

Chemie der Polyoxometallate: Aktuelle Variationen über ein altes Thema mit interdisziplinären Bezügen

Von Michael T. Pope* und Achim Müller*

Die Verbindungsklasse der Metall-Sauerstoff-Clusteranionen ist nicht nur einzigartig hinsichtlich ihrer topologischen und elektronischen Vielfalt – sie hat auch erhebliche Bedeutung für ganz unterschiedliche Disziplinen. So sind die früheren Arbeiten auf diesem Forschungsgebiet mit Namen wie *Berzelius*, *Werner* und *Pauling* verbunden. Derartige Cluster (man nennt sie üblicherweise Isopoly- und Heteropolyanionen) enthalten häufig hochsymmetrische, oft angenähert kugelförmige Anordnungen von MO_x -Einheiten (z. B. $M = \text{V}, \text{Mo}, \text{W}$), und ihre Strukturen basieren häufig auf Archimedischen und Platonischen Körpern. Letztere sind von beträchtlichem topologischem Interesse. Noch wissen wir nicht, worin eigentlich die Triebkraft zur Bildung solcher polynuclearer Cluster besteht. Polyoxoanionen sind wichtige Modelle zum Verständnis der biologischen und katalytischen Wirkung von Metall-Chalcogenid-Clustern, da die Metall-Metall-Wechselwirkungen von sehr gering (oder nicht vorhanden) bis stark (Metall-Metall-Bindungen) reichen können. Grundsätzlich lassen sich diese Wechselwirkungen durch die Wahl des Metalls (3d, 4d, 5d), durch Veränderung der Elektronenpopulation (Grad der Reduktion) und den Umfang der Protonierung beeinflussen. Gemischtvalente Vanadate können beispielsweise nacheinander mehrere Elektronen ohne Spinpaarung aufnehmen, d. h. die magnetischen Eigenschaften dieser Komplexe lassen sich schrittweise über einen weiten Bereich variieren. Viele Vanadate wirken als Cryptanden oder Clathrat-Wirte für Neutalmoleküle und Kationen, und, was neu ist, auch für Anionen, wobei meistens ein bemerkenswerter „induzierter Selbstorganisationsprozeß“ abläuft. Anwendung finden Polyoxometallate in der Analytischen und Klinischen Chemie, in der Katalyse (einschließlich Photokatalyse), in der Biochemie (Inhibierung von Elektronentransfer-Prozessen), in der Medizin (antitumorale, antivirale und sogar anti-HIV-Aktivität) und bei der Herstellung von integrierten Schaltungen, alles Gebiete von aktuellem Interesse. Metall-Sauerstoff-Cluster treten auch in der Geosphäre – die gemischtvalenten Vanadate ermöglichen ein Verständnis der überaus vielfältigen Geochemie dieses Metalls – und möglicherweise auch in der Biosphäre auf. Zwischen der Chemie der Polyoxoanionen und der Thioanionen derselben Elemente bestehen wichtige Unterschiede, die für die heterogene Katalyse, die Bioanorganische Chemie und die Veterinärmedizin von Bedeutung sind.

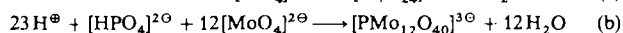
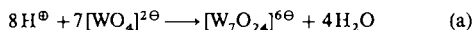
Ubi materia, ibi geometria.

*Mundus participat quantitate, et mens hominis (...) nihil rectius intelligit, quam ipsas quantitates, quibus percipiendis factus videri potest.^[**]*

Johannes Kepler

1. Einleitung und geschichtlicher Hintergrund

Die Chemie von Molybdän(VI), Wolfram(VI) und Vanadium(V) in wässriger Lösung wird durch die Bildung von Polyoxoanionen dominiert^[1], z. B. entsprechend den Gleichungen (a) und (b).



Dies ist schon lange bekannt. Bereits in der ältesten systematischen Untersuchung der Chemie des Molybdäns be-

schreibt *Berzelius*^[2] bei der Reaktion von Molybdat mit Phosphat oder Arsenat gelbe (Heteropolyanion-), aber auch blaue (gemischtvalente) Produkte, die sich, was wichtige Konsequenzen hat, leicht aus den gelben Substanzen bilden. Das erste Heteropolywolframat wurde 1862 von *Marignac* hergestellt und charakterisiert. In den folgenden 70 Jahren wurden Polyoxometallate intensiv untersucht, wobei jedoch in der Regel der beschreibende Aspekt im Vordergrund stand. Hunderte solcher Verbindungen sind im „Gmelin“ aus den dreißiger Jahren aufgeführt^[3,4]. In seinem berühmten Buch „Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der Anorganischen Chemie“ (1909) unterbreitet *A. Werner* Strukturvorschläge für diese „Iso- und Heteropolysäuren und Heteropolysalze“. Ein Satz daraus lautet: „Wahrscheinlicher ist aber, daß die einzelnen Kerne der mehrkernigen Anionen viel inniger, d. h. nicht nur durch ein, sondern durch mehrere Sauerstoffatome miteinander verbunden sind“ (eine Vorwegnahme des Bauprinzip der Verknüpfung von Polymeren über gemeinsame Kanten und Flächen). Mit einem Gespür für die Wichtigkeit dieser Verbindungsklasse schlug *Pauling* Strukturen vor, die auf der Verknüpfung von MO_6 -Oktaedern über Ecken basierten^[5]. Erst 1933 wurde mit

[*] Prof. M. T. Pope
Department of Chemistry, Georgetown University
Washington, DC 20057 (USA)

Prof. Dr. A. Müller
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 86 40, W-4800 Bielefeld 1

[**] Wo Materie ist, da ist Geometrie.
Die Welt hat an der Quantität teil, und der Geist des Menschen (...) begreift nichts richtiger als die Quantitäten selbst, für die er, um sie zu erfassen, geschaffen zu sein scheint.

Keggin's Arbeit über die Struktur der Heteropolysäure $[\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (durch die Analyse von 32 Reflexen aus einer Pulveraufnahme^[6]) die Bedeutung der „innigeren“ Verknüpfung der Polyeder über Kanten klar. Der weitere Fortschritt verlief langsam. Ein 1971 veröffentlichter Übersichtsartikel^[7] führt nur 25 Röntgenstrukturuntersuchungen auf, die meisten noch von minderer Qualität. Die Weiterentwicklung der Geräte und Computerprogramme für die Röntgenkristallographie ermöglichte ein immer detaillierteres Bild: 1987/88 wurden beispielsweise schon 66 Strukturen veröffentlicht. Während der letzten 20 Jahre konnten auch mit spektroskopischen Methoden (Raman-, ein- und zweidimensionale Metall- sowie ^{17}O -NMR-Spektroskopie^[8-14]), sorgfältigen elektrochemischen Messungen (siehe z. B. ^[15, 16]) und neuen analytischen Verfahren wie FAB(Fast-Atom-Bombardment)-Massenspektrometrie^[17], in rascher Folge wichtige Beziehungen zwischen den Strukturen im Festkörper und denen in Lösung hergestellt werden. Immer noch werden neue Strukturtypen mit oft unerwarteter Reaktivität entdeckt, für die es zum Teil überraschende Anwendungen gibt. Die Zahl der inzwischen bekannten Heteropolymolybdate und -wolframate ist immens, wobei schon mehr als 70 verschiedene Heteroatome mit „Koordinationszahlen“ von 3 bis 12 gefunden wurden; für viele dieser Anionen, z. B. P/Mo-Spezies, sind Dutzende von Zusammensetzungen und Strukturen bekannt.

Hier wollen wir einige der wichtigeren neueren Ergebnisse herausstellen sowie die Richtung und die Probleme der zukünftigen Forschung aufzeigen. Polyoxometallate sind eine Klasse von anorganischen Verbindungen, für die es hinsichtlich der Vielfalt ihrer Molekül- und Elektronenstrukturen, ihrer Reaktivität und Relevanz für die Analytische Chemie, Katalyse, Biologie, Medizin, Geochemie, Materialwissenschaften und Topologie sonst kaum ein Beispiel gibt.

2. Probleme der Nomenklatur

Hier gibt es zwei grundsätzliche Probleme: Die Wahl des Namens für die Verbindungsklasse als solche und eine systematische Nomenklatur für die einzelnen Spezies, die nicht nur die Zusammensetzung, sondern auch die Struktur wiedergibt.

Die Bezeichnungen „Isopoly“ und „Heteropoly“ für Spezies wie die aus den Gleichungen (a) und (b) sind aus wenigstens zwei Gründen unbefriedigend: Zum einen wäre eigentlich „Homo“ das Antonym zu „Hetero“, zum anderen ist die Unterscheidung in diese beiden Gruppen ziemlich willkürlich und kann zu Solözismen wie „gemischte Isopolyanionen“ führen, wenn man Spezies wie $\beta\text{-}[\text{Mo}_6\text{V}_2\text{O}_{26}]^{6-}$ (isostруктурell zum Isopolymolybdat, $\beta\text{-}[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$) beschreiben will, oder etwa, daß $[(\text{H}_2)\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ (chemisch wie strukturell äquivalent zu einem Heteropolyanion wie $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$) als Isopolyanion bezeichnet würde. In jüngerer Zeit sind häufiger die Bezeichnungen „Polyoxoanionen“ oder „Polyoxometallate“ verwendet worden, aber es ist natürlich klar, daß man auf einem so altbekannten Gebiet mit einer umfangreichen frühen Literatur nicht leicht Änderungen der Nomenklatur vornehmen kann. Wir schlagen daher vor, allmählich die Bezeichnung „Metall-Sauerstoff-Cluster“ einzuführen, die für das gesamte Gebiet verwendet werden kann und aus der das Vorliegen von Metallzentren deutlich wird. Der Begriff Cluster wird in der Anorganischen Chemie für Spezies mit schwachen bis starken Metall-Metall-Wechselwirkungen verwendet (vgl. z. B. „Eisen-Schwefel-Cluster“). Das trifft, wie wir noch ausführlich erörtern werden, auch für die vorliegende Stoffklasse zu, weil in Polyoxometallaten der gesamte Bereich von extrem schwachen bis sehr starken Metall-Metall-Wechselwirkungen abgedeckt wird.



Michael T. Pope wurde 1933 in Exeter, England, geboren und studierte Chemie in Oxford. 1954 erhielt er seinen B.A. und 1957 seinen Ph. D. (bei R. J. P. Williams). Die Chemie der Heteropolyanionen lernte er als Postdoktorand während eines Forschungsaufenthalts bei Louis C. W. Baker an der Boston University kennen. Nach einer dreijährigen Tätigkeit bei Laporte Industries in England ging er 1962 als Assistant Professor an die Georgetown University in Washington, DC. Seit 1973 ist er in Georgetown als Full Professor tätig und zur Zeit als Department Chairman. Sein Forschungsinteresse konzentriert sich auf alle Aspekte der Reaktivität, Struktur und Anwendung von Polyoxometallat-Clustern.



Achim Müller, geboren 1938 in Detmold, promovierte 1965 bei O. Glemser und habilitierte sich 1967 an der Universität Göttingen. Seine Arbeitsgebiete umfassen unter anderem die Molekülphysik (Theorie des Masseneinflusses auf Molekülkonstanten), Schwingungsspektroskopie (Matrix-Isolations-Spektroskopie, Bandenkonturanalyse, Resonanz-Raman-Effekt, Metallisotopeneffekte), Bioanorganische Chemie (biologische Stickstoff-Fixierung von freilebenden Mikroorganismen und Modell-Verbindungen) und molekulare Metalloxyd- und -sulfid-Komplexe und -Cluster (Synthese, geochemische Relevanz, Molekül- und Elektronenstruktur, topologische Aspekte sowie ihre Verwendung in der heterogenen Katalyse). 30 Übersichtsartikel aus diesen Bereichen wurden von ihm publiziert. Seit 1977 hat er einen Lehrstuhl für Anorganische Chemie an der Universität Bielefeld inne.

Die Frage der systematischen Nomenklatur ist von der IUPAC behandelt worden^[18] und letztlich auch für die Speicherung von Informationen wichtig. Man muß zunächst ein Bezeichnungssystem für die Metallatome haben und, um für bestimmte Fälle Mehrdeutigkeiten ausschließen zu können, auch eines für die Sauerstoffatome. Die daraus entstehenden systematischen Namen werden im normalen Gebrauch praktisch nie benutzt, da sie sehr lang und unhandlich sind, z. B. 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- $O^{1,4,9}$, $O^{2,5,6}$, $O^{3,7,8}$, $O^{10,11,12}$)tetraakis[tri- μ -oxo-tris(oxomolybdat)](3-) für α -[PMo₁₂O₄₀]³⁻.

3. Strukturen: Vielfalt durch hochsymmetrische „Core Assemblies“

Daß Molybdän(vi) und Wolfram(vi) Polyoxoanion-Bildner par excellence sind, liegt wohl an der günstigen Kombination von Ionenradius und -ladung und der Verfügbarkeit leerer d-Orbitale für Metall-Sauerstoff- π -Bindungen^[1b]. Bei anderen Elementen und Oxidationsstufen sind diese Voraussetzungen in mehr oder weniger starkem Maße ebenfalls gegeben. Vanadium(v)-, Niob(v)- oder Tantal(v)-Polyoxoanionen sind ebenso bekannt, für sechswertiges Tc, Re, Ru, Os, fünfwertiges Cr, Mo, W, Tc, Re und vierwertiges Ti, V, Cr, Mo, W sind sie auch möglich^[1b], in welchem Umfang, wollen wir nur in speziellen Fällen später besprechen. Die relevante Chemie der 3d-Elemente ist, wie wir noch sehen werden, anders, wobei das Vanadium sogar in der ganzen Cluster-Chemie eine Sonderstellung einnimmt. Wichtige Strukturelemente sind VO₅-Einheiten und man kennt eine ganze Reihe von paramagnetischen, vollständig reduzierten (V^{IV}) und gemischtvalenten Spezies, die in Abschnitt 7 besprochen werden.

Wir wollen hier keinen Katalog aller bekannten Polyoxometallate aufstellen, sondern einige der wichtigeren Strukturmerkmale und -prinzipien herausstellen. Hierbei klammern wir die rein „tetraedrischen“ Polyvanadate ([V₂O₇]⁴⁻, *cyclo*-[V₄O₁₂]⁴⁻ usw.) aus, weil sie in ihren Strukturen und im Säure-Base-Verhalten den entsprechenden Phosphaten sehr ähneln. Es sei jedoch am Rande erwähnt, daß solche Oligomere allerdings eine recht bemerkenswerte Rolle bei biochemischen Vorgängen spielen können^[19]. Aus Platzgründen können wir auch nicht auf die Strukturvielfalt von Oxoalkoxo-Molybdat- und Vanadat-Oligomeren^[20, 21] eingehen.

Polyoxometallat-Strukturen basieren auf zwei allgemeinen Prinzipien:

- 1) Jedes Metallatom befindet sich in einem MO₆-Koordinationspolyeder (meist ein Oktaeder oder eine quadratische Pyramide), in denen es aufgrund von M-O- π -Bindungen in Richtung der Polyederspitzen, die die Oberfläche der Struktur bilden, verschoben ist.
- 2) Strukturen von MO₆-Oktaedern mit drei (oder mehr) freien Spitzen werden im allgemeinen nicht beobachtet (Lipscomb^[22]).

Aus dem ersten Prinzip folgt, daß die Metallatome M niemals Inversionszentren besetzen können, obwohl dies natürlich für andere oktaedrisch koordinierte Heteroatome nicht unbedingt gelten muß: vgl. z. B. die isostrukturellen Anionen [W₇O₂₄]⁶⁻^[23] (C_{2v}-Symmetrie mit „zentralem“ W^{VI}) und [MnW₆O₂₄]⁸⁻^[24] (D_{3d}-Symmetrie mit „zentralem“ Mn^{IV}).

Das zweite Prinzip, die Lipscomb-Einschränkung, ist mit dem starken *trans*-Effekt der terminalen M=O-Bindungen begründet worden, der eine leichte Dissoziation von neutralem {MO₃} ermöglichen würde^[25]. Die Stabilität einiger ein-kerniger *fac*-Trioxo-Komplexe, z. B. [MoO₃(tacn)] und [WO₃(tacn)] (tacn = 1,4,7-Triazacyclononan) in wäßriger Lösung^[26] läßt jedoch vermuten, daß diese Einschränkung nicht streng gilt. Tatsächlich sind kürzlich zwei „anti-Lipscomb“-Polyoxomolybdat-Strukturen charakterisiert worden^[27, 28]. Solche Strukturen bleiben aber wahrscheinlich die Ausnahme, da die terminalen Sauerstoffatome der {MoO₃}-Gruppen basischer/nucleophiler^[26] als die der {MoO₂}- und {MoO}-Fragmente sind und sich als reaktive Zentren für weitere Polymerisationen anbieten.

3.1. Quasi-sphärische Strukturen, die durch Verknüpfung von MO₆-Oktaedern entstehen und auf regulären (Platonischen) Körpern basieren

Drei kompakte, hochsymmetrische Cluster („Grundstrukturen“) aus MO₆-Oktaedern sind in den Abbildungen 1–3 gezeigt. Ein wichtiges Aufbauprinzip besteht darin, daß jeder Cluster die Symmetrie seines zentralen Sauerstoff-Polyeders behält: ein Tetraeder (Abb. 1), ein Oktaeder (Abb. 2) und ein Ikosaeder (Abb. 3). Diese Grundstrukturen bilden eine Basis für die Diskussion vieler anderer Polyoxometallat-Strukturen, die man entsprechend als „Derivate“ ansehen kann.

Die {(XO₄)(M₁₂O₃₆)}-Grundstruktur („Keggin“-Struktur, Abb. 1) wird von vielen Polyoxometallaten angenommen. Schema 1 zeigt einige der sich daraus herleitenden Strukturen. Die sehr hohe Bildungstendenz des Keggin-Fragments ist besonders bemerkenswert: Die Selbstorgani-

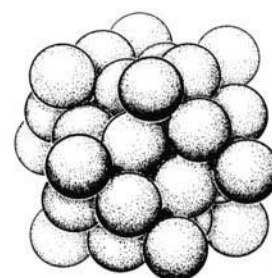
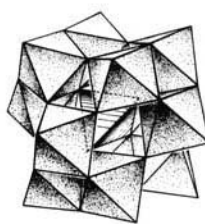
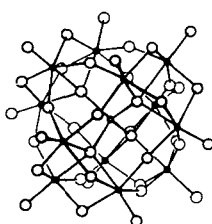


Abb. 1. {XM₁₂O₄₀}-(*T_h*)-Grundstruktur: Das Keggin-Ion in Bindungs-, Polyeder- und raumfüllender Darstellung.

Abb. 2. $\{XM_{12}O_{38}\}\text{-}(O_h)$ -Grundstruktur in Bindungs-, Polyeder- und raumfüllender Darstellung.

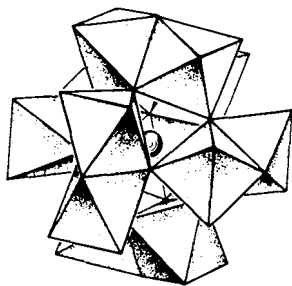
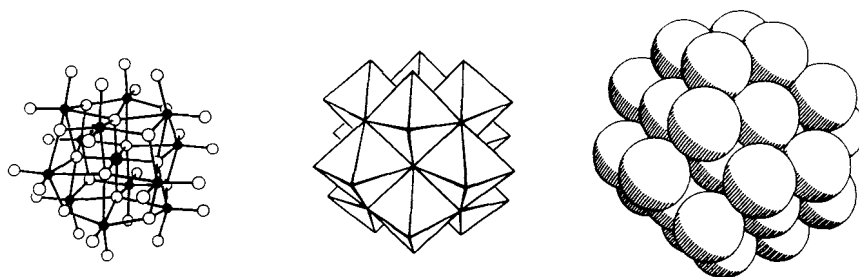
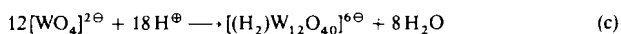


Abb. 3. $\{XM_{12}O_{42}\}\text{-}(I_h)$ -Grundstruktur in Polyederdarstellung.

sation eines Clusters mit T_d -Symmetrie aus zwölf Einheiten mit T_d -Symmetrie tritt aber selbst dann auf, wenn es keinen zentralen tetraedrischen Kern gibt, z. B. entsprechend Gleichung (c).



Warum die $\{(XO_4)(M_{12}O_{32})\}$ -Grundstruktur (Abb. 2) mit O_h -Symmetrie noch nicht bei diskreten Polyoxometallaten beobachtet wurde, ist unklar, die Ursachen sind aber wahrscheinlich elektrostatischer Natur. Allerdings sind, wie Schema 2 zeigt, mehrere Derivate bekannt, z. B. $[AlV_{14}O_{40}]^{9-}$

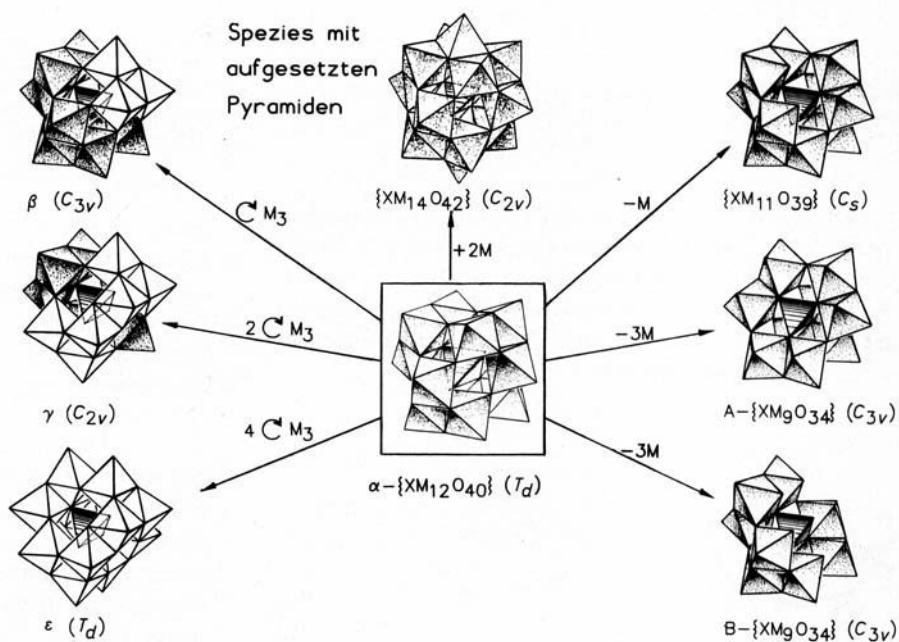
(vgl. auch das relevante Modell in Abschnitt 7) im gemischt-valenten Mineral Sherwoodit. Diese Strukturen (Schema 2) basieren alle auf kantenverknüpften MO_6 -Oktaedern und können als Ausschnitte aus einer kubisch dichtesten Packung von Sauerstoffatomen angesehen werden^[29-31].

Es gibt andere Cluster mit kantenverknüpften MO_6 -Einheiten, die genau genommen keine Teile der Grundstruktur aus Abbildung 2 sind. Ein wichtiges Beispiel ist die $\{M_6O_{19}\}$ -Einheit mit (vollständiger) O_h -Symmetrie (Abb. 4).

Die $\{(XO_{12})(M_{12}O_{30})\}$ -Grundstruktur (Abb. 3) ist nur für wenige Heteropolymolybdate mit vierwertigen Lanthanoid- und Actinoid-Kationen bekannt. Obwohl Polyanionen mit derartigen Strukturen auch als Liganden wirken können (siehe Abschnitt 6), sind Defektvarianten oder solche mit aufgesetzten Einheiten bisher unbekannt.

3.2. Quasi-cyclische Strukturen

Einige Polyoxometallat-Strukturen leiten sich von cyclischen Anordnungen von Polyedern her. Abbildung 5 zeigt ein einfaches Beispiel. Solche Strukturen kann man als neutrale Ringe aus eckenverknüpften, verzerrten MO_4 -Tetraedern auffassen, an die über relativ schwache zusätzliche Bindungen Heteroatom-Tetraeder angefügt sind^[35]. Aus



Schema 1. Die $\{(XO_4)(M_{12}O_{36})\}$ -Grundstruktur (Keggin-Typ) und ihre Beziehung zu einigen bekannten erweiterten, defekten (lakunaren) und isomeren Varianten. Die drei isomeren Strukturen werden durch eine Drehung (C_4) von ein, zwei oder vier M_3 -Gruppen um 60° erhalten.

Isomere

Lakunare Spezies

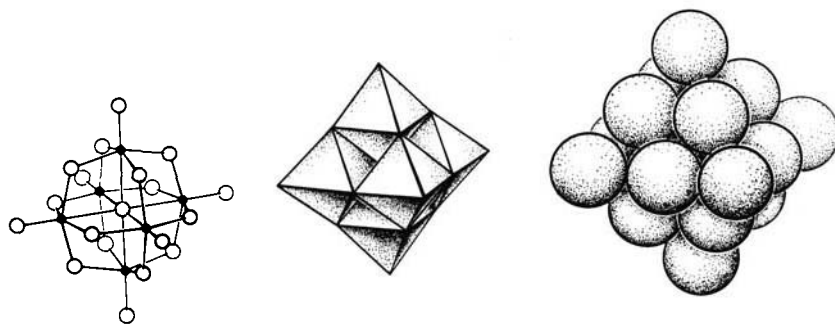
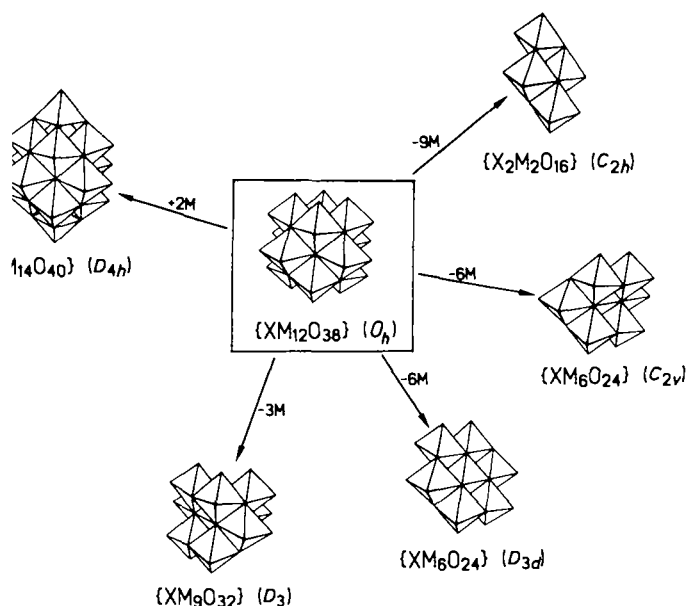


Abb. 4. $\{M_6O_{19}\}$ -Struktur in Bindungs-, Polyeder- und raumfüllender Darstellung. Diese Struktur ist für $M = Mo, W, Nb$ und Ta bekannt und seit kurzem auch für V in Form von Derivaten mit zwei und vier aufgesetzten Pyramiden [32–34].

diesem Blickwinkel wird auch die Reaktivität und das fluktuierende Verhalten dieser Anionen in Lösung verständlich [36, 37].

Ein komplexeres Beispiel für diesen Strukturtyp ist das sehr große Isopolymolybdat-Anion $[Mo_{36}O_{112}(H_2O)_{16}]^{8-}$ [38]. Es besteht aus zwei identischen Mo_{17} -Hälften, die durch zwei MoO_6 -Oktaeder verbunden sind. Jede Hälfte wiederum kann als $\{Mo_7O_{24}\}$ -Einheit (mit C_{2v} -Symmetrie, Schema 2),



Schema 2. Die $\{X(M_6O_{32})\}$ -Grundstruktur und ihre Beziehung zu einigen erweiterten (Sherwoodit) und defekten (lakunaren) Varianten.

die von einem Ring aus zehn eckenverknüpften, verzerrten MoO_4 -Tetraedern umgeben ist, betrachtet werden, wobei relativ schwache Bindungen zu den Sauerstoffatomen der eingeschlossenen $\{Mo_7O_{24}\}$ -Einheit und zu Wassermolekülen der Hydrathülle die sechsfache Koordination der außenliegenden Molybdänatome vervollständigen.

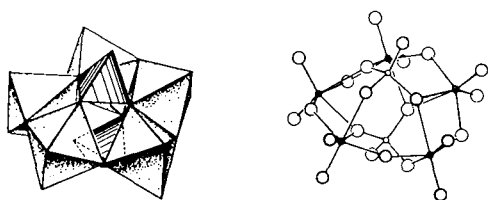


Abb. 5. Struktur von $[(PO_4)_2Mo_7O_{13}]^{6-}$ in Polyeder- und Bindungsdarstellung.

4. Bildungsreaktionen und Verhalten in Lösung

Es ist zweckmäßig, die Bildungsreaktionen und die Eigenschaften der Ionen in Lösung im Zusammenhang zu besprechen. Die Mehrzahl der bekannten Polyoxometallate wird in wässriger Lösung gebildet und untersucht (für eine neuere Zusammenfassung typischer Synthesen vgl. [39]). Es sind aber auch Synthesen in nichtwässrigen Systemen entwickelt worden [8]. Die Gleichungen (a) und (b) zeigen, daß wässrige Lösungen von Polyoxometallaten als Puffer mit hoher Kapazität wirken können.

Aus Abbildung 6 ergibt sich, daß, abhängig vom pH-Wert, in Lösung viele Spezies im Gleichgewicht nebeneinander vorliegen können, wobei eine kristallin isolierte Verbindung nicht unbedingt auch die Hauptkomponente sein muß. Wie

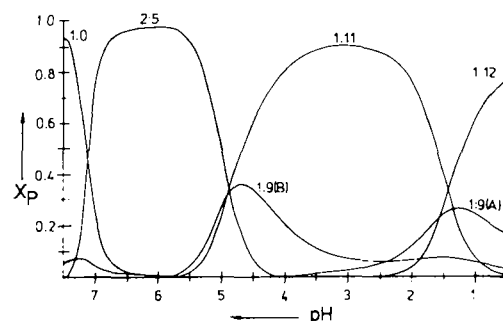


Abb. 6. Verteilungsdiagramm für Spezies, die in frisch bereiteter Lösung aus $[MoO_4]^{2-}$ und $[HPO_4]^{2-}$ im Verhältnis 12:1 bei verschiedenen pH-Werten vorliegen (3.0 M $NaClO_4$ -Medium). Die Kurven sind mit dem P:Mo-Verhältnis in jedem Komplex gekennzeichnet. Unterschiede im Protonierungsgrad der Komplexe sind nicht berücksichtigt [15].

später gezeigt wird, sind viele Polyoxometallate in ihren Elektronenspeicher-Eigenschaften unerreicht. Protonen- und Elektronentransfer-Reaktionen, gekoppelt oder einzeln, liegen vielen, zum Teil noch hypothetischen Anwendungen zugrunde. Eine wesentliche allgemeine Eigenschaft der Polyoxometallate ist ihre Löslichkeit (abhängig von geeigneten Kationen) in Lösungsmitteln sehr unterschiedlicher Polarität, von Dimethylsulfoxid bis Benzol [40]. Die Chemie in nichtwässrigen Solventien erweitert das Spektrum dieser Komplexe um Organometall-Verbindungen [11, 41, 42] sowie Atom- und Gruppenübertragungsreaktionen [43, 44]. Hervorzuheben ist weiterhin ihre hohe thermische Stabilität und die Unempfindlichkeit gegenüber Oxidantien. Wir werden später auf einige der vielfältigen Anwendungen eingehen, eine vollständige Übersicht würde allerdings den Rahmen dieses Artikels sprengen.

5. Elektronenstrukturen: gemischtvalente Spezies, intramolekularer Elektronentransfer, Ringströme und Elektronenspeicher-Eigenschaften

Die Elektronenstruktur „oxidierter“ (d^0) Polymolybdate und Polywolframate kann in erster Näherung auf die der einzelnen MO_6 -Oktaeder zurückgeführt werden, aus denen die Anionen aufgebaut sind. Obwohl die tatsächliche Umgebung der Metallatome in den meisten Fällen eine geringere Symmetrie aufweist, kann man approximativ die MO_6 -Oktaeder in Polyoxometallaten in zwei Klassen einteilen: in Monooxo- (C_{4v}) und *cis*-Dioxo-Typen (C_{2v}), also nach der Zahl der terminalen M-O-Bindungen (Typ I bzw. II)^[45]. Das LUMO in Oktaedern vom Typ I ist daher ein nichtbindendes, hauptsächlich metallzentriertes („ d_{xy} “) Orbital, wenn keine in-plane- π -Bindungen vorliegen. Beim Typ II ist dagegen das LUMO hinsichtlich der terminalen M-O-Bindungen stark antibindend. Aus Oktaedern vom Typ I aufgebaute Polyoxometallate, für die der Keggin-Typ das wichtigste Strukturbeispiel ist, können darum auch leicht zu gemischtvalenten Spezies („Heteropolyblau“- und „-braun“-Verbindungen) reduziert werden, wobei der räumliche Bau der (oxidierten) Ausgangsanionen beibehalten wird. Dies läßt sich auch anhand von Extended-Hückel^[46] und X_α -Rechnungen^[47] verstehen. Wie erwartet, ergeben die Rechnungen auch, daß mit der Aggregation der MO_6 -Oktaeder die Zustandsdichte im LUMO (ein „ d_{xy} -Band“ mit geringer Sauerstoffbeteiligung, das für die Intervalence-Charge-Transfer (IVCT)-Übergänge verantwortlich ist) zu- und der HOMO-LUMO-Abstand abnimmt. Polyoxometallate aus Oktaedern vom Typ II lassen sich nur schwierig und irreversibel zu bisher noch nicht identifizierten Komplexen reduzieren. Die folgende Übersicht erstreckt sich daher nur auf Reduktionen von Typ-I-Spezies.

Die Cyclovoltammogramme von Molybdat- und Wolframat-Keggin-Anionen, und überhaupt von allen Typ-I-Polyoxometallaten, zeigen eine ganze Reihe von reversiblen Ein- oder Zwei-Elektronen-Reduktionen (vgl. Abb. 7), die

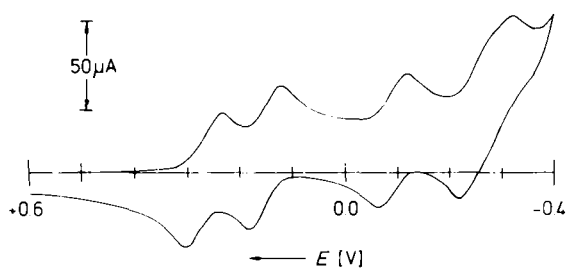


Abb. 7. Cyclovoltammogramm von $\alpha\text{-[PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ in 0.1 M HCl (50% H_2O /EtOH), in dem eine Folge von fünf reversiblen Zwei-Elektronen-Reduktionen zu erkennen ist.

zu den (tief)farbigen, gemischtvalenten Heteropolyblau-Verbindungen führen. Die Elektronenspektren der reduzierten Polyoxometallate weisen d-d-Übergänge mit erhöhter Intensität im Sichtbaren und IVCT-Übergänge im nahen IR-Bereich auf. Abhängig von der Acidität der Lösung und der Ladung des Polyanions wird bei der Reduktion entweder ein einzelnes Elektron oder ein Elektron-Proton-Paar gleichzeitig aufgenommen^[48].

ESR- und ^{17}O -NMR-Spektren der paramagnetischen, einfach reduzierten Anionen zeigen, daß das ungepaarte Elektron bei tiefen Temperaturen schwach gebunden (trapped) ist, aber bei Raumtemperatur rasch den Platz wechselt (intramolekularer Elektronentransfer, gemischtvalentes Verhalten nach Klasse II entsprechend der Klassifizierung nach Robin und Day; siehe Abb. 8)^[49–52]. Zwei- und vierfach

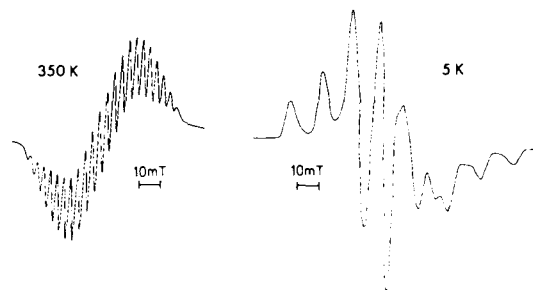
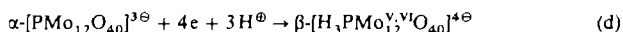


Abb. 8. ESR-Spektren von $\alpha\text{-[P}_2\text{W}_{15}\text{V}_3\text{VO}_{62}]^{10-}$, das eine trigonale, gemischtvalente V_3 -Einheit enthält. Beachte die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit drei äquivalenten V-Kernen ($I = 7/2$, 22 Hyperfein-Linien) bei 350 K, und mit einem einzelnen V-Kern (8 parallele und 8 senkrechte Hyperfein-Linien) bei 5 K [53, 54].

reduzierte Anionen sind ESR-inaktiv, ^{17}O - und ^{183}W -NMR-Spektren zeigen allerdings, daß bei Raumtemperatur die zusätzlichen Elektronen (auf der NMR-Zeitskala) vollständig delokalisiert sind und analog dem π -Elektronensystem im Benzol „Ringströme“ verursachen^[55–58]. Zwei Strukturanalysen von zweifach reduzierten Anionen, $\alpha\text{-[H}_2\text{AsMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ^[28] und $\alpha\text{-[H}_2\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ ^[59], liegen vor; in beiden Fällen sind die Anionen mit T_d -Symmetrie kristallographisch fehlgeordnet, so daß aus den interatomaren Abständen keine Rückschlüsse auf ein mögliches „Valence-trapping“ möglich waren.

Die Reduktion von Keggin-Anionen mit mehr als zwei Elektronen führt zu geringen, chemisch reversiblen Änderungen der Elektronen- und Molekülstruktur. Bei den Molybdaten werden einige der verbrückenden Sauerstoffatome protoniert und damit eine vierfach reduzierte β -Keggin-Struktur stabilisiert [Gl. (d)].



Die Elektronen- und NMR-Spektren dieser Komplexe sowie zwei Röntgenstrukturuntersuchungen lassen darauf schließen, daß zumindest an sechs der Mo-Atome Valenzausgleich erfolgt^[28, 58, 60].

Bei den Wolframatendisproportionieren die protonierten blauen $\text{W}_6^{\text{V}}\text{W}_6^{\text{VI}}$ -Polyanionen dagegen intramolekular zu braunen $\text{W}_3^{\text{IV}}\text{W}_9^{\text{VI}}$ -Spezies. In letzteren wurden terminale Oxoliganden zu Wassermolekülen protoniert, die an W^{IV} -Zentren koordinieren, die benachbarte, kantenverknüpfte Oktaeder in der Keggin-Struktur besetzen^[61–63] (Abb. 9). Die W^{IV} -Zentren sind untereinander wie im Aqua-Kation $[\text{W}_3\text{O}_4(\text{aq})]^{4+}$ durch Metall-Metall-Bindungen verknüpft. Weitere Reduktionen wandeln alle übrigen W^{VI} - in W^{IV} -Zentren um (Untersuchung in Lösung vgl.^[61]). Nach den einfachen Regeln für M_3 -Cluster der elektronenarmen Übergangselemente^[64, 65] kann in formaler Betrachtungsweise jede W_3^{IV} -Triade (mit C_{3v} -Symmetrie) in dem 24fach redu-

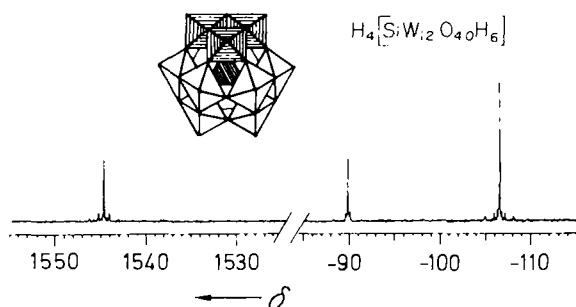
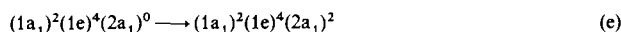


Abb. 9. ^{183}W -NMR-Spektrum von $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\text{H}_6]^{4-}$ mit Resonanzsignalen von W^{IV} ($\delta = +1545$) und W^{VI} ($\delta = -90, -107$). Die Größe der $\text{W}\cdots\text{W}$ -Kopplungskonstanten beweist, daß die W^{IV} -Atome eine kantenverknüpfte Triade (doppelt schraffiert) bilden [63].

zierten Cluster noch zwei zusätzliche Elektronen in ein nichtbindendes a_1 -Orbital aufnehmen [Gl. (e); vgl. [65]], so daß in summa eine erstaunliche 32-Elektronen-Reduktion des Keggin-Anions beobachtet werden kann. Die Keggin-Struktur wird durch Reoxidation völlig wiederhergestellt [61].



6. Polyoxometall-Systeme sind als Liganden einzigartig: Multianionen-Cluster, Cryptate und Clathrate

Polyoxometallate können als Komplexliganden fungieren, die in zweierlei Hinsicht einzigartig sind: in ihrer Topologie und dem Elektronenakzeptor-Vermögen, das durch die leichte Reduzierbarkeit der Metallzentren bedingt ist. Die Akzeptor-Natur der Polyoxometallato-Liganden kann durch grundsätzlich verschiedene physikalische Messungen bewiesen werden, z. B.

- ist die Reduzierbarkeit der „Liganden“ durch zahlreiche elektrochemische Untersuchungen nachgewiesen,
- ergeben sich aus den Elektronenspektren Metall \rightarrow Liganden-Elektronenübergänge bei niedriger Energie (z. B. für Cu^{I} in $[\text{CuW}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$ [66], Ce^{III} in $[\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}]^{9-}$ [67], vergleichbar mit Thiometallato-Komplexen),
- durch die Verringerung des aus ESR-Daten abgeleiteten Fermi-Kontakt-Terms für das ungepaarte Elektron von V^{IV} in $[\text{XM}_{11}\text{VO}_{40}]^{\text{r-}}$ $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ (hierbei ist die Elektronendelokalisation in den Molybdaten größer [68]),
- durch die Delokalisation der Spindichte der ungepaarten Elektronen von Co^{II} auf die W-Atome in $\alpha\text{-}[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$. Dies ergibt sich aus der isotropen chemischen Verschiebung im ^{183}W -NMR-Spektrum [69].

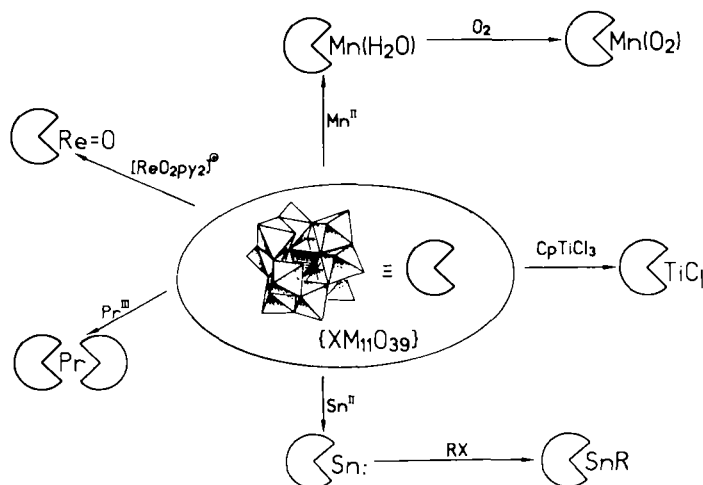
Zwei Strukturtypen können für die Komplexbildung mit Polyoxometallato-Liganden relevant sein:

- 1) Vollständige oder „Plenar“-Strukturen, in denen die Metallkationen über terminale und verbrückende Sauerstoffatome der Oberfläche gebunden werden, und
- 2) Defekt- oder „Lakunar“-Strukturen, bei denen die Kationen in Leerstellen koordiniert sind.

Komplexe des ersten Typs bilden sich bevorzugt, wenn das Polyoxometallat eine hohe Ladung trägt, mehr als ein Sau-

erstoffatom an das externe Kation koordiniert und die Umsetzungen in nichtwässrigen Solventien durchgeführt werden. Beispiele dafür sind die unbeständigen und labilen Komplexe von Mn^{II} und Eu^{III} mit $[(\text{H}_2)\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$, das über ein terminales Sauerstoffatom als einzähniger Ligand wirkt [70], ferner Komplexe wie $[\text{UMo}_{12}\text{O}_{42}\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2]^{4-}$ [71] mit dem Anion aus Abbildung 3, das über drei benachbarte terminale Sauerstoffatome als dreizähniger Ligand wirkt, sowie Komplexe wie $[\text{CpTi}(\text{SiW}_9\text{V}_3\text{O}_{40})]^{4-}$ [72], in denen drei benachbarte, verbrückende Sauerstoffatome eines Keggin-Anions als Donoren zum Titanatom fungieren.

Komplexe mit Defekt-Polyoxometallato-Liganden sind von großer Strukturvielfalt und außerordentlich zahlreich [1b, 73]. Die Lücke, die formal durch Abspaltung eines MO_6 -Oktaeders, z. B. aus einem Keggin-Anion, entsteht (äquivalent zum Verlust von $\text{MO}^{\text{n+}}$), entspricht einer fünfzähligen Koordinationsstelle wie in $[(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})\text{Co}(\text{H}_2\text{O})]^{6-}$ (oktaedrisch koordiniertes Co^{II}) oder einer vierzähligen wie in $[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})\text{Cu}]^{5-}$ (quadratisch-planar koordiniertes Cu^{II}) und $[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2\text{Ce}]^{10-}$ (quadratisch-antiprismatisch koordiniertes Ce^{IV}). Einige Reaktionen von Defekt-Polyoxometallato-Liganden sind in Schema 3 zusammengefaßt.



Schema 3. Einige Beispiele für die vielen möglichen Reaktionen der Defekt-Keggin-Anionen [151–156].

Komplexe Anionen wie $[(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})\text{M}]^{\text{n-}}$ sind auch als anorganische Analoga von Metalloporphyrinen eingesetzt worden [43, 74], wobei es zu letzteren einige wichtige Unterschiede und Vorteile gibt:

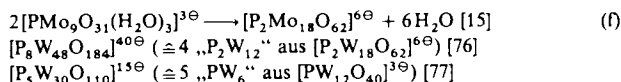
- Der anorganische Polyoxometallato-Ligand ist unempfindlich gegenüber oxidativem Abbau und thermisch stabiler als Porphin oder andere makrocyclische Liganden.
- Die Koordination an Sauerstoff-Donoratomatome führt mit 3d-Kationen zu High-Spin-Komplexen.
- Der Oxometallato-Ligand hat Akzeptoreigenschaften, die von seiner Reduzierbarkeit abhängen, wobei diese entweder durch Austausch der Metallzentren oder durch partielle Reduktion modifiziert werden können.
- Die Elektronenpopulation am Metallzentrum und am Liganden kann in erheblich stärkerem Maße als bei den Metalloporphyrinen variiert werden.

Derivate der Defekt-Polyoxometallate, in denen mehr als ein Metallatom entfernt worden ist, z. B. die XM_9 -Komplexe

in Schema 1 (drei Leerstellen) eröffnen aufgrund ihrer Strukturen, ihrer Reaktivität und potentiellen Anwendungen ein weites Feld für künftige Forschungen.

Der Aufbau Keggin-artiger Anionen ist auch aus Defekt-Strukturen möglich z.B. β -[SiW₉O₃₇{Co(H₂O)}₃]¹⁰⁻ [40] und γ -[PW₁₀O₃₈(VO)₂]⁵⁻ [75]. Diese in löslichen Salzen vorliegenden Anionen sind wohldefinierte Modelle für Oberflächen von Übergangsmetalloxiden.

Alternativ können sich Defekt-Anionen zu größeren Clustern zusammensetzen, entweder direkt, z.B. nach Gleichung (f), oder häufiger über Metall-Ionen als Bindeglieder.



Drei Beispiele von vielen sind in Abbildung 10 gezeigt. In anderen Verbindungen dieses Typs liegen ungewöhnliche Anordnungen benachbarter paramagnetischer Metallzentren, z.B. Fe^{III}Cu^{II} [78], vor.

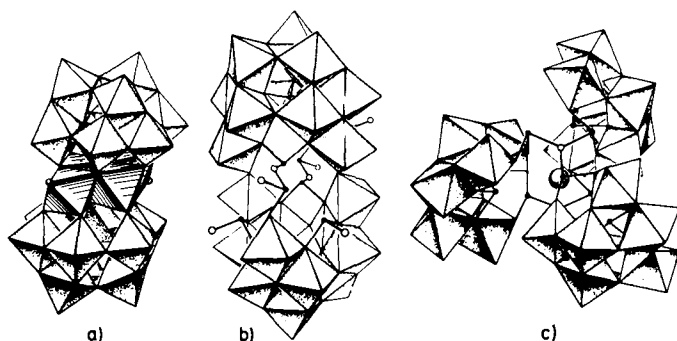


Abb. 10. Strukturen von drei Polyoxometallaten, die aus Keggin-Fragmenten aufgebaut sind: a) [Co₄(H₂O)₂(PW₉O₃₄)₂]¹⁰⁻ [79]; b) [As₁₀Mo₂₄O₉₀]¹⁴⁻ [28]; c) [(Na)(Sb₃O₇)₂(SbW₇O₂₄)₃]⁸⁻ („HPA-23“) [80].

Viele der größeren Multianion-Cluster sind so aufgebaut, daß in ihnen Kationen oder Anionen eingeschlossen werden können. Das zentrale Na⁺-Ion im Wolframatoantimonat aus Abbildung 10 kann leicht gegen andere ein- oder zweiwertige Kationen ausgetauscht werden (vgl. Kronenether-Komplexe) [81]. In einigen anderen Fällen ist das eingeschlossene Ion jedoch fester gebunden und deshalb

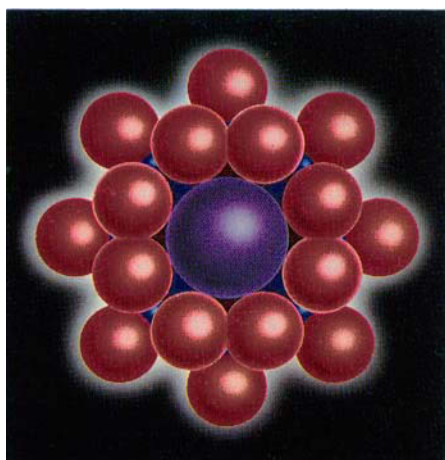
inert, wie Na⁺ in [(Na)H₂W₁₈O₅₆F₆]⁷⁻ [82] und NO₃⁻ in [(NO₃)Cu₃(PW₉O₃₄)₂]¹³⁻ [83]. Man muß hier sorgfältig zwischen Cryptaten und Clathraten unterscheiden. Diese Beispiele sind wahrscheinlich eher als Cryptate anzusehen, da zwischen dem eingeschlossenen Ion und dem Polyanion wohldefinierte, bindende Wechselwirkungen bestehen.

Jüngst wurden aber auch Polyoxometallat-Clathrate [V₁₂O₃₂(CH₃CN)]⁴⁻ [84] und [H₄V₁₈O₄₂(X)]⁹⁻, X = I, Br, Cl [85] (Abb. 11) nachgewiesen. In diesen Polyanionen ist die Wirt-Gast-Wechselwirkung viel geringer. Dies zeigt, wie die Bildung und Reaktivität der Polyoxometallate von Faktoren wie Form, Größe und Ladung (Templat-Wirkung des eingefangenen Anions; vgl. [87] und Abschnitt 7) abhängen kann.

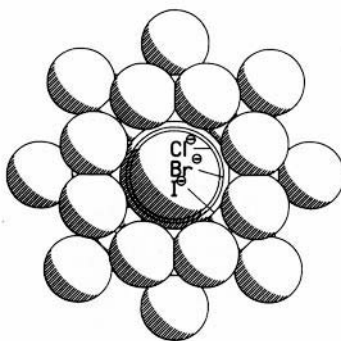
7. Reduzierte Polyoxovanadate: Eine neue Klasse von Metall-Sauerstoff-Clustern

Während nur zwei größere V^V-Isopolyanionen, nämlich [V₁₀O₂₈]⁶⁻ [86] und [V₁₂O₃₂]⁴⁻ [84], bekannt sind, konnten in letzter Zeit mehrere V^{IV}-enthaltende Isopolyanionen isoliert werden (Tabelle 1). Ihre Chemie unterscheidet sich wesentlich von der der Mo- und W-Anionen, da z.B. die Metall-Metall-Wechselwirkungen gering sind (im allgemeinen Gegensatz zu reduzierten Clustern der 4d- und 5d-Metalle, bei denen Spin-Paarung bevorzugt wird [56, 58]). Nahezu jedes V^{IV}/V^V-Verhältnis wird beobachtet, von V-O-Clustern mit lediglich zwei V^{IV}(d¹)-Zentren (ungekoppelte oder sehr schwach gekoppelte Spins) bis hin zu achtzehn V^{IV}(d¹)-Zentren (antiferromagnetisch gekoppelt ohne V-V-Bindungen). In Clustern mit einer geringen Zahl von Spins sind diese so weit wie möglich voneinander entfernt. Das magnetische Moment pro V^{IV}-Zentrum sinkt nahezu kontinuierlich mit wachsender Zahl von Spins, d.h. V^{IV}-Zentren, was zeigt, daß die Spin-Spin-Kopplung aufgrund des notwendigerweise engeren Kontakts zunimmt: So etwas ist neu bei Metallcluster-Verbindungen [87] (Tabelle 1). Die Koordinationsgeometrie an den V-Zentren ist sehr vielfältig (tetraedisch (V^V), quadratisch-pyramidal (V^{IV}, V^V), oktaedrisch (V^{IV}, V^V) und trigonal-bipyramidal (V^V)) und führt zu Strukturen, die für Mo und W nicht bekannt sind.

Hohlkugeln mit Cryptand/Clathrat-Eigenschaften entstehen durch die Verknüpfung von VO₅-Pyramiden. Die kugel-



a)



b)

Abb. 11. Struktur einer Halbkugel von Spezies mit der {V₁₈O₄₂}-Schale bei Blickrichtung entlang der virtuellen S₆-Achse; a) I⁰ (violett), V (blau), O (rot). b) mit Cl⁻, Br⁻, I⁻ [85].

Tabelle 1. Vanadium-Sauerstoff-Cluster, die sich durch die Zahl der V^{IV} -Zentren (d^1) und das Ausmaß der Spin-Spin-Kopplung unterscheiden (die meisten davon enthalten das O_{24} -Rhombenkuboktaeder der Keggin-Struktur) [87].

Anion	Struktur	V^{IV} -Zentren	μ [h]	Lit.
$[V_{14}AsO_{40}]^{7\ominus}$	[a]	2	1.77	[87]
$[V_{12}O_{36}(AsOH)_3(AsO_4)]^{7\ominus}$	[b]	4	1.75	[87]
$[V_{12}As_8O_{40}(HCO_2)]^{3\ominus}$	[c, g]	6	1.75	[87]
$[V_{12}As_8O_{40}(HCO_2)]^{5\ominus}$	[c, g]	8	1.39	[87]
$[V_{12}As_8O_{40}(H_2O)]^{4\ominus}$	[c, g]	8	1.38	[87]
$[V_{15}O_{36}(Cl)]^{6\ominus}$	[d]	8	1.38	[90]
$[V_{18}O_{42}(SO_3)]^{8\ominus}$	[e, g]	12	1.14	[89]
$[V_{14}As_8O_{42}(SO_3)]^{6\ominus}$	[f, g]	14	1.20	[87]
$[V_{15}As_6O_{42}(H_2O)]^{6\ominus}$	[f, g]	15	1.08	[157]
$[V_{18}O_{42}H_4(l)]^{9\ominus}$	[e, g]	18	1.06	[85]

[a] Sherwoodit-Struktur. [b] Drei Viertel der ϵ -Keggin-Struktur („ AsV_{12} “) mit jeweils drei zusätzlichen aufgesetzten VO- und AsOH-Gruppen. [c] Derivat der „vergrößerten-Keggin-Spezies“ („ V_{18} “, Abb. 12), in dem einige der 12 „ursprünglichen“ $V=O$ - durch $As_2O^{4\ominus}$ -Gruppen ersetzt sind und zwei der sechs „zusätzlichen“ $V=O$ -Gruppen fehlen. [d] $\{V_{15}O_{36}\}$ -Schale aus Abbildung 13. [e] In Abbildung 14 dargestellt. [f] Wie [c], aber ohne fehlende $V=O$ -Gruppen. [g] Durch 24 Sauerstoffatome aufgespanntes Rhombenkuboktaeder, wie in der Keggin-Struktur. [h] Magnetisches Moment pro V^{IV} -Zentrum bei Raumtemperatur in Einheiten von μ_B .

förmigen Clusterschalen $\{V_{18}O_{42}\}$ und $\{V_{15}O_{36}\}$ [88–90] können, was beispiellos ist, negativ geladene Ionen, sogar solche mit signifikant unterschiedlichen Radien einschließen (wie in $[H_4V_{18}O_{42}(X)]^{9\ominus}$ ($X = I, Br, Cl$)) [85]. Das Anion wirkt als Templat für die Clusterschale, die damit in weitem Rahmen nach Art einer induzierten Selbstorganisation variiert werden kann. Das Templat kann auch aus der Reaktionslösung entstehen, was z. B. zur Bildung eines Clusters ($\{V_4O_4\}O_4$ -Kubus) in einem Cluster ($V_{30}O_{74}$ -Schale) führen kann (vgl. Synthese der ungewöhnlichen gemischtvalenten Spezies $[V_{34}O_{82}]^{10\ominus}$) [87].

Von einer hypothetischen Keggin-Schale $\{V_{12}O_{36}\}$ mit kubischer Symmetrie ausgehend kann man $V=O$ -Gruppen auf die sechs äquivalenten (100)-Quadratflächen des Rhombenkuboktaeders, der durch die 24 verbrückenden Sauerstoffatome gebildet wird, setzen und die $\{V_{18}O_{42}\}$ -Struktur erzeugen. Einige der „ursprünglichen“ $V=O$ -Gruppen über den anderen zwölf äquivalenten (110)-Quadratflächen können auch durch $As_2O^{4\ominus}$ -Gruppen ersetzt werden [85] (siehe Abb. 12 und Tabelle 1, sowie Abschnitt 8).

In diesem Zusammenhang ist auch interessant, daß die Komplexierung von beispielsweise $VO^{2\oplus}$ mit einem Defekt-Keggin-Anion (Schema 3) prinzipiell analog verläuft. Weiterhin wurde für die Anlagerung von $(RX)_2O^{4\oplus}$ -Gruppen ($X = Si, Ge$) an (oxidierten) Defekt-Keggin-Anionen genau der gleiche Bindungsmodus vorgeschlagen [153], wie er jetzt für $As_2O^{4\oplus}$ -Gruppen und die reduzierten Vanadat-Cluster gefunden wurde.

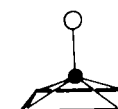
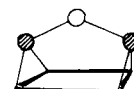
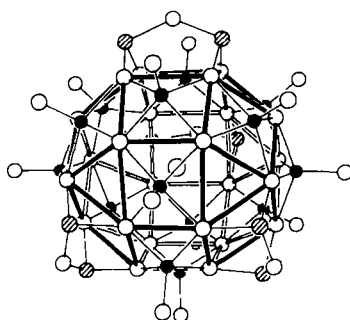
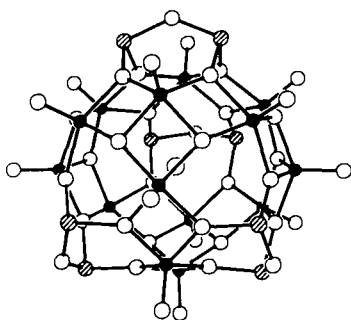


Abb. 12. Struktur von $[V_{18}O_{42}]^{8\ominus}$ und Darstellung zweier Flächen des Rhombenkuboktaeders mit einer aufgesetzten VO- bzw. $As_2O^{4\oplus}$ -Gruppe [87].

Weitere interessante gemischtvalente Spezies mit ungewöhnlicher Struktur sind der ellipsoidförmige Cluster $[V_{19}O_{41}(OH)_9]^{8\ominus}$ [91] (bestehend aus zwölf $V^{IV}O_6$ -Oktaedern, sieben V^{VO}_4 -Tetraedern, einschließlich einer zentralen Gruppe), $[AsV_{14}O_{40}]^{7\ominus}$ [87] (zwölf V^{VO}_6 -Oktaeder und zwei quadratische $V^{IV}O_5$ -Pyramiden, ein Modell für das Mineral Sherwoodit), $[V_{10}O_{26}]^{4\ominus}$ [92] (acht V^{VO}_4 -Tetraeder, zwei quadratische $V^{IV}O_5$ -Pyramiden), $[V_{15}As_6O_{42}(H_2O)]^{6\ominus}$ (mit D_3 -Symmetrie und ein Derivat der V_{18} -Spezies, Tabelle 1) und $[V_{15}O_{36}(CO_3)]^{7\ominus}$ [85] (Abb. 13). Das Anion $[V_{19}O_{41}(OH)_9]^{8\ominus}$

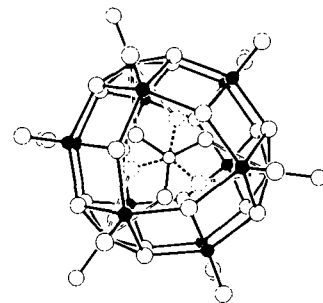


Abb. 13. Struktur von $[V_{15}O_{36}(CO_3)]^{7\ominus}$ [85].

ist ein molekulares Modell für die magnetischen Eigenschaften von VO_2 , da es sechs ziemlich kurze V-V-Vektoren enthält und der Singulett-Zustand bereits bei für den Magnetochemiker hohen Temperaturen stark populiert ist [87].

8. Topologische Betrachtungen

Egli è scritto in lingua matematica, e i caratteri son triangoli, cerchi, ed altre figure geometriche, senza i quali mezzi è impossibile a intenderne umanamente parola (...) [1*]

Galileo Galilei

Die Topologie, im weitesten Sinne ein Zweig der Geometrie, beschreibt die Eigenschaften geometrischer Elemente, die bei umkehrbaren, eindeutigen und stetigen Abbildungen unverändert bleiben [93, 94]. Die augenfälligste Verbindung zur Kristallographie und Chemie besteht darin, daß Kristalle als konvexe Polyeder wachsen und daß in Verbindungen des

[*] [Das größte Buch der Philosophie, das das Universum ist,] ist in der Sprache der Mathematik geschrieben, und die Buchstaben sind Dreiecke, Kreise und andere geometrische Figuren, ohne deren Hilfe es unmöglich ist, als Mensch ein Wort zu verstehen.

Tabelle 2. Polyeder (M_x, O_y), die durch Metall- und Sauerstoffatome der Polyoxometallate gebildet werden.

x	Polyeder	Punkt-Gruppe [a]	y	Polyeder	Punkt-Gruppe [a]	Beispiel	Lit.
6	Oktaeder	O_h	12	Kuboktaeder	O_h	$[Mo_6O_{19}]^{2-}$	[158]
12	Ikosaeder	$I_h (T_h)$	12 [b]	Ikosaeder	I_h	$[Mo_{12}O_{42}(Ce)]^{8-}$	[159, 1 b]
12	abgestumpftes Tetraeder	T_d	12 [b]	Kuboktaeder	$O_h (T_d)$	$[Mo_{12}O_{34}(HOAsO_3)_4]^{4-}$	[160]
12	Kuboktaeder	$O_h (T_d)$	24	Rhombenkuboktaeder	$O_h (T_d)$	$[Mo_{12}O_{36}(PO_4)]^{3-}$ (α -Keggin)	[161]
12	Antikuboktaeder [c]	$D_{3h} (C_{3v})$				$[W_{12}O_{36}(SiO_4)]^{4-}$ (β -Keggin [d])	[162]
12	abgestumpftes Tetraeder	T_d				$[V_{12}O_{40}Mn_3H_3]^{5-}$ [e] (ϵ -Keggin [f])	[163]
12	Kuboktaeder	$O_h (D_{4h})$				Sherwoodit-Kern [g] $[V_{14}O_{40}(Al)]^{9-}$	[164]
			24	Rhombenkuboktaeder	$O_h (T_d)$	$[V_{18}O_{42}(SO_4)]^{8-}$	[89]
			24	„14. Archimedischer Körper“ [h]	D_{4d}	$[H_4V_{18}O_{42}(X)]^{9-}$ (X = Cl, Br, I)	[85]

[a] Tatsächliche Symmetrie aufgrund systematischer Verzerrung in Klammern. [b] Innere Schale aus O-Atomen. [c] Kein Archimedischer Körper; er kann aus dem Kuboktaeder durch eine 60°-Drehung eines Dreiecks gebildet werden. [d] Abgeleitet vom „ α -Keggin-Isomer“ durch eine 60°-Drehung einer $\{M_3O_{13}\}$ -Einheit (siehe Schema 1). [e] Symmetrie durch Mn- und H-Atome zu C_{3v} reduziert. Das Polykation $[Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}(AlO_4)]^{7+}$ ist ein Hydroxo-Cluster mit dieser Struktur [165]. [f] Aus dem α -Keggin-Isomer durch 60°-Drehung aller $\{M_3O_{13}\}$ -Einheiten abgeleitet (siehe Schema 1). [g] Abbildung 2. [h] Kein Archimedischer Körper; er kann aus dem Rhombenkuboktaeder durch eine 45°-Drehung einer Halbkugel abgeleitet werden.

Typs AX_n die X-Atome ein (Koordinations-)Polyeder bilden können. Zusätzlich sind raumerfüllende Anordnungen, bei denen kleine Polyeder als Grundkörper durch Ecken-, Kanten- und Flächenverknüpfungen miteinander verbunden sind, für das hier betrachtete Thema von Bedeutung.

Die wichtigen Polyeder sind größtenteils reguläre (Platonische) Körper, bei denen alle Ecken äquivalent und alle Flächen gleichartig sind, sowie halbreguläre (Archimedische), bei denen nur die erste Bedingung zutrifft^[95]. Die Chemie der Polyoxometallate wird durch diese Art von Polyedern, deren Ecken durch Sauerstoff- und/oder Metallatome festgelegt werden, bestimmt (vgl. Tabelle 2, aber auch Abschnitt 3). Solche „globalen“ Polyeder können durch eine zentrale Basiseinheit geringerer Symmetrie, wie bei den Keggin-artigen Spezies, verzerrt sein.

Die Tendenz der Sauerstoffatome, raumfüllende Anordnungen (eventuell sogar dichteste Packungen) von Polyeder-Domänen zu bilden, sowie die der Metallzentren, Polyeder mit minimaler Coulomb-Abstoßung zu erzeugen, scheint offensichtlich zu sein, wird aber noch nicht richtig verstanden. Zwei Verbindungen mit dem gleichen $\{V_{18}O_{42}\}$ -Fragment

sind ein anschauliches Beispiel: Die 24 O-Atome der Kugelschalen von $[H_4V_{18}O_{42}(X)]^{9-}$ und $[H_4V_{18}O_{42}(VO_4)]^{6-}$ bilden die Ecken von konvexen Polyedern (mit idealisierten Kanten gleicher Länge), und zwar bei der ersten Struktur den ungewöhnlichen sogenannten „14. Archimedischen Körper“^[96] (auch als Pseudo-Rhombenkuboktaeder bezeichnet), bei dem die Ecken zwar nicht äquivalent, aber kongruent sind, d. h. auf gleiche Weise von drei Quadraten und einem Dreieck umgeben^[96]. Dieser kann in das Rhombenkuboktaeder (einer der üblichen 13 Archimedischen Körper) durch eine 45°-Drehung der oberen Halbkugel überführt werden. Das zweite Polyeder (allerdings mit einer durch die zentrale VO_4 -Einheit verursachten tetraedrischen Verzerrung), wird durch die entsprechenden 24 O-Atome des zweiten Polyvanadat-Anions gebildet^[85] (Abb. 14).

Das „Aufsetzen“ von VO - oder $As_2O_4^{2-}$ -Gruppen auf die beiden Arten von Quadratflächen des Rhombenkuboktaeders im Keggin-Anion, ein für ihr Reaktionsverhalten relevanter Aspekt, wurde schon in Abschnitt 7 erwähnt.

9. Anwendungen

Die Anwendungen der Polyoxometallate basieren im wesentlichen auf ihren ungewöhnlichen Eigenschaften wie Größe, Masse, Elektronen- und Protonentransfer- und -speicher-Vermögen, thermische Stabilität, Labilität des „Gitter-Sauerstoffs“, hohe Brønsted-Acidität der entsprechenden Säuren usw. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß Heteropolysäuren durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln abgetrennt und angereichert werden können.

9.1. Analytische und Klinische Chemie

Polyoxometallate werden seit langem für Nachweise, Trennungen und quantitative Bestimmungen benutzt. Dies basiert vor allem auf ihren Eigenschaften wie hohe Masse, elektrochemische Aktivität und Reduzierbarkeit unter Bildung farbiger Verbindungen, der Vielzahl von Elementen, die eingelagert werden können usw. Entsprechend lassen sich ganz unterschiedliche analytische Methoden für mehrere Zwecke nutzen. Allein durch Heteropolymolybdat-Bildung können 26 Elemente bestimmt werden^[97].

Die früheste^[98] und wahrscheinlich immer noch häufigste Anwendung ist die Bestimmung von P und Si, sowohl gravi-

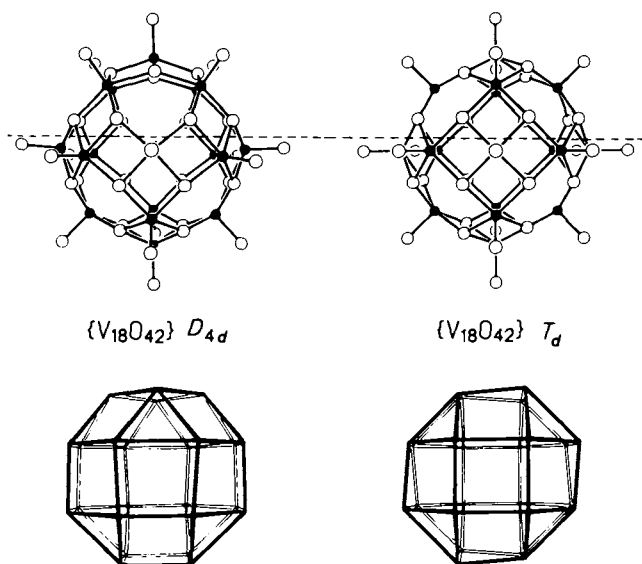


Abb. 14. Strukturvergleich der $\{V_{18}O_{42}\}$ -Schalen von $[H_4V_{18}O_{42}(X)]^{9-}$ und $[H_4V_{18}O_{42}(VO_4)]^{6-}$ (schwarz = V, weiß = O), die durch eine 60°-Drehung einer Halbkugel (durch gestrichelte Linie markiert) ineinander überführt werden können und Darstellung des 14. Archimedischen Körpers [96] bzw. des Rhombenkuboktaeders, die durch die 24 verbrückenden Sauerstoffatome dieser beiden Anionen aufgespannt werden [85].

metrisch als auch durch physikalische Methoden nach Reduktion zu Heteropolyblau-Verbindungen. Neuere Anwendungen sind z. B. die Simultanbestimmung von P, Si, Ge und As durch anodische differentielle Pulsvoltammetrie^[99], die chromatographische Trennung (HPLC)^[100] und die Messung nanomolarer Konzentrationen von Si in Meerwasser^[101].

Viele Pharmazeutika und biologische Proben werden routinemäßig mit Polyoxometallaten untersucht^[102]. Die Fähigkeit der Polyoxometallate, Proteine zu coagulieren und organische Verbindungen wie Alkaloide ausfällen zu können, ist in diesem Zusammenhang von Bedeutung. Ein Überblick über ihre Anwendungen in der Klinischen Chemie und der Analytik von Medikamenten, Pestiziden und anderen biologischen wirksamen Verbindungen wurde kürzlich gegeben^[102]. Einige Beispiele sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die

Tabelle 3. Analyse von biologischem Material unter Verwendung von Heteropolymolybdaten [a].

Probe	Substanz	verwendetes Polyanion	Methode [b]
Vollblut	Si	SiMo ₁₂ – Blau	S
Blutserum	Si	SiMo ₁₂ – Blau	S
Blut, Urin	As	AsMo ₁₂ – Blau	S, N
Biologische Lösungen	Harnsäure	SiMo ₁₂ – Blau	S
	Harnsäure	PMo ₁₂	G
Zellkerne	Histone	PMo ₁₂ – Blau	S
tierische Gewebeproben	Nialamid [c]	PMo ₁₂ in Ethanol	DC
	Kokain	PMo ₁₂ in Ethanol	DC
	Amidopyrin	SiMo ₁₂	G

[a] Entnommen aus [102]. [b] S = Spektrophotometrie; N = Nephelometrie; G = Gravimetrie; DC = Dünnschichtchromatographie. [c] Ein Antidepressivum.

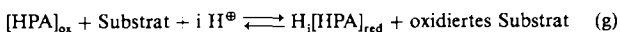
Methoden basieren im wesentlichen auf der Reduktion zu gemischtvalenten Heteropolyblau-Verbindungen (Harnsäure-Bestimmung^[103], Protein-Bestimmung nach Lowry^[104]) oder aber der selektiven Ausfällung (Cholesterin, Trennung von low- und high-density-Lipoproteinen^[105]).

Die lange Zeit als Kontrastmittel bei der Elektronenmikroskopie verwendeten Polywolframate wurden durch die Entwicklung funktionalisierter organischer Derivate dieser Anionen^[106, 107], die ein hochselektives Markieren ermöglichen, verbessert.

9.2. Katalyse und Photokatalyse

Heteropolyanionen werden in großem Umfang sowohl als Oxidations- als auch als Säure-Katalysatoren verwendet. Weiter ist wichtig, daß sie gute Modellsysteme für die Untersuchung grundsätzlicher Fragen in der Katalyse sind.

Die wesentlichen reversiblen Redoxreaktionen bei katalytischen Oxidationen sind in den Gleichungen (g) und (h) zusammengefaßt, wobei [HPA]_{ox} und [HPA]_{red} jeweils die



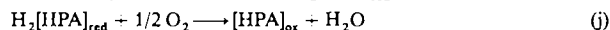
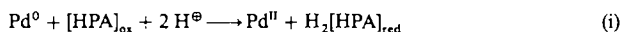
oxidierte bzw. die reduzierte Form eines Heteropolyanions bezeichnen. Solche Katalysatoren können zum Beispiel bei der Herstellung von Carbonsäuren aus den entsprechenden

Aldehyden, aber auch bei der Dehydrierung von Alkoholen, Aldehyden und Carbonsäuren unter Bildung von C=C- und C=O-Bindungen verwendet werden.

Auch über heterogene katalytische Oxidationen mit gut charakterisierten Polyoxometallaten wurde zusammenfassend berichtet^[108–110]. Zu den wichtigeren Prozessen zählen die industrielle Gasphasenoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure (80 000 Tonnen pro Jahr)^[111] und die Methan-Oxidation^[112]. Eine neuere Entwicklung sind difunktionelle Katalysatoren aus Polyoxometallaten, z. B. [(Ph₃P)₂Rh(CO)]₄[SiW₁₂O₄₀], das eine Hydroformylierung von Olefinen mit anschließender Oxidation ermöglicht^[113].

Homogene katalytische Oxidationen^[114] wurden sowohl für die thermische^[115] und photochemische Dehydrierung und H₂-Entwicklung aus Verbindungen des Typs RX, z. B. X = CH₂OH, COOH, als auch für die Spaltung von Wasser^[116–118] und die Sauerstoff-Übertragung auf Alkane^[119] nachgewiesen.

Polymolybdovanadate wurden als Oxidationsmittel beim Wacker-Prozeß (Oxidation von Alkenen, Kupplung von Arenen) eingesetzt und können durch Sauerstoff reoxidiert werden^[120] [Gl. (i) und (j)].



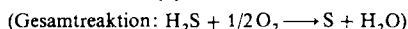
Bei der Verwendung von Heteropolyanionen anstelle des sonst üblichen Oxidationsmittels CuCl₂ wird eine Korrosion durch HCl vermieden. In Tabelle 4 sind einige katalytische Oxidationen zusammengefaßt.

Tabelle 4. Einige Oxidationsreaktionen, die durch Polyoxometallate katalysiert werden [a].

Reaktion	Katalysator [b]	T [°C]	Ausb. [%]
Isobuten → Methacrylnitril	„Mo ₁₀ PBi ₃ Fe ₆ K _{0.06} “	420	74
Buten → Maleinsäureanhydrid	„Mo ₁₂ PBi _{0.36} Mn _{0.52} “	400	63
Butadien → Furan	(NH ₄) ₃ [PMo ₁₂ O ₄₀]	350	21
Crotonaldehyd → Furan	[PMo ₁₂ O ₄₀] ³⁻	350	40
Methacrolein → Methacrylsäure	Mo-P-V-Cu, As, Bi, Cs	280–340	70–80
Isobuttersäure → Methacrylsäure	[PMo ₁₀ V ₂ O ₄₀] ⁵⁻	310	70
Phenol → Brenzcatechin, Hydrochinon	[PW ₁₂ O ₄₀] ³⁻ /H ₂ O ₂	80	82

[a] Entnommen aus [108]. Beispiele meist aus der Patenlliteratur. [b] Formel oder ungefähre Zusammensetzung des Katalysators.

Das V^{IV}/V^V/O-Polyoxometallat-System ist auch von Bedeutung für das Verständnis des „V₂O₅“-Katalysators bei der Oxidation von SO₂ nach dem Kontaktverfahren. Der Katalysator ist eine Schmelze aus V₂O₅ und NaVO₃ und enthält, wie durch ESR-Untersuchungen gezeigt wurde^[121, 122], im aktiven Zustand V^{IV}-Zentren und deshalb mit hoher Wahrscheinlichkeit auch gemischtvalente Polyvanadate. Ähnliche katalytisch aktive Spezies sollten auch beim Stretford-Prozeß zur Entfernung von H₂S aus Kokereigasen^[123] nach Gleichung (k) beteiligt sein.



Die Oberflächen von Polyoxometallaten sind Modelle für Metalloxid-Oberflächen. Die Oxidationsaktivität unter rela-

tiv milden Bedingungen kann mit der Abspaltung eines Sauerstoffatoms der Oberfläche und Delokalisation der „zurückbleibenden“ Elektronen über mehrere Metallatome erklärt werden [schematisch nach Gl. (l)].



Die Säurekatalyse durch Heteropolysäuren läßt sich gut mit den bekannten Werten ihrer Acidität korrelieren. Verbindungen des Typs $H_n[XM_{12}O_{40}]$ mit Keggin-Struktur sind starke mehrbasige Säuren. Im Kristall liegen nicht-lokalisierte Protonen vor, die rasch mit denen der Kristallwassermoleküle der sogenannten Sekundärstruktur und den Protonen, die an den μ_2 -verbrückenden Sauerstoffatomen des Polyanions gebunden sind, austauschen. In wäßriger Lösung sind sie starke Säuren, die meist vollständig dissoziiert sind. Durch Reduktion steigt die Basizität der Anionen, d. h. die Tendenz, protoniert zu werden [siehe z. B. Gl. (i) und (j)]. Obwohl Heteropolysäuren teurer sind als Mineralsäuren wie Schwefel- oder Salzsäure, haben sie den Vorteil, nicht flüchtig, geruchlos und thermisch stabil zu sein. Sie können sowohl in der homogenen als auch in der heterogenen (auf Silicagel- oder Aktivkohle-Trägern, bis zu 300 °C) Säurekatalyse angewendet werden.

Da die verbrückenden Sauerstoffatome auf der Oberfläche der Anionen die sauren Zentren sind, ist die Kenntnis der Elektronenstruktur und -dichte von entscheidender Bedeutung (siehe Abschnitt 5).

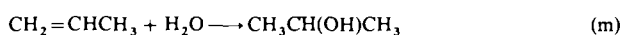
Die zur Zeit wichtigste katalytische Anwendung ist die industrielle Produktion von 2-Propanol, 2-Butanol und *tert*-Butylalkohol durch Flüssigphasen-Hydratisierung der entsprechenden Olefine, z. B. nach Gleichung (m).

Tabelle 5. Säurekatalysierte Reaktionen mit Heteropolyanionen [a].

Reaktion	Katalysator [b]	T [°C]	Aktivitätsverhältnis [c]
Homogen			
Propen → Isopropanol	PMo ₁₂ , PW ₁₂	150	2–4
Phenylacetylen → Acetophenon	PMo ₁₂ , PW ₁₂	60	> 10
Heterogen			
Isopropanol → Propen	PW ₁₂	150	100
2-Methylpropen, Methanol → Methyl- <i>tert</i> -butylether	PMo ₁₂ , PW ₁₂ /SiO ₂	90	300
Methacrylsäure → Propen	PW ₁₂ , SiW ₁₂	240	4

[a] Entnommen aus [108]. [b] $[H_nXM_{12}O_{40}]$ abgekürzt als XM_{12} . [c] Das Verhältnis der katalytischen Aktivität der Heteropolysäuren zu der der Mineralsäuren für homogene beziehungsweise zu SiO_2/Al_2O_3 für heterogene Systeme.

Als Katalysator fungiert „Wolframatophosphorsäure“. Tabelle 5 enthält einen Überblick über die verschiedenen säurekatalysierten Reaktionen.



Die am häufigsten verwendeten Katalysatoren sind wahrscheinlich die für die Hydrosulfurierung (HDS), Entstickung (HDN) und Hydrometallierung (HDM) fossiler Brennstoffe (siehe z. B. [124–126]). Meist enthalten diese Katalysatoren vor der Aktivierung Poly-, wahrscheinlich Hep-tamolybdate auf einem Aluminiumoxid-Träger [125] und in

promovierter (aktivierter) Form ein „Cobalt-Polymolybdat“. Die katalytische Aktivität wurde im Zusammenhang mit dem bei der Imprägnierung des Al_2O_3 -Trägers verwendeten Polymolybdats diskutiert [125].

9.3. Anwendungen als Elektronen- und Protonenleiter

Mehrere Eigenschaften der Polyoxometallate in Lösung werden auch in den kristallinen Salzen und bei den freien Säuren beobachtet, da die großen Anionen nur sehr wenig mit Kationen und Solvensmolekülen wechselwirken. Besonders die Charakteristika des Elektronen- und Protonentransfers werden im Festkörper oft beibehalten. Kristalline Heteropolysäuren (mit Keggin-Anionen) wie $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 21 H_2O$ sind Protonenleiter [127], und auch entsprechende Filme wurden beschrieben [128]. Die gleichen Heteropolysäuren wurden als feste Elektrolyte in Brennstoffzellen eingesetzt [129]. Weiterhin wurde auch über elektrochrome [130] und ionenselektive Elektroden berichtet. Eine auf NH_4^+ -Ionen reagierende Elektrode basiert beispielsweise auf Sensoren aus 12-Molybdophosphat in Polystyrol [131]. Unlösliche Molybdophosphate werden als Kationenaustauschermaterialien [132] schon lange benutzt und sind kommerziell erhältlich. Von besonderem Nutzen sind sie für hoch radioaktive Lösungen, die organische Harze zerstören würden. Polyoxometallate als Elektronenakzeptor-Komponenten in „Charge-Transfer-Salzen“ [133a] und Polywolframate als anorganische Maskierüberzüge bei der Mikrolithographie [133b] sind weitere aktuelle Anwendungen im Bereich der Materialwissenschaften.

9.4. Medizin: Antitumorale, -virale und -retrovirale Aktivität

Viele Polyoxometallate erwiesen sich als biologisch aktiv. Beobachtet wurden die hochselektive Inhibierung von Enzymfunktionen [134–136], antitumorale [137] und antivirale Wirkung in vitro und in vivo, z. B. gegenüber den Erregern der Tollwut [138] und der „Traberkrankheit“ (die Form der „mad cow disease“ bei Schafen [139]), und eine antiretrovirale Wirkung, z. B. gegen HIV-Infektionen (im Zusammenhang mit AIDS) [134]. Das Heteropolywolframat HPA-23 (Abb. 10) wurde für die Behandlung von AIDS-Patienten in Frankreich verwendet. Auf diesem Gebiet wird besonders intensiv geforscht.

Gründe für die biologische Aktivität können die Größe und die Gestalt der Ionen (Blockierung des Plasmamembran-Rezeptors CD4 von T4-Lymphocyten für die Wechselwirkung mit dem gp120-Hüllprotein des HIV-Virus?), die Elektronentransfer- und -speicher-Eigenschaften (Inhibierung des biologischen Elektronentransfers [140]) im Zusammenhang mit der Stabilität bei mikromolaren Konzentrationen und physiologischem pH-Wert sein; dies gilt besonders für große Polywolframate, aber erstaunlicherweise auch für einige Molybdate und Vanadate.

10. Vorkommen in der Geo- und Biosphäre

Die Geochemie des Vanadiums ist besonders vielfältig [141–143]. Drei Oxidationsstufen sind nachweisbar und

zwei (iv, v) sind unter den normalen Bedingungen der Geosphäre stabil. Daraus folgt eine verwirrende Vielfalt interessanter Mineralien, einschließlich vieler gemischtvalenter Spezies, z. B. der ein Heteropolyanion enthaltende Sherwoodit^[142, 143] (siehe Schema 2). Mehrere Mineralien (z. B. Pascoit, Hummerit) enthalten das Isopolydecavanadat-Anion $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ ^[142, 143]. Die oxidierten und gemischtvalenten Mineralien entstanden wahrscheinlich durch Verwitterung des primären, postmagmatischen Erzes Montroseit $(\text{V,Fe})\text{O}(\text{OH})$ ^[142, 143]. Die geochemischen Verhältnisse spiegeln die Vielfalt der gemischtvalenten Vanadium-Sauerstoff-Cluster (Abschnitt 7) wider.

Wie erwartet, treten Molybdän und Wolfram nicht in derartig vielen gemischtvalenten Mineralien auf. Man kennt nur ein vergleichbares blaues, gemischtvalentes Molybdänmineral, den amorphen oxidischen Ilsemanit^[142].

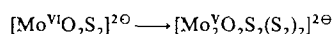
Über die Aggregation von $[\text{MO}_4]^{n-}$ -Anionen (M = V, Mo, W) in der Biosphäre ist nur wenig bekannt, wobei man allerdings die geringe Konzentration unter physiologischen Bedingungen berücksichtigen muß. Die einkernigen Anionen sind sicherlich für die Aufnahme und den Transport der Elemente V, Mo und W wichtig. Molybdän ist ein essentielles Spurenelement für die meisten, wenn nicht alle Organismen. Vanadium und Molybdän spielen ferner bei der biologischen Stickstoff-Fixierung eine zentrale Rolle. Wir können spekulieren, daß das Mo-Speicherprotein^[144] in *Azotobacter vinelandii* ein Apoprotein mit einem Isopolymolybdat-Kern enthält, da so die Abgabe von Molybdän leicht über eine Änderung des pH-Wertes gesteuert werden kann.

11. Thiometallate sind anders

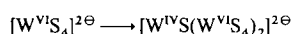
Die hier besprochenen elektronenarmen Übergangselemente bilden Thiometallate des Typs $[\text{MS}_4]^{n-}$ mit d^0 -Konfiguration des Metalls, aber auch polymere Spezies. Ihre Chemie ist in biologischer (z. B. Stickstoff-Fixierung oder den Cu-Mo-Antagonismus bei Weidetieren) und katalytischer Hinsicht (z. B. HDS, siehe Abschnitt 9.2.) von Bedeutung.

Die großen Unterschiede der Eigenschaften der mononuclearen Oxo- und Thiometallate $[\text{MX}_4]^{n-}$ sind hauptsächlich in den folgenden Eigenschaften der Thiometallate begründet^[145–147]:

- Der HOMO-LUMO-Abstand ist sehr gering.
- Sie sind weniger basisch als die Oxoanionen.
- Sie sind als Liganden starke Elektronenacceptoren.
- Sie zeigen intramolekulare Redoxreaktionen (S^{2-} -Oxidation, M-Reduktion) bei Protonierung, z. B. entsprechend



oder beim Erhitzen, z. B. entsprechend



- Sie zeigen eine leichte und irreversible Ausfällung von Metallsulfiden (mit reduzierten Metallzentren) aus wäßriger Lösung.

Entsprechend ergeben sich Unterschiede in der Chemie der polynuclearen Oxo- und Thiometallate, wobei sich letztere durch folgende Eigenschaften auszeichnen:

- Die Koordinationszahlen der Metallzentren sind im allgemeinen kleiner (4, 5), da die S-Atome einen höheren Raumbedarf haben.
- Sie tendieren dazu, kleinere Aggregate zu bilden.
- Niedrigere Oxidationsstufen der Metallatome scheinen als Folge der leichten intramolekularen Redoxprozesse bevorzugt zu sein. (Ausnahmen bilden Nb und Ta, die schwer zu reduzieren sind; vgl. beispielsweise die hexanuclearen Thiometallate^[148]).
- Es bilden sich häufig S_n^{2-} -Liganden (hauptsächlich S_2^{2-}).
- Thiometallato-Komplexe bilden sich fast ausschließlich mit einkernigen Liganden, z. B. $[\text{Ni}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$, obwohl in Polyoxometallaten (z. B. $[\text{NbW}_5\text{O}_{18}\text{S}]^{3-}$ ^[149]) in geringem Umfang Sauerstoff gegen Schwefel ersetzt werden kann.

12. Epilog

Savoir pour Prévoir!
Auguste Comte

Metall-Sauerstoff-Cluster der elektronenarmen Übergangselemente sind topologisch und im Hinblick auf ihre Elektronen-, Protonen- und Sauerstoffspeicher-Eigenschaften bemerkenswert. Über die ersten derartigen Verbindungen wurde zwar bereits vor mehr als 150 Jahren berichtet, dennoch werden immer noch neue Clustertypen entdeckt.

Wesentlich zu einem tieferen Verständnis der Selbstorganisation „sphärischer“ Cluster wird die Erkenntnis beitragen, daß diese auf dichten Packungen von Sauerstoffatomen bei minimalen Metall-Metall-Abstoßungen beruht. Durch schrittweise Reduktion können die Metall-Metall-Wechselwirkungen dieser Cluster von extrem schwach (aber nicht gleich Null^[150]) über schwach (antiferromagnetische Kopplung) bis stark (Metall-Metall-Bindungen) ohne Änderung ihrer Struktur variiert werden, eine einzigartige Eigenschaft, auf deren Nutzbarmachung sich ein Teil der zukünftigen Forschung konzentrieren wird. Dabei sollte nicht vergessen werden, daß sowohl Metall-Sauerstoff- als auch Metall-Schwefel-Cluster eine wichtige Rolle in der Biosphäre und in der Katalyse spielen.

Die Verwendung einiger Cluster als Modelle für Halbleiteroxide vom n-Typ, aber auch für andere industriell genutzte Festkörper sowie die Tatsache, daß manche aktiv an Sauerstofftransfer-Reaktionen, z. B. solchen, die durch Enzyme wie die Mo-haltigen Sauerstoff-Transferasen katalysiert werden, aber auch generell selektiven Oxidationen, beteiligt sind, zeigen weitere Perspektiven auf. Wichtig ist auch die Untersuchung der Funktion von Elektronentransfer-Komponenten z. B. des Photosynthese-Systems, wobei Heteropolyanionen als künstliche Elektronenacceptoren dienen können (vgl. ^[102]).

Prognosen für wichtige medizinische Anwendungen dieser Cluster gibt es nicht; geforscht wird auf diesem Gebiet, z. B. im Zusammenhang mit der HIV-Replikation, noch in sehr vielen Arbeitsgruppen. Auch die Ursachen für die Vielfalt der biologischen Wirkungsweisen von Polyoxometallaten sollten weiter erhellt werden.

[*] Verstehen, um vorherzusagen.

Unser Dank gilt den folgenden Institutionen: der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für einen Forschungspreis, der Georgetown University für ein Freisemester, in welchem dieser Artikel angefertigt wurde, der National Science Foundation, dem von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund und der ARCO Chemical Corporation (Michael T. Pope), der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Westfälisch-Lippischen Universitätsgesellschaft (Achim Müller). Wir sind beide unseren Mitarbeitern, deren Namen in den Literaturzitationen erscheinen, für ihre Hilfsbereitschaft, ihre Begeisterung und ihr Engagement zu herzlichem Dank verpflichtet, aber auch unseren Kollegen für wertvolle Diskussionen. Besonders danken wir Dr. Howard T. Evans, Jr., für die Erlaubnis, viele seiner Strukturabbildungen zu verwenden, weiterhin Herrn Michael Penk für die Anfertigung mehrerer Polyederdiagramme und Herrn Chaoying Rong für die Aufnahme des Cyclovoltammogramms in Abbildung 7.

Eingegangen am 18. Juli 1990 [A 802]
Übersetzt von Dipl.-Chem. Michael Penk, Bielefeld

- [1] a) P. Souchay: *Ions Minéraux Condensés*, Masson, Paris 1969; b) M. T. Pope: *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, New York 1983; c) V. W. Day, W. G. Klemperer, *Science (Washington, DC)* 228 (1985) 533; d) M. T. Pope in G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty (Hrsg.): *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 3, Pergamon, Oxford 1987, S. 1023. Speziellere Übersichtsartikel sind im Text zitiert.
- [2] J. J. Berzelius, *Poggendorffs Ann. Phys. Chem.* 6 (1826) 369, 380.
- [3] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, Verlag Chemie, Berlin; System-Nr. 53 (Molybdän) 1935; System-Nr. 54 (Wolfram) 1933.
- [4] Die Geschichte dieser Verbindungen und die Vorschläge für ihre Strukturen sind ausführlich diskutiert (mehr als 15 Seiten im Kapitel „Über die Komplexnatur und die Besonderheiten der Polysäuren“) in F. Hein: *Chemische Koordinationslehre*, S. Hirzel, Leipzig 1950.
- [5] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* 51 (1929) 2868.
- [6] J. F. Keggin, *Nature (London)* 131 (1933) 908; *Proc. R. Soc. London Ser. A* 144 (1934) 75.
- [7] H. T. Evans, Jr., *Perspect. Struct. Chem.* 4 (1971) 1.
- [8] J. Fuchs, *Z. Naturforsch. B* 28 (1973) 389.
- [9] M. Filowitz, R. K. C. Ho, W. G. Klemperer, W. Shum, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 93.
- [10] R. Acerete, C. F. Hammer, L. C. W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 267.
- [11] P. J. Domaille, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7677.
- [12] C. J. Besecker, W. G. Klemperer, D. J. Maltbie, D. A. Wright, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1027.
- [13] T. L. Jorris, M. Kozik, N. Casan-Pastor, P. J. Domaille, R. G. Finke, W. K. Miller, L. C. W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7402.
- [14] M. A. Leparulo-Loftus, M. T. Pope, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 2112.
- [15] L. Pettersson, I. Andersson, L.-O. Öhman, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4726.
- [16] K. H. Tytko, G. Baethle, J. J. Cruywagen, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 3132.
- [17] K. S. Suslick, J. C. Cook, B. Rapko, M. W. Drooge, R. G. Finke, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 241.
- [18] Siehe Anhang von [1 b] und Y. Jeannin, M. Fournier, *Pure Appl. Chem.* 59 (1987) 1529.
- [19] D. C. Crans, E. M. Willging, S. R. Butler, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 427.
- [20] L. Ma, S. Liu, J. Zubieta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 440.
- [21] Q. Chen, S. Liu, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 4433; *Angew. Chem.* 102 (1990) 100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 70.
- [22] W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 132.
- [23] K. G. Burtseva, T. S. Chernaya, M. I. Sirota, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 243 (1978) 104; *Sov. Phys. Dokl. (Engl. Transl.)* 23 (1978) 784.
- [24] V. S. Sergienko, V. N. Molchanov, M. A. Porai-Koshits, *Koord. Khim.* 5 (1979) 936; *Sov. J. Coord. Chem. (Engl. Transl.)* 5 (1979) 740.
- [25] Siehe [1 b], S. 130.
- [26] P. Schreiber, K. Wiegardt, B. Nuber, J. Weiss, *Polyhedron* 8 (1989) 1675.
- [27] L. Ma, S. Liu, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 175.
- [28] A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, V. Wittneben, J. Döring, *Angew. Chem.* 102 (1990) 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 88. Die {MoO₃}-enthaltende Verbindung ist in Fußnote [5] erwähnt.
- [29] D. L. Kepert, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 1556.
- [30] P. B. Moore, *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* 120 (1974) 205.
- [31] H.-J. Lunk, S. Schönherr, *Z. Chem.* 27 (1987) 157.
- [32] H. K. Chae, W. G. Klemperer, V. W. Day, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 1423.
- [33] Y. Hayashi, Y. Ozawa, K. Isobe, *Chem. Lett.* 1989, 425.
- [34] Q. Chen, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 1456.
- [35] V. W. Day, M. F. Fredrich, W. G. Klemperer, W. Shum, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 952.
- [36] a) S. H. Wasfi, W. Kwak, M. T. Pope, K. M. Barkigia, R. J. Butcher, C. O. Quicksall, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7786; b) P. R. Sethuraman, M. A. Leparulo, M. T. Pope, F. Zonneville, C. Brévard, J. Lemerle, *ibid.* 103 (1981) 7665.
- [37] W. G. Klemperer, C. Schwartz, D. A. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6941.
- [38] B. Krebs, I. Paulat-Bösch, *Acta Crystallogr. Sect. B* 38 (1982) 1710.
- [39] „Early Transition Metal Polyoxoanions“, *Inorg. Synth.* 27 (1990) Kap. 3, S. 71.
- [40] D. B. Katsoulis, M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2737.
- [41] B. Krebs in A. Müller, E. Diemann (Hrsg.): *Transition Metal Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim 1981, S. 91.
- [42] D. J. Edlund, R. J. Saxton, D. K. Lyon, R. G. Finke, *Organometallics* 7 (1988) 1692.
- [43] D. E. Katsoulis, M. T. Pope, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1186.
- [44] K. Piepgrass, M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 753.
- [45] M. T. Pope, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 1973.
- [46] A. Müller, V. Wittneben, unveröffentlicht.
- [47] K. Eguchi, T. Seiyama, N. Yamazoe, S. Katsuki, H. Taketa, *J. Catal.* 111 (1988) 336.
- [48] M. T. Pope in D. B. Brown (Hrsg.): *Mixed-Valence Compounds*, NATO ASI Ser. C, Reidel, Dordrecht 1980, S. 365.
- [49] J. P. Launay, M. Fournier, C. Sanchez, J. Livage, M. T. Pope, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 16 (1980) 257.
- [50] C. Sanchez, J. Livage, J. P. Launay, M. Fournier, Y. Jeannin, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3194.
- [51] M. Kozik, C. F. Hammer, L. C. W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7627.
- [52] K. Piepgrass, J. N. Barrows, M. T. Pope, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 10.
- [53] S. P. Harmalker, M. A. Leparulo, M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 4286.
- [54] H. So, C. W. Lee, D. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* 8 (1987) 384.
- [55] L. P. Kazanskii, M. A. Fedotov, I. V. Potapova, V. I. Spitsyn, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 244 (1979) 372; *Dokl. Chem. (Engl. Transl.)* 244 (1979) 36.
- [56] M. Kozik, C. F. Hammer, L. C. W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2748.
- [57] M. Kozik, N. Casan-Pastor, C. F. Hammer, L. C. W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7697.
- [58] J. N. Barrows, M. T. Pope, *Adv. Chem. Ser.* 226 (1990) 403.
- [59] N. Casan-Pastor, *Ph. D. Thesis*, Georgetown University, Washington, DC 1988; *Diss. Abstr. Int. B* 50 (1989) 1397.
- [60] J. N. Barrows, G. B. Jameson, M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1771.
- [61] J. P. Launay, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 38 (1976) 807.
- [62] Y. Jeannin, J. P. Launay, M. A. Seid Sedjadi, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2933.
- [63] K. Piepgrass, M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1586.
- [64] F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 1217.
- [65] A. Müller, R. Jostes, F. A. Cotton, *Angew. Chem.* 92 (1980) 921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 875.
- [66] D. R. Wexell, M. T. Pope, *Chem. Commun.* 1971, 886.
- [67] L. McKean, M. T. Pope, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 747.
- [68] J. J. Altenau, M. T. Pope, R. A. Prados, H. So, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 417.
- [69] R. Acerete, N. Casan-Pastor, J. Bas-Serra, L. C. W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 6049.
- [70] K. Piepgrass, *Ph. D. Thesis*, Georgetown University, Washington, DC 1989; *Diss. Abstr. Int. B* 50 (1990) 5059.
- [71] M. A. Petrukina, V. M. Ionov, A. E. Prozorovskii, V. N. Molchanov, I. V. Tat'yanina, E. A. Torchenkova, *Koord. Khim.* 14 (1988) 1519; *Sov. J. Coord. Chem. (Engl. Transl.)* 14 (1988) 855.
- [72] R. G. Finke, B. Rapko, P. J. Domaille, *Organometallics* 5 (1986) 175.
- [73] T. J. R. Weakley, *Struct. Bonding (Berlin)* 18 (1974) 131.
- [74] C. L. Hill, R. B. Brown, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 536.
- [75] P. J. Domaille, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2108.
- [76] R. Contant, A. Tézé, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4610.
- [77] M. H. Alizadeh, S. P. Harmalker, Y. Jeannin, J. Martin-Frère, M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2662.
- [78] S. H. Wasfi, A. L. Rheingold, G. F. Kokoszka, A. S. Goldstein, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 2934.
- [79] H. T. Evans, C. M. Tourné, G. F. Tourné, T. J. R. Weakley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 2699.
- [80] J. Fischer, L. Ricard, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3050.
- [81] M. Michelson, G. Hervé, M. Leyrie, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 42 (1980) 1583.
- [82] T. L. Jorris, *Ph. D. Thesis*, Georgetown University, Washington, DC 1987; *Diss. Abstr. Int. B* 49 (1989) 2639; T. L. Jorris, M. Kozik, L. C. W. Baker, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 4584.
- [83] W. H. Knoth, P. J. Domaille, R. L. Harlow, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1577.
- [84] V. W. Day, W. G. Klemperer, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 5959.
- [85] A. Müller, M. Penk, R. Rohlfing, E. Krickemeyer, J. Döring, *Angew. Chem.* 102 (1990) 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 926.

- [86] H. T. Evans, Jr., *Inorg. Chem.* 5 (1966) 967.
- [87] A. Müller et al., unveröffentlicht; A. Müller, J. Döring, M. I. Khan, V. Wittneben, *Angew. Chem.*, im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, im Druck; A. Müller, J. Döring, H. Bögge, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck; A. Müller, R. Rohlfing, H. Bögge, J. Döring, M. Penk, *Angew. Chem.*, im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, im Druck.
- [88] G. K. Johnson, E. O. Schlemper, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3645.
- [89] A. Müller, J. Döring, H. Bögge, E. Krickemeyer, *Chimia* 42 (1988) 300.
- [90] A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, H.-J. Walberg, H. Bögge, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1060; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1045.
- [91] A. Müller, M. Penk, E. Krickemeyer, H. Bögge, H.-J. Walberg, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1787; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1719.
- [92] A. Bino, S. Cohen, C. Heitner-Wirguin, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 429.
- [93] H. von Mangoldt, K. Knopp: *Höhere Mathematik. Bd. 4*, S. Hirzel, Stuttgart 1990.
- [94] V. G. Boltjanskij, V. A. Efremovic: *Anschauliche Kombinatorische Topologie*, Vieweg, Wiesbaden 1986.
- [95] J. Šaškin, A. Šaškin: *Ecken, Flächen, Kanten*, Harri Deutsch, Frankfurt am Main 1989.
- [96] N. W. Johnson, *Can. J. Math.* 18 (1966) 169.
- [97] G. A. Parker: *Analytical Chemistry of Molybdenum*, Springer, New York 1983.
- [98] F. Osmond, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 47 (1887) 745.
- [99] A. G. Fogg, N. K. Bsebsu, B. J. Birch, *Talanta* 28 (1981) 473.
- [100] M. Braungart, H. Rüssel, *Chromatographia* 19 (1984) 185.
- [101] M. A. Brzezinski, D. M. Nelson, *Mar. Chem.* 19 (1986) 139.
- [102] E. N. Semenovskaya, *Zh. Anal. Khim.* 41 (1986) 1925; *J. Anal. Chem. USSR (Engl. Transl.)* 41 (1986) 1339.
- [103] M. L. Matheke, G. Kessler, K. M. Chan, *Clin. Chem.* (Winston-Salem, NC) 33 (1987) 2109.
- [104] G. Legler, C. M. Müller-Platz, M. Mentges-Hetkamp, G. Pflieger, E. Jülich, *Anal. Biochem.* 150 (1985) 278.
- [105] G. R. Warnick, C. Mayfield, J. Benderson, J. S. Chen, J. J. Albers, *Am. J. Clin. Pathol.* 78 (1982) 718.
- [106] J. F. W. Keana, M. D. Ogan, Y. Lü, M. Beer, J. Varkey, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6714.
- [107] J. F. W. Keana, Y. Wu, G. Wu, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 2571.
- [108] M. Misono, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 29 (1987) 269.
- [109] J. B. Moffat, *Chem. Eng. Commun.* 83 (1989) 9.
- [110] M. Misono, T. Okuhara, N. Mizuno, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 44 (1989) 267.
- [111] E. M. Serwicka, J. B. Black, J. B. Goodenough, *J. Catal.* 106 (1987) 23.
- [112] S. Ahmed, J. B. Moffat, *Appl. Catal.* 40 (1988) 101.
- [113] A. R. Siedle, R. A. Newmark, W. B. Gleason, R. P. Skarjune, K. O. Hodgson, A. L. Roe, V. W. Day, *Solid State Ionics* 26 (1988) 109; A. R. Siedle, R. A. Newmark, K. A. Brown-Wensley, R. P. Skarjune, L. C. Haddad, K. O. Hodgson, A. L. Roe, *Organometallics* 7 (1988) 2078.
- [114] I. V. Kozhevnikov, *Usp. Khim.* 56 (1987) 1417; *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* 56 (1987) 811.
- [115] R. Neumann, M. Lissel, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 4607.
- [116] C. L. Hill, D. A. Bouchard, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5148.
- [117] E. Papaconstantinou, *Chem. Soc. Rev.* 18 (1989) 1.
- [118] T. Yamase, *Polyhedron* 5 (1986) 79.
- [119] M. Faraj, C. L. Hill, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1487.
- [120] I. V. Kozhevnikov, K. I. Matveev, *Appl. Catal.* 5 (1983) 135.
- [121] C. N. Kenney, *Catalysis (London)* 3 (1980) 123.
- [122] I. M. Campbell: *Catalysis at Surfaces*, Chapman & Hall, New York 1988.
- [123] A. J. Moyes, J. S. Wilkinson, *The Chemical Engineer* 1974, 84.
- [124] A. Müller, E. Diemann, F.-W. Baumann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 36 (1988) 18; H. Topsøe, B. S. Clausen, N.-Y. Topsøe, P. Zeuthen in D. L. Trimm, S. Akashah, M. Absi-Halabi, A. Bishara (Hrsg.): *Catalysts in Petroleum Refining* 1989, Elsevier, Amsterdam 1990.
- [125] H. Knözinger, *Proc. Int. Congr. Catal.* 9th 5 (1988) 20, zit. Lit.
- [126] T. Butz, C. Vogdt, A. Lerf, H. Knözinger, *J. Catal.* 116 (1989) 31.
- [127] A. Hardwick, P. G. Dickens, R. C. T. Slade, *Solid State Ionics* 13 (1984) 345.
- [128] M. Tatsumisago, T. Minomi, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 484.
- [129] O. Nakamura, *Prog. Batteries Sol. Cells* 4 (1982) 230.
- [130] T. Shimidzu, A. Ohtani, M. Aiba, K. Honda, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 84 (1988) 3941.
- [131] Yu. G. Vlasov, M. S. Miloshova, P. P. Antonov, E. A. Bychkov, A. Ya. Efa, *Elektrokimiya* 19 (1983) 1049.
- [132] J. van R. Smit, *Nature (London)* 181 (1958) 1530.
- [133] a) L. Ouahab, M. Bencharif, D. Grandjean, *C.R. Acad. Sci. Ser.* 2 307 (1988) 749; b) H. Okamoto, T. Iwayanagi, K. Mochiji, H. Umezaki, T. Kudo, *Appl. Phys. Lett.* 49 (1986) 298.
- [134] D. Dormont, B. Spire, F. Barre-Sinoussi, L. Montagnier, J. C. Chermann, *Ann. Inst. Pasteur/Virol.* 136 E (1985) 75.
- [135] E. G. DeMaster, R. A. Mitchell, *Biochem. Arch.* 3 (1987) 301.
- [136] R. H. Glew, M. S. Czuczman, W. F. Diven, R. L. Berens, M. T. Pope, D. E. Katsoulis, *Comp. Biochem. Physiol. B* 72 (1982) 581.
- [137] T. Yamase, H. Fujita, K. Fukushima, *Inorg. Chim. Acta* 151 (1988) 15.
- [138] F. Bussereau, M. Picard, J. Blancou, P. Sureau, *Acta Virol. (Engl. Ed.)* 32 (1988) 33.
- [139] R. H. Kimberlin, C. A. Walker, *Arch. Virol.* 78 (1983) 9.
- [140] G. Chottard, M. Michelon, M. Hervé, G. Hervé, *Biochim. Biophys. Acta* 916 (1987) 402.
- [141] W. E. Petrascheck, W. Pohl: *Lagerstättenlehre*, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart 1982.
- [142] H. J. Rösler: *Lehrbuch der Mineralogie*, Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 2. Aufl. 1981.
- [143] H. T. Evans, Jr., S. Landergren: „Vanadium“ in K. H. Wedepohl (Hrsg.): *Handbook of Geochemistry, Vol. II/2*, Springer, Berlin 1978.
- [144] P. T. Pienkos, W. J. Brill, *J. Bacteriol.* 145 (1981) 743.
- [145] A. Müller, *Polyhedron* 5 (1986) 323; A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge, *Angew. Chem.* 93 (1981) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 934.
- [146] A. Müller, E. Diemann in G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty (Hrsg.): *Comprehensive Coordination Chemistry, Vol. 2*, Pergamon, Oxford 1987, Kap. 16.1.
- [147] Siehe [146], Kap. 16.3.
- [148] J. Sola, Y. Do, J. M. Berg, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7784.
- [149] W. G. Klemperer, C. Schwartz, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4459.
- [150] Daß sich Polyoxometallate überhaupt bilden, ist ein Beweis für Metall-Metall-Wechselwirkungen. Die Beobachtung von kleinen (< 50 Hz) W-NMR-Kopplungskonstanten ist ein zusätzliches Argument.
- [151] D. E. Katsoulis, M. T. Pope, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1989, 1483.
- [152] R. K. C. Ho, W. G. Klemperer, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6772.
- [153] W. H. Knoth, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 759.
- [154] G. S. Chorghade, M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5134.
- [155] R. D. Peacock, T. J. R. Weakley, *J. Chem. Soc. A* 1971, 1836.
- [156] F. Ortéga, M. T. Pope, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3292.
- [157] A. Müller, J. Döring, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1789; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1721.
- [158] O. Nagano, Y. Sasaki, *Acta Crystallogr. Sect. B* 35 (1979) 2387.
- [159] D. D. Dexter, J. V. Silverton, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 3589.
- [160] T. Nishikawa, Y. Sasaki, *Chem. Lett.* 1975, 1185.
- [161] H. D'Amour, R. Allmann, *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* 143 (1976) 1.
- [162] K. Y. Matsumoto, A. Kobayashi, Y. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48 (1975) 3146.
- [163] H. Ichida, K. Nagai, Y. Sasaki, M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 586.
- [164] H. T. Evans, Jr., J. A. Konnert, *Am. Mineral.* 63 (1978) 863.
- [165] G. Johansson, *Ark. Kemi* 20 (1963) 305, 321.