

1 Einleitung

1.1 Oxometallate der Übergangsmetalle

1.1.1. Isopolymetallate

Übergangsmetalle und Nichtmetalle mit der entsprechenden Zahl an Valenzelektronen sind in ihren höheren Oxidationsstufen in der Ausbildung von Sauerstoffverbindungen und deren Strukturchemie formal ähnlich, so z. B. V^V und P^V in VO₄³⁺ und PO₄³⁺, Cr^{VI} und S^{VI} in CrO₄²⁺ und SO₄²⁺ bzw. in Cr₂O₇²⁺ und S₂O₇²⁺. Allerdings sind die Unterschiede in ihrem chemischen Verhalten wichtiger als ihre Ähnlichkeiten. So wird die Chemie der frühen Übergangsmetalle Molybdän, Wolfram, Niob und Tantal in ihren höchsten Oxidationsstufen (d⁰, d¹) in wässriger Lösung durch die Bildung von Polyoxoanionen oder *Isopolymetallaten* [M_mO_y]^{p-} dominiert,^[1] was z. B. bei Polyphosphaten und Polyschwefelsäuren nur unter drastischen Dehydratisierungsbedingungen möglich ist. So bilden Molybdate, formal Anhydride der Molybdänsäure H₂MoO₄, bereits beim gelinden Ansäuern Isopolymolybdate aus – ein Verhalten, welches für die Schwefelsäure unbekannt ist. Ein schematischer Verlauf der Kondensation von Molybdationen ist in Schema 1-1 wiedergegeben.



Schema 1-1: Kondensation von Molybdationen.

Beim Ansäuern wandelt sich in Wasser gelöstes [MoO₄]²⁻ ab pH = 7 in ein Gleichgewichtsgemisch aus Polymolybdaten um. Noch stärkeres Ansäuern führt ab pH 2 zur teilweisen Ausfällung des Trioxid-Hydrates MoO₃ · fH₂O und schließlich zur Wiederauflösung des Niederschlages bei pH-Werten im stark sauren Bereich.

Insbesondere die Kondensation von Vanadat-, Molybdat- und Wolframationen wurde intensiv untersucht.^[2] Zunächst wächst die Koordinationszahl der Metallatome von vier auf sechs, da die elektrostatischen Abstoßungskräfte bei der Verknüpfung von Oktaedern geringer ist. Die bei der Kondensation beteiligte Baueinheit ist demnach ein Oktaeder aus sechs Sauerstoffatomen um ein Metallatom. Durch Kantenverknüpfung, seltener auch durch Ecken- und Flächenverknüpfung, entstehen die oligomeren Spezies. Die am häufigsten auftretenden Struktur motive von Isopolymetallaten sind als Polyedermodelle in Abbildung 1-1 und Abbildung 1-2. Dabei handelt es sich um Aggregate aus vier bis zwölf $[\text{MO}_6]$ -Oktaedern ($M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}$).

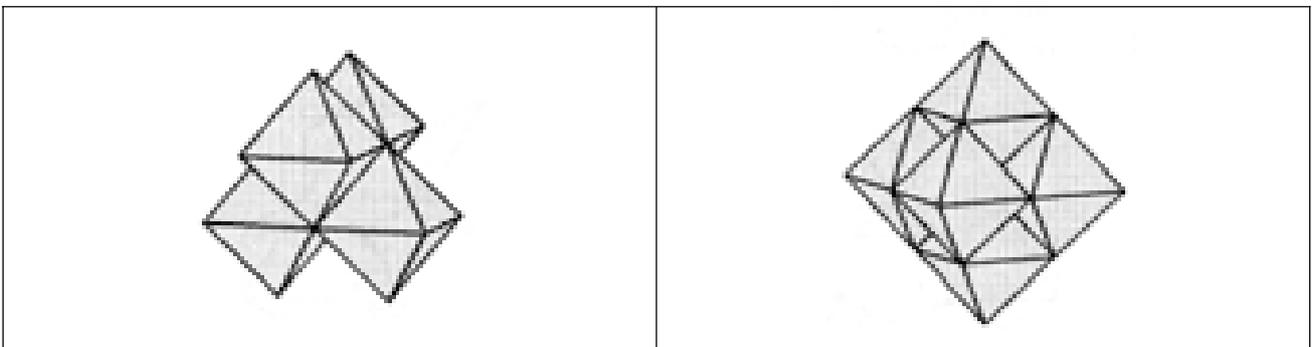


Abbildung 1-1: Polyederdarstellung des Tetrawolframat-Anions $[\text{W}_4\text{O}_{16}]^{8-}$ ^[3] (links) und des Hexametallat-Anions $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ ^[4] (rechts).

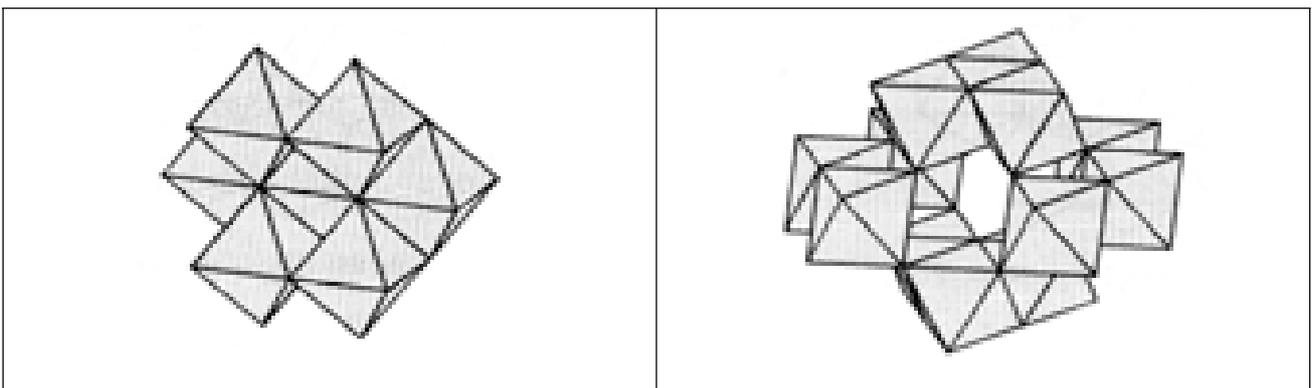


Abbildung 1-2: Polyederdarstellung des Heptametallates $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{5-}$ ^[5] (links) und des Dodecawolframates $[\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{12-}$ ^[6] (rechts).

1.1.2. Heteropolymetallate

Säuert man wässrige Lösungen von Molybdat- bzw. Wolframationen an, die noch Kationen anderer Elemente oder Element-Sauerstoffsäuren enthalten, so entstehen in vielen Fällen unter Einbau der betreffenden Elemente in die sich bildenden Isopolymetallate Mischverbindungen der Zusammensetzung $[E_eM_mO_y]^{p-}$ ($e\Omega m$), die man als *Heteropolymetallate* bezeichnet. Die Strukturen dieser Verbindungen lassen sich durch Ecken-, Kanten- und Flächenverknüpfung von MO_6 -Oktaedern untereinander und mit EO_m -Polyedern darstellen, wobei die Heteroatome E tetraedrisch, oktaedrisch, quadratisch-antiprismatisch oder ikosaedrisch von Sauerstoffatomen koordiniert sein können. Ein klassisches Beispiel ist das Dodecamolybdatophosphat $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$, das die „Keggin-Struktur“ besitzt (Abbildung 1-1): Zwölf $[MoO_6]$ -Oktaeder sind zu einem Käfig verknüpft, wobei vier Gruppen von je drei kantenverknüpften Oktaedern miteinander über drei Ecken verknüpft sind. Im Inneren des Käfigs befindet sich das tetraedrisch koordinierte Heteroatom.^[7] Weitere Elemente, die als Heteroatome in Heteropolymetallaten tetraedrisch koordiniert werden, sind z. B. B, Al, Ga, C, Si, Ge, As und Fe.

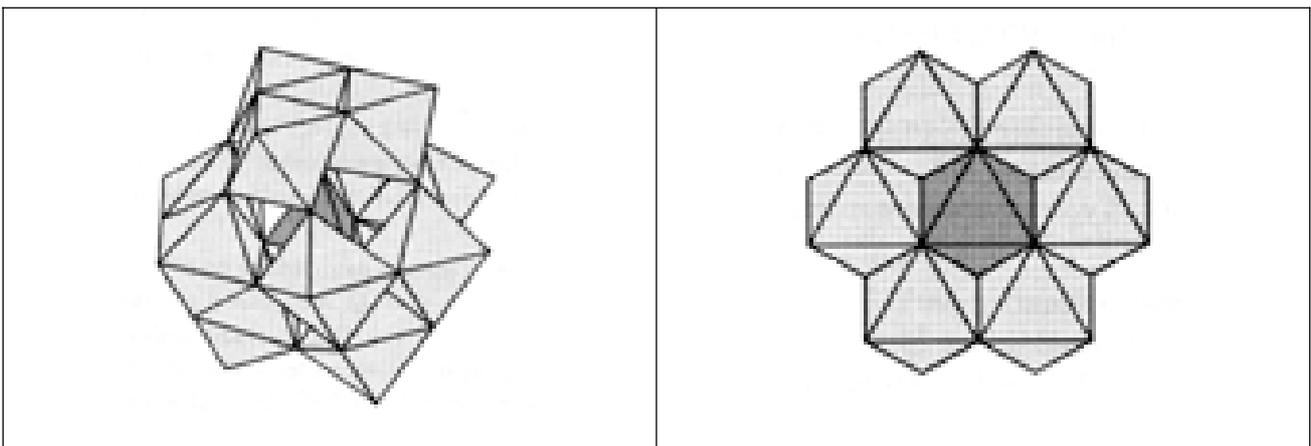


Abbildung 1-3: Struktur des „Keggin-Anions“ $[EO_4M_{12}O_{36}]^{n-8[7]}$ (links) und des „Anderson-Evans-Ions“: $[EM_6O_{24}]^{n-8[5]}$ (rechts) (n = Wertigkeit des Heteroatoms)

Ist das Heteroatom größer, so findet man Struktur motive mit höherer Koordination dieses Elementes, wie z. B. im „Anderson-Evans-Ion“ $[EM_6O_{24}]^{n-8}$ ($M = Mo, W, E = Te^{VI}, I^{VII}, Cr^{III}, Mn^{IV}, Ni^{II}, Ni^{IV}, Pt^{IV}$, oktaedrische Koordination),^[8] „Weakley-Ion“ $[EW_{10}O_{36}]^{n-12}$ ($E = Y^{III}$,

Ln^{III} , Am^{III} , Zr^{IV} , Ce^{IV} , Th^{IV} , U^{IV} , Np^{IV} , quadratisch-antiprismatische Koordination)^[9] oder „Dexter-Silverton-Anion“ $[\text{EMo}_{12}\text{O}_{42}]^{n-12}$ ($\text{E} = \text{Zr}^{\text{IV}}$, Ce^{III} , Ce^{IV} , Th^{IV} , U^{IV} , U^{V} , Np^{IV} , ikosaedrische Koordination).^[10] Die letzteren beiden Struktur motive sind in Abbildung 1-4 dargestellt.

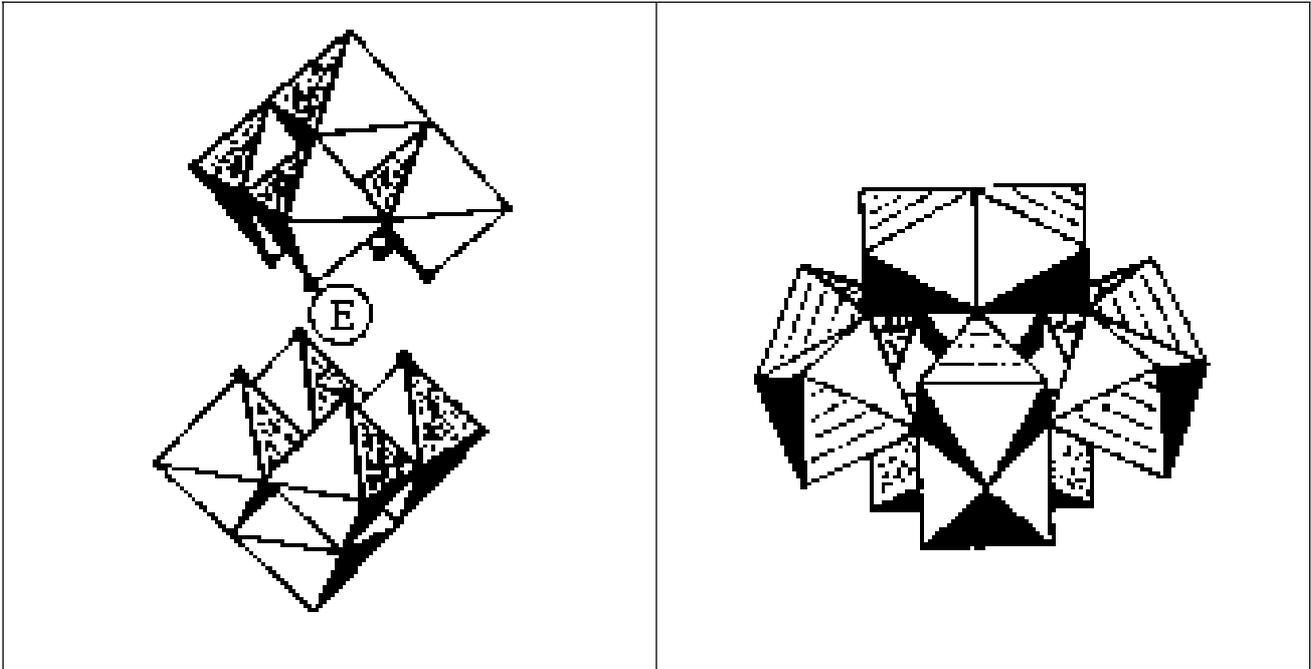


Abbildung 1-4: Polyederdarstellung des „Weakley-Ions“ $[\text{EW}_{10}\text{O}_{36}]^{n-12}$ (links) und des „Dexter-Silverton-Anions“ $[\text{EMo}_{12}\text{O}_{42}]^{n-12}$ (rechts) ($n =$ Wertigkeit des Heteroatoms).

Die Bildung von Heteropolymetallaten wird seit langem als Methode zur Bestimmung von Elementen in der analytischen Chemie^[11] und Medizin^[12] genutzt, aber aufgrund ihrer Eigenschaften finden viele Verbindungen dieser Substanzklasse auch Anwendungen als Oxidations- und Säurekatalysatoren^[13], Ionenaustauscher^[14] oder mesoporöse Materialien.^[15] Aufgrund dieser Anwendungen ist die Chemie der Iso- und Heteropolyanionen bis heute ein intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet, und in den letzten Jahren gelang es unter anderem durch Reduktionsreaktionen oder die Verwendung organischer Kationen, eine Vielzahl neuer Verbindungen mit neuartigen Strukturmotiven darzustellen, wie z. B. $(\text{N}^n\text{Bu}_4)_4[\text{MeCN}\leq\text{V}_{12}\text{O}_{32}]$,^[16] $(\text{NMe}_4)_6[\text{V}_{15}\text{O}_{36}\text{Cl}]$,^[17] $[(\text{MoO}_3)_{176}(\text{H}_2\text{O})_{80}\text{H}_{32}]$,^[18] $\text{Na}_{46}[\text{Mo}_{116}\text{O}_{331}(\text{OAc})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{56}] \cdot \text{ca. } 300\text{H}_2\text{O}$ ^[19], $\text{K}_6[\text{V}_{15}\text{As}_6\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})]$,^[20] $(\text{NH}_4)_{14}[(\text{UO}_2)_2(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^[21] oder $(\text{NH}_4)_{26}[\text{Cu}_5\text{Mo}_{142}\text{O}_{432}(\text{H}_2\text{O})_{58}\text{H}_4]$ ^[22].

1.2 Thiometallate der Übergangsmetalle

Die im vorigen Kapitel genannten Übergangsmetalle sowie das Element Rhenium bilden ebenfalls Thiometallate des Typs $[\text{MS}_4]^{n-}$, in denen das Metallion (M) eine d^0 -Elektronenkonfiguration besitzt, und die dem Chemiker teilweise schon seit dem 19. Jahrhundert bekannt sind^[23] und aufgrund ihres Farbenreichtums schon früh Gegenstand umfangreicher Untersuchungen wurden.^[24,25] Schon die einkernigen Oxo- und Thiometallate $[\text{MQ}_4]^{n-}$ zeigen jedoch große Unterschiede in Bezug auf ihr chemisches Verhalten, was hauptsächlich in folgenden Eigenschaften der Thiometallate begründet ist:
^[26,27]

- Der HOMO-LUMO-Abstand in Thiometallaten ist sehr gering.
- Sie sind weniger basisch als die Oxoanionen.
- Sie sind als Liganden starke Elektronenakzeptoren.
- Sie zeigen intramolekulare Redoxreaktionen (Oxidation von Sulfid zu Polysulfid unter Reduktion des Metallatoms): So zersetzt sich z. B. $[\text{W}^{\text{VI}}\text{S}_4]^{2-}$ beim Erhitzen zu $[\text{W}^{\text{IV}}\text{S}(\text{W}^{\text{VI}}\text{S}_4)_2]^{2-}$.
- Sie zeigen in wässriger Lösung eine leichte und irreversible Ausfällung von Metallsulfiden (mit reduzierten Metallzentren).

Dementsprechend ergeben sich auch Unterschiede in der Chemie der mehrkernigen Oxo- und Thiometallate, wobei sich letztere durch folgende Eigenschaften auszeichnen:

- Die Koordinationszahlen der Metallzentren sind im allgemeinen kleiner (4, 5), da die Schwefelatome einen größeren Raumbedarf haben.
- Sie tendieren dazu, kleine Aggregate zu bilden.
- Niedrige Oxidationsstufen der Metallatome scheinen wegen der intramolekularen Redoxprozesse begünstigt zu sein (mit Ausnahme von Nb und Ta).
- Es bilden sich häufig Polysulfid-Liganden (hauptsächlich S_2^{2-}).

In der modernen Anorganischen Chemie rückten Thiometallate (und ihre teilweise bekannten Selenanaloge) allerdings erst durch die Entdeckung ihrer Ligandeigenschaften in Übergangsmetall-Komplexen durch *Müller et al.* in den Blickpunkt des Interesses.^[28,29]