendungen

4.1. Übersicht



4.2. Analytische Chemie

Nachweis und quantitative Bestimmung (ca. 60 Elemente)

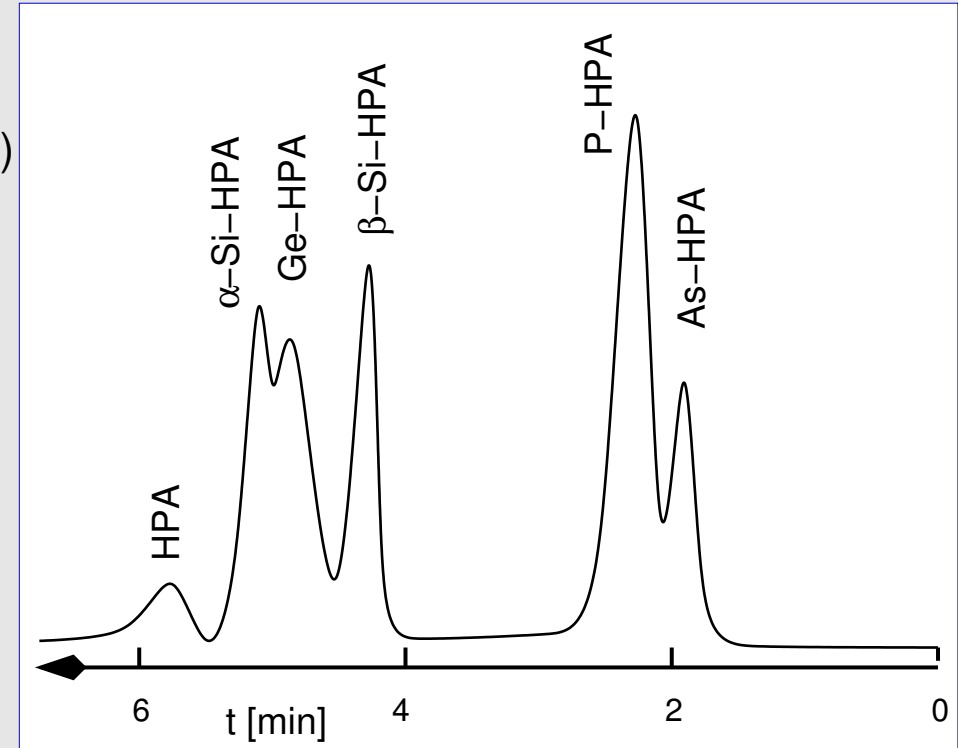
Methode	Elemente /Substanzen	Polyanion
Gravimetrie	P, Si, As, Ge ...	$[\text{EMo}_{12}\text{O}_{40}]$ bzw. $[\text{EW}_{12}\text{O}_{40}]$ (z.B. $M_{\text{PO}_4}=79$; $M_{[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]}=1543$)
Kolorimetrie Photometrie (UV-VIS)	P, Si, As ... Proteine (Lowry), Harnsäure, ...	reduzierte $[\text{EMo}_{12}\text{O}_{40}]$

Trennverfahren

- nach Bildungsgeschwindigkeiten
(z.B. Molybdat-Methode zur Silikatbestimmung)
- selektive Ausfällung (z.B. Cholesterin, Lipoproteine)

Trennungen der Heteropolyverbindungen

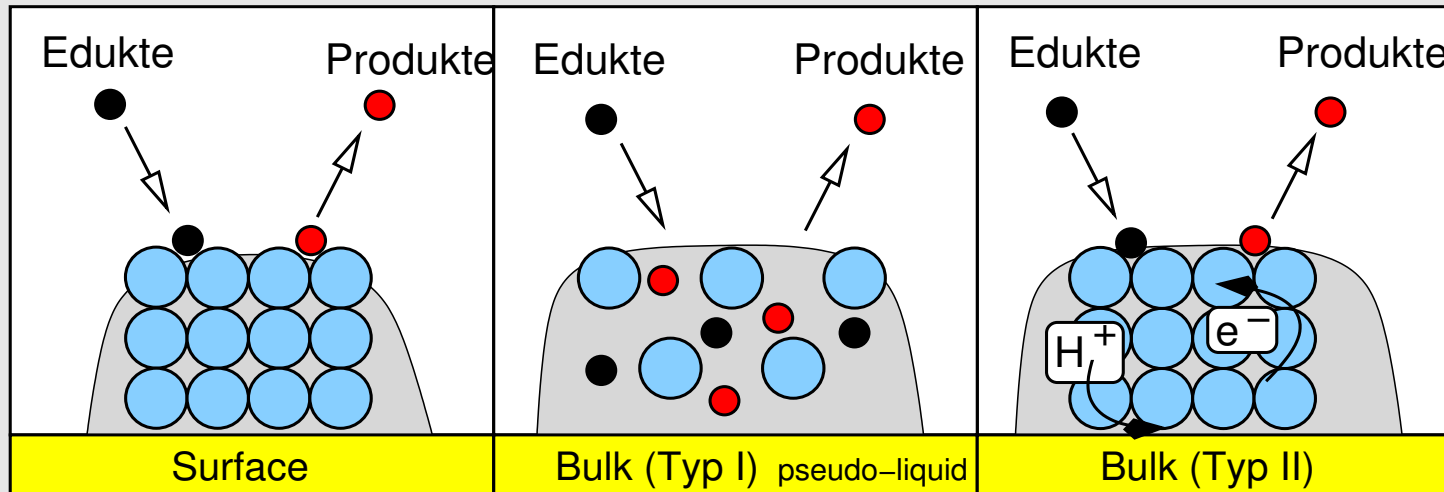
- Extraktionen
- chromatographische Trennung (HPLC):



4.3. Katalyse: Übersicht

	K.-Typ	Säurekatalyse	Redox-Katalyse
		Hydratisierung, Veresterung, Etherspaltung, Polymerisation, Alkylierung, Acylierung inkl. 'Rückreaktionen' ...	Oxidationen mit O ₂ oder H ₂ O ₂ , Dehydrierung
homo-gen	A	• wässriges/organisches Medium • Löslichkeiten variabel	• meist V-Varianten z.B. H₅PV₂Mo₁₀O₄
hetero-gen	A	• polare Edukte: → 'Pseudoliquid' (Bulk I)	• Dehydrierungen → Bulk II
	B	• Formselektivität	

4.3. 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.)

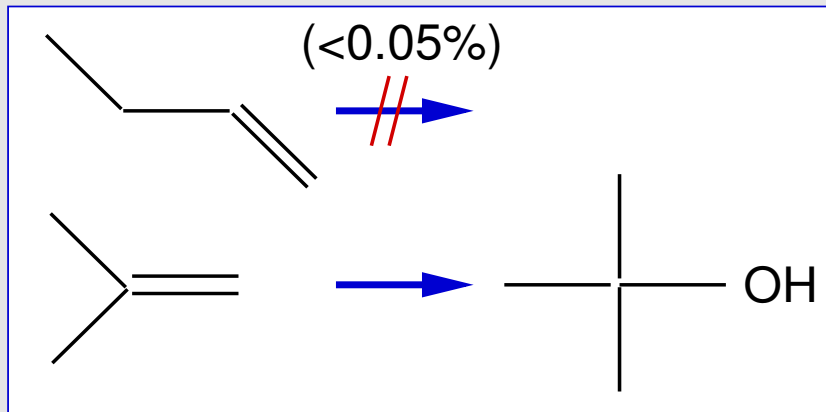
• Nachteile:

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

4.3. Katalyse: Säurekatalyse (homogen)

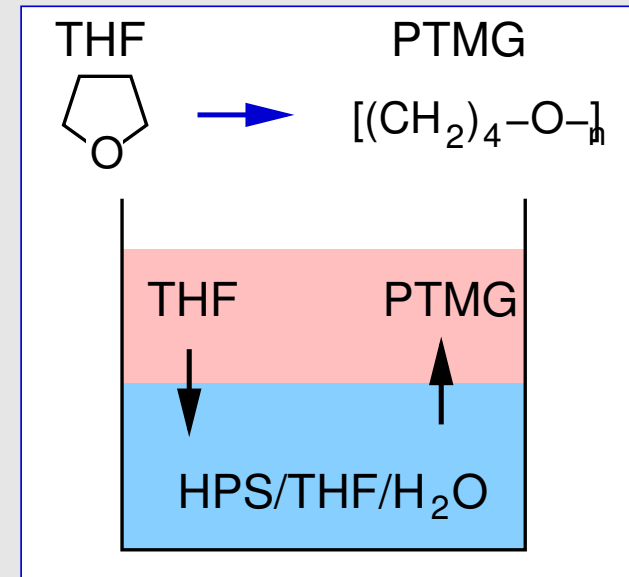
homogen im wässrigen oder organischem Medium

a) 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

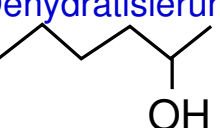
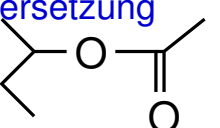
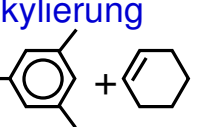
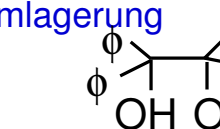
b) Polymerisation von THF (Phasentransferkatalyse)

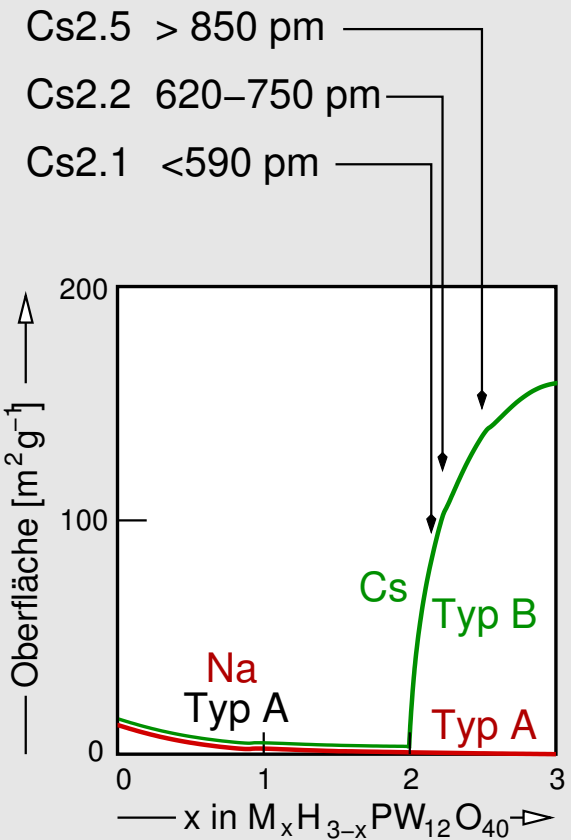


- PTMG (Polyoxotetramethylenglykol) $\mapsto$ Elastomere
- früher: Fluorsulfonsäure oder HAc/HClO_4

4.3. Katalyse: Säurekatalyse (heterogen)

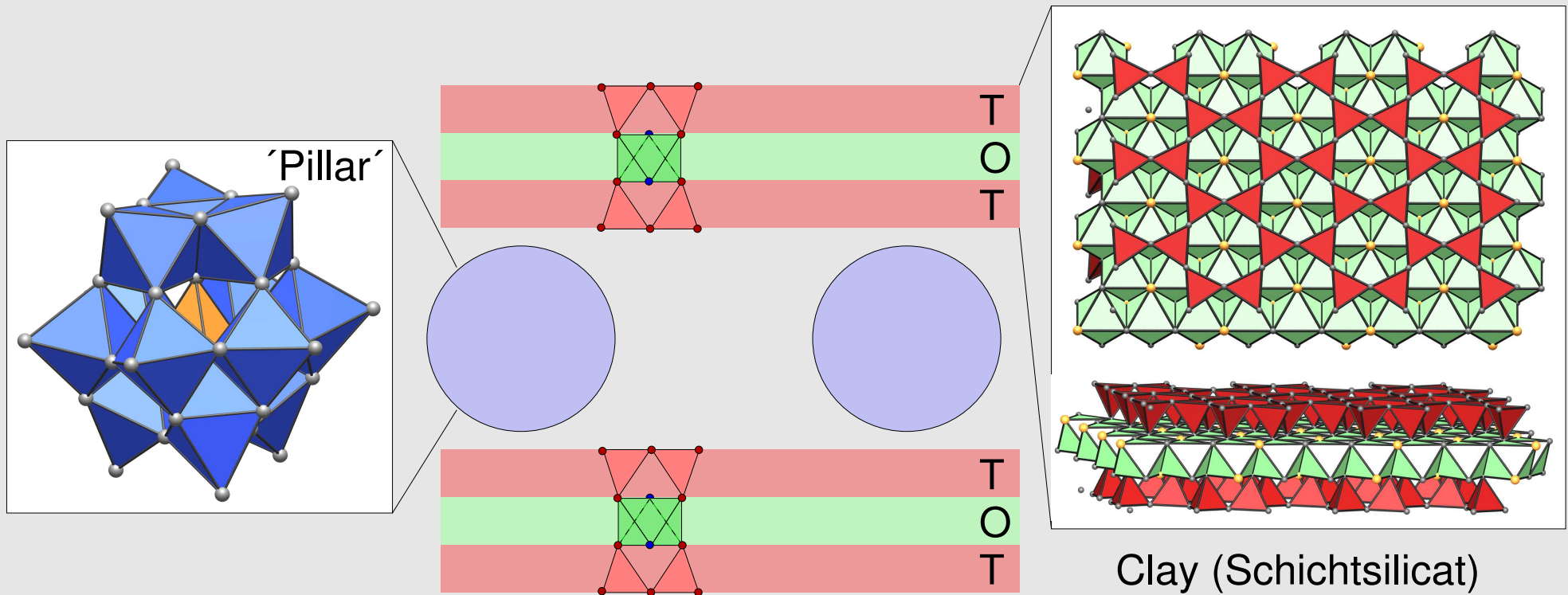
heterogen

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



- 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. $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, $\text{Na}_x\text{H}_{3-x}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$)
 - ◇ Aufnahme polarer Moleküle (Bulk I (Pseudoliquid)-Verhalten)
 - ◇ Aktivität = $f(\text{Katalysatorvolumen})$

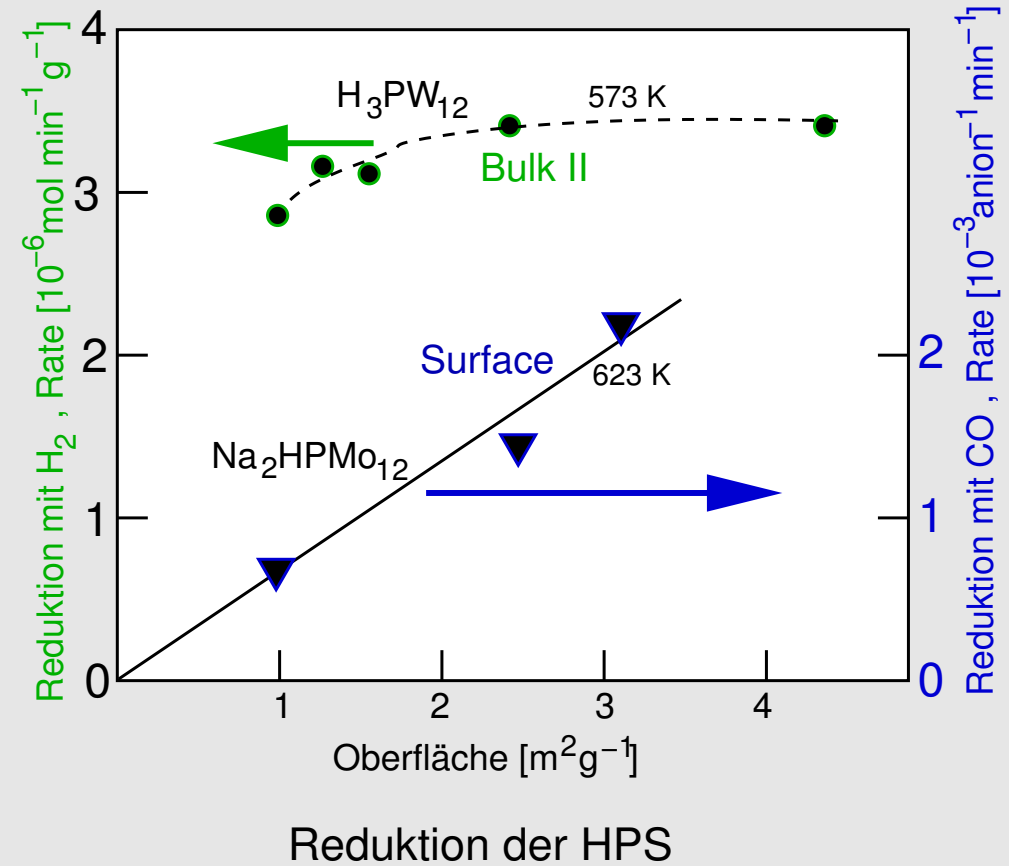
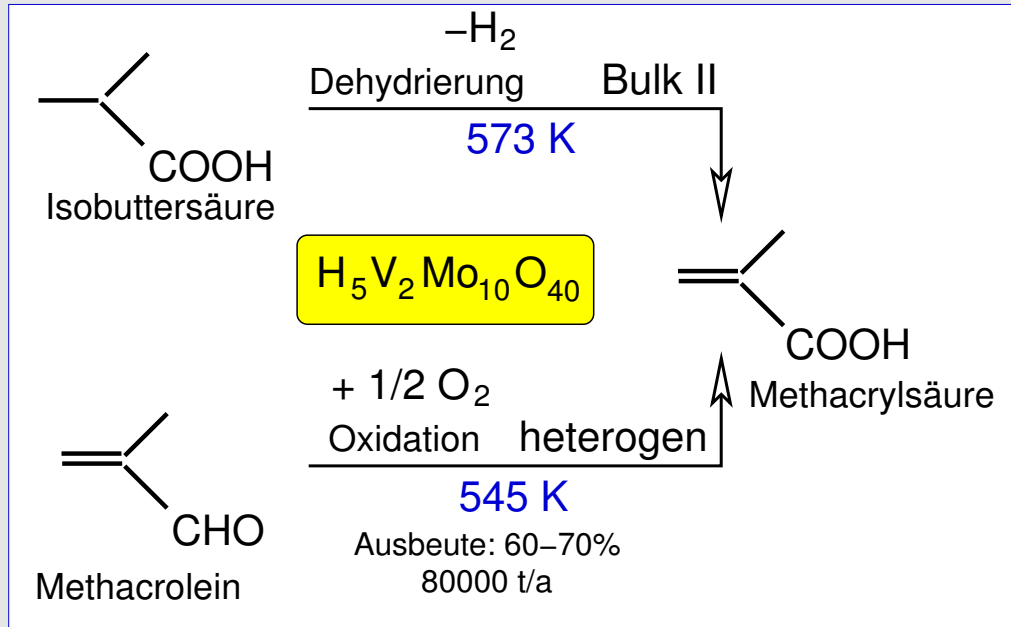
4.3. Katalyse: HPS als Pillars



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

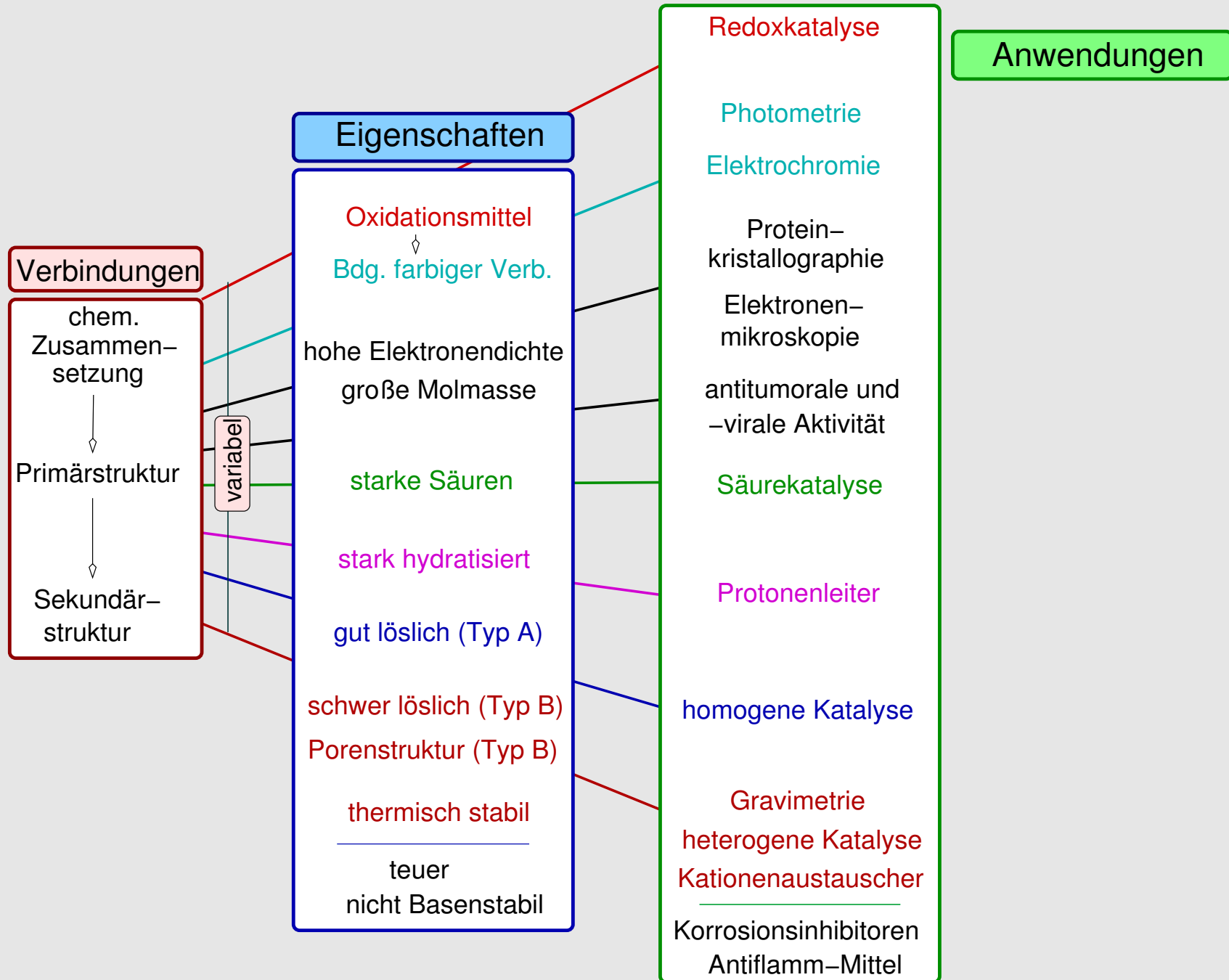
4.3. Katalyse: Redoxkatalyse

heterogen



5. Zusammenfassung

5. Zusammenfassung



- 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).