

Einblicke in den alternativen Reaktionsweg der chemischen Katalyse – Mit Molybdat die Ursache herabgesetzter Aktivierungsenergien experimentell erschließen

Matthias Ducci, Marco Oetken, Dennis Lüke

Katalysatoren senken die Aktivierungsenergie vieler relevanter biologischer, technischer und chemischer Prozesse. Wie ihnen das gelingt, lässt sich in einfachen Schulexperimenten visuell veranschaulichen.

Vielen wird der Begriff „Katalysator“ vor allem aus dem Kontext der Automobilbranche bekannt sein, wo ein „Kat.“ für die Reduktion der Schadstoffemission verantwortlich ist. Dabei spielen Katalysatoren in unserem Alltag eine viel zentralere Rolle, als dieses eine Anwendungsbeispiel erahnen lässt. Neben biologischen und physiologischen Aspekten sind Katalysatoren an der Produktion von etwa 90% aller chemieindustriellen Güter beteiligt. Sie gestalten Synthesen effizienter und reduzieren maßgeblich den Energieverbrauch, die Treibhausgasemission und die Kosten der hergestellten Stoffe. Laut DECHEMA haben Katalysatoren in solchen Herstellungsprozessen das Potential, bis 2050 etwa 13 Exajoule an Energie einzusparen. Das entspricht etwa dem jährlichen Energieverbrauch Deutschlands. [1]

Um zu verstehen, wie ein Katalysator zur Einsparung solch immenser Energiemengen beitragen kann, muss zunächst sein Funktionsprinzip erklärt werden. Chemische Reaktionen können endergonisch oder exergonisch sein. Für ihren Ablauf muss demnach entweder Energie aufgewendet werden oder es wird Energie aus der Reaktion frei. Aber auch solchen Reaktionen, aus denen Energie frei wird, muss ein gewisser Energiebetrag zugeführt werden, damit diese tatsächlich ablaufen. Man nennt diesen Energiebetrag die Aktivierungsenergie. Der Katalysator ermöglicht den Ausgangsstoffen der chemischen Reaktion (Edukte) einen alternativen chemischen Reaktionsweg, für den weniger Energie aufgewendet werden muss als für den ursprünglichen Reaktionsweg ohne Katalysator. Der Katalysator, der unverändert aus der chemischen Reaktion hervorgeht, senkt also die Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion, wie sich in einem schulüblichen Energiediagramm veranschaulichen lässt (Abbildung 1).

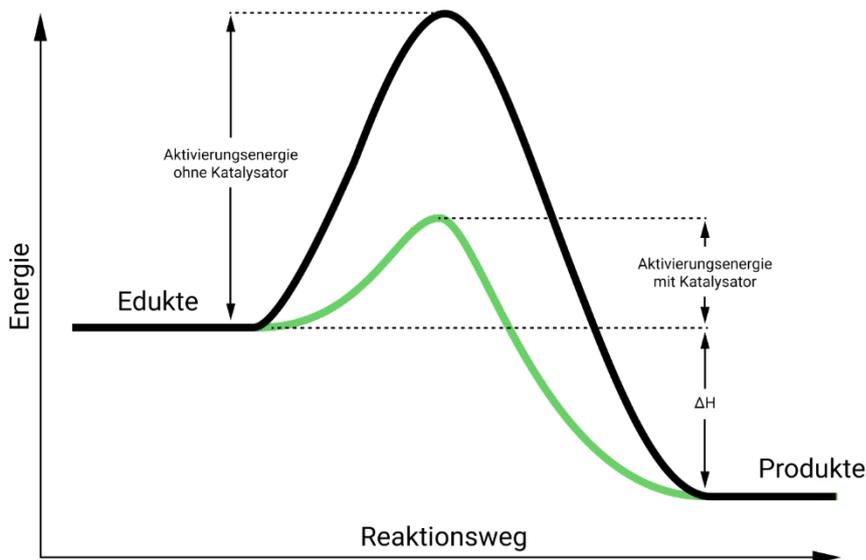
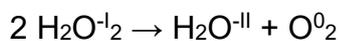


Abbildung 1: Energiediagramm einer exergonischen Reaktion mit Katalysator (grün) und ohne Katalysator (schwarz). ΔH beschreibt die freiwerdende Energie während der Reaktion. Marco Oetken und Dennis Lüke, PH Freiburg.

Der durch den Katalysator eröffnete alternative Reaktionsweg ist die Ursache für die herabgesetzte Aktivierungsenergie katalysierter Reaktionen und der maßgebliche Grund für das immense Potential zur Energieeinsparung. Ein einfaches experimentelles Beispiel zur Visualisierung der Katalyse findet sich im Zerfall von Wasserstoffperoxid zu Wasser und Sauerstoff:



Da der Sauerstoff des Wasserstoffperoxids während dieser Reaktion einerseits zu elementarem Sauerstoff oxidiert wird und andererseits zu Wasser reduziert wird, spricht man bei dieser Reaktion von einer Disproportionierung des Sauerstoffs. Bei Raumtemperatur zerfällt Wasserstoffperoxid nur unmerklich, obwohl es sich hierbei um eine exergonische Reaktion handelt. Der Grund hierfür ist die relativ hohe Aktivierungsenergie dieser Reaktion (76 kJ/mol). Die Aktivierungsenergie muss in einem ersten Reaktionsschritt aufgebracht werden, um die stabile Sauerstoff-Sauerstoffbindung des Wasserstoffperoxids spalten zu können. Wird einer Wasserstoffperoxidlösung jedoch Platin als Katalysator zugegeben, kann das Eintreten einer Gasblasenentwicklung beobachtet werden. Bei diesem Gas handelt es sich um den Sauerstoff, der als Produkt aus der chemischen Reaktion hervorgeht.

Geräte und Chemikalien:

Reagenzglas, Reagenzglasständer, Platindraht, Wasserstoffperoxidlösung (10%) (Kann Brand verstärken, verursacht schwere Augenschäden).

Durchführung:

4ml der Wasserstoffperoxidlösung werden in ein Reagenzglas gegeben. Abschließend wird ein Platindraht in die Lösung getaucht. Eine Schutzbrille ist zu tragen. Laborhandschuhe schützen vor dem Angriff und vor Verfärbungen durch Wasserstoffperoxid.

Beobachtung und Auswertung:

Nach kurzer Zeit werden Sauerstoffblasen sichtbar. Platin katalysiert die Disproportionierung von Wasserstoffperoxid, in dem es die Aktivierungsenergie zur Spaltung der O-O-Bindung zu zwei Hydroxidradikalen senkt. Diese reagieren dann mit weiterem Wasserstoffperoxid zu Sauerstoff und Wasser.



Abbildung 2: Ein Platindraht als Katalysator für den Zerfall von Wasserstoffperoxid. Entstehender Sauerstoff zeigt, dass die Reaktion bei Raumtemperatur abläuft. Marco Oetken und Dennis Lüke, PH Freiburg.

Die Aktivierungsenergie für den Zerfall von Wasserstoffperoxid ist durch den Katalysator so weit herabgesetzt, dass die Reaktion bereits bei Raumtemperatur für uns beobachtbar ablaufen kann. Wird Natriummolybdat als Katalysator für den Zerfall von Wasserstoffperoxid eingesetzt, können aus den experimentellen Beobachtungen sogar Schlüsse auf den Mechanismus des alternativen Reaktionsweges gezogen werden, der dieser Herabsenkung der Aktivierungsenergie zugrunde liegt. Bei der Zugabe von Natriummolybdat (Na_2MoO_4) in eine Wasserstoffperoxidlösung ist neben der Sauerstofffreisetzung das unmittelbare Eintreten einer dunkelroten Färbung der zuvor farblosen Lösung zu beobachten.

Geräte und Chemikalien:

Reagenzglas, Reagenzglasständer, Holzspan, Feuerzeug warmes Wasserbad, Thermometer, Natriummolybdatlösung (10%), Wasserstoffperoxidlösung (10%) (Kann Brand verstärken, verursacht schwere Augenschäden).

Durchführung:

Die beiden Lösungen werden in dem Wasserbad auf 30 bis 35°C vorgewärmt. Anschließend werden 2ml Wasserstoffperoxidlösung in einem Reagenzglas vorgelegt und mit 4ml der Natriummolybdatlösung versetzt. Die Reaktion wird für fünf Minuten beobachtet. Zum Nachweis von Sauerstoff kann die Glimmspanprobe durchgeführt werden. Eine Schutzbrille ist zu tragen. Laborhandschuhe schützen vor dem Angriff und vor Verfärbungen durch Wasserstoffperoxid.

Beobachtung:

Unmittelbar nach Zugabe des Molybdats ist eine dunkelrote Färbung der ursprünglich farblosen Lösung zu erkennen. Unter Sauerstoffexposition färbt sich die rote Lösung nach kurzer Zeit Gelb. Nach etwa fünf Minuten ist die Lösung vollständig entfärbt. Die Sauerstofffreisetzung kommt zum Erliegen.



Abbildung 3: Farbänderungen während des katalytischen Zerfalls von Wasserstoffperoxid durch Molybdat weisen auf temporäre Zwischenverbindungen des katalytischen Reaktionsweges hin. Mit aussetzender Sauerstofffreisetzung ist die Lösung vollständig entfärbt. Marco Oetken und Dennis Lüke, PH Freiburg.

Die beobachtete Farbänderung ist hierbei unmittelbar auf den ersten Reaktionsschritt des katalytischen Zerfalls zurückzuführen. Wasserstoffperoxid und das Molybdatanion bilden eine temporäre Zwischenverbindung niedriger Aktivierungsenergie. Bei dieser

ersten Zwischenverbindung handelt es sich um das rote Tetraperoxomolybdat $\text{Mo}(\text{O}_2)_4^{2-}$.

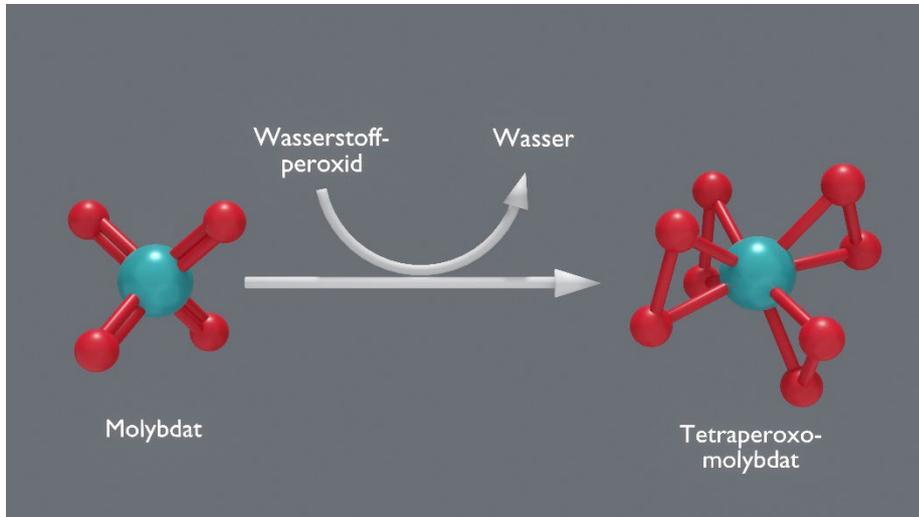
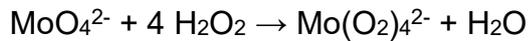


Abbildung 4: Während des ersten Reaktionsschrittes werden die vier Oxogruppen des Molybdats (links) durch Wasserstoffperoxid oxidiert. Es entsteht das rote Tetraperoxomolybdat (rechts). Marco Oetken und Dennis Lücke, PH Freiburg.

Die vier Oxogruppen (O-Gruppen) des Molybdats reagieren hierbei mit dem Wasserstoffperoxid zu Peroxogruppen (O-O-Gruppen) und Wasser. Sowohl die Molybdän-Sauerstoffbindungen als auch die Sauerstoff-Sauerstoffbindungen dieser temporären Zwischenverbindung sind wesentlich instabiler als die chemischen Bindungen im Wasserstoffperoxid, sodass das rote Tetraperoxomolybdat auch bei Raumtemperatur beobachtbar zerfällt [2]. Bei weiterer Betrachtung der Reaktion fällt auf, dass die Lösung zunächst gelb wird und sich schlussendlich langsam bei gleichzeitig aussetzender Sauerstofffreisetzung vollständig entfärbt (Abbildung 3). Dabei deutet die gelbe Farbe darauf hin, dass in diesem katalytischen Reaktionsweg mindestens eine weitere temporäre Zwischenverbindung auftritt. Um diese experimentellen Beobachtungen erklären zu können und gleichzeitig der Frage nachzugehen, wie genau es im katalytischen Reaktionsverlauf zur Sauerstofffreisetzung kommt, wäre die isolierte Betrachtung des roten Tetraperoxomolybdats von großem Vorteil. Tatsächlich erlaubt das Molybdat-Wasserstoffperoxid-System das schnelle und sichere Auskristallisieren des Tetraperoxomolybdats. Dadurch wird eine unmittelbare Betrachtung des katalytischen Reaktionsweges ab der ersten temporären Zwischenverbindung als Feststoff möglich.

Geräte und Chemikalien:

Erlenmeyerkolben, Nutsche, Saugflasche, Vakuumpumpe, Rundfilter, Eis, Natriummolybdatlösung (10%), Wasserstoffperoxidlösung (30%) (Kann Brand verstärken, verursacht schwere Augenschäden, gesundheitsschädlich bei Verschlucken oder Einatmen), Ethanol (Flüssigkeit und Dämpfe leicht entzündlich, verursacht schwere Augenreizungen).

Durchführung:

In 10ml eiskalte Natriummolybdatlösung werden 4ml eiskalte Wasserstoffperoxidlösung gegeben. Eine Rotfärbung ist unmittelbar erkennbar. Die Sauerstoffexposition ist kaum zu beobachten. Der Ansatz wird in 80ml eiskaltes Ethanol gegossen, kurz geschwänkt und anschließend für ein bis zwei Minuten auf Eis gekühlt. Anschließend kann die Lösung mittels Nutsche & Vakuumpumpe abgesaugt werden. Auf dem Filterpapier bleibt ein roter Feststoff zurück. Eine Schutzbrille ist zu tragen. Laborhandschuhe schützen vor dem Angriff und vor Verfärbungen durch Wasserstoffperoxid.

Hinweis: Die erhaltenen Kristalle zerfallen bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden zu Molybdat. Auch hier kann zunächst eine Gelbfärbung beobachtet werden. Im Tiefkühlfach behalten die Kristalle ihre rote Farbe für mehrere Wochen. Der Versuch sollte **nicht mit Kaliummolybdat** durchgeführt werden, da das auskristallisierte Kaliumtetraperoxomolybdat äußerst instabil ist und explosionsartig zerfällt.

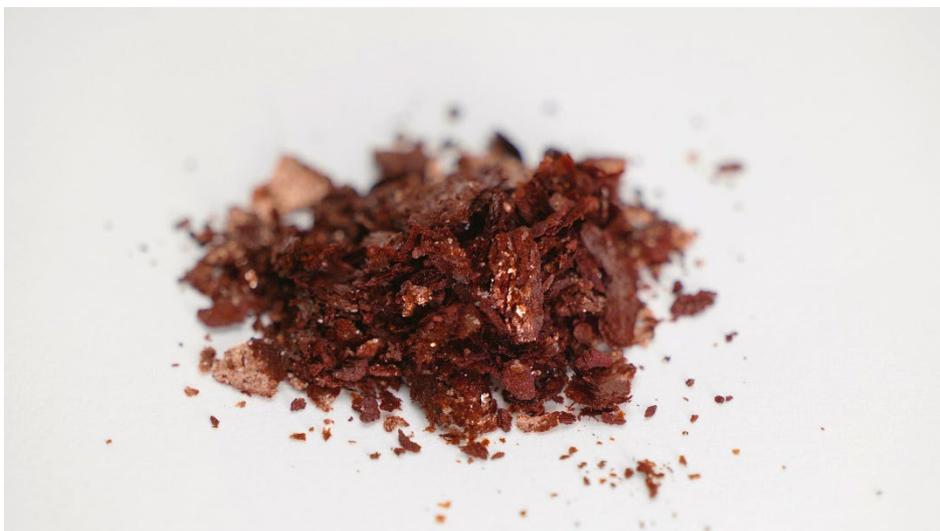


Abbildung 5: Die rote Zwischenverbindung dieser katalytischen Reaktion kann als Natriumsalzhydrat auskristallisiert werden. Marco Oetken und Dennis Lücke, PH Freiburg.

Als Produkt des Auskristallisierens erhält man Kristalle der Summenformel $\text{Na}_2\text{Mo}(\text{O}_2)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ [3]. Dabei stabilisieren die Kristallwassermoleküle die Peroxogruppen des Anions und ermöglichen so eine sichere experimentelle Handhabung. Das feste Natriumtetraperoxomolybdat kann nun direkt durch das kurze Erhitzen in einem Reagenzglas auf sein Zerfallverhalten hin untersucht werden (Abbildung 6).

Geräte und Chemikalien:

Natriumtetraperoxomolybdat-Tetrahydrat (Kann Brand verstärken, verursacht schwere Augenreizungen, gesundheitsschädlich bei Verschlucken oder Einatmen), Reagenzglas, Handgasbrenner, Glimmspan, Stativmaterial.

Durchführung:

Das auskristallisierte Tetraperoxomolybdat wird mittels Vakuumpumpe & Nutsche für fünf bis zehn Minuten trockengesaugt, da sonst bei der Durchführung der Glimmspanprobe Verpuffungen durch Ethanolämpfe drohen. Die trockenen Kristalle werden in ein Reagenzglas gegeben und punktuell mit einem Handgasbrenner erhitzt, bis das Eintreten der Reaktion zu beobachten ist. Neben dem Kondensieren des Kristallwassers an den Glaswänden ist zu beobachten, dass sich die Kristalle zunächst gelb färben. An Stellen des größten Erhitzens ist eine Weißfärbung beobachtbar. Sauerstoff kann mittels Glimmspanprobe nachgewiesen werden. Das Lösen des gelben bis weißen Feststoffes in Wasser und die Zugabe von Wasserstoffperoxidlösung (10%) bewirken eine Rotfärbung bei gleichzeitig einsetzender Sauerstofffreisetzung. Eine Schutzbrille ist zu tragen. Laborhandschuhe schützen vor dem Angriff und vor Verfärbungen durch Wasserstoffperoxid.

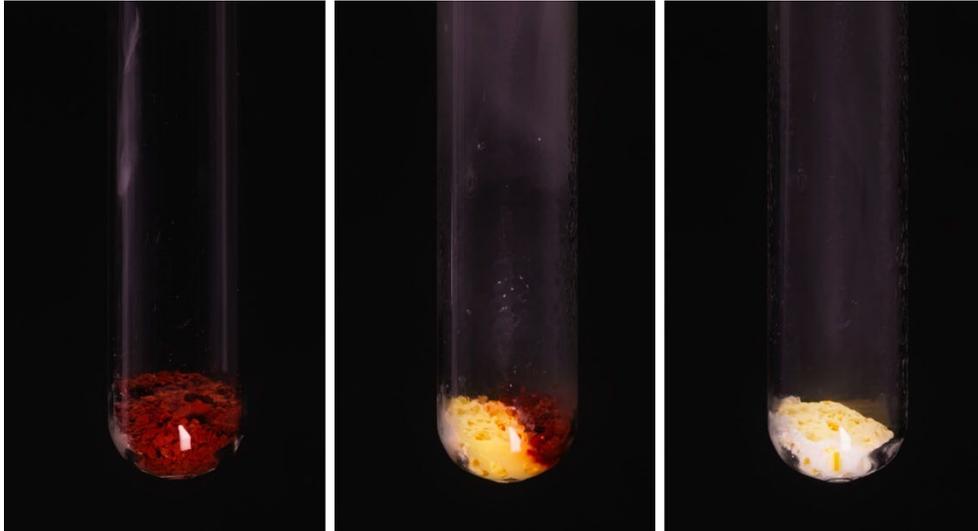


Abbildung 6: Natriumtetraperoxomolybdat (links) zerfällt nach dem punktuellen Erhitzen der unteren linken Reagenzglaswand zu gelben Diperoxomolybdat und Sauerstoff. In besonders stark erhitzten Bereichen ist der Zerfall bis hin zum weißen Molybdat möglich. Marco Oetken und Dennis Lücke, PH Freiburg.

Es zeigt sich, dass das feste Natriumtetraperoxomolybdat analog zu seiner wässrigen Lösung zunächst zu einer weiteren, gelbgefärbten Zwischenverbindung zerfällt, bevor es farblos wird. Außerdem kann hier mit der Glimmspanprobe als Sauerstoffnachweis gezeigt werden, dass der Sauerstoff auf dem katalytischen Reaktionsweg aus dem Zerfall der temporären Zwischenverbindungen freigesetzt werden muss, da Wasserstoffperoxid in diesem Feststoff nicht präsent ist. Tetraperoxomolybdat zerfällt durch eine intramolekulare Disproportionierung seiner Peroxogruppen. Dabei reagieren für jedes freiwerdende Sauerstoffmolekül jeweils zwei dieser Peroxogruppen miteinander [4].

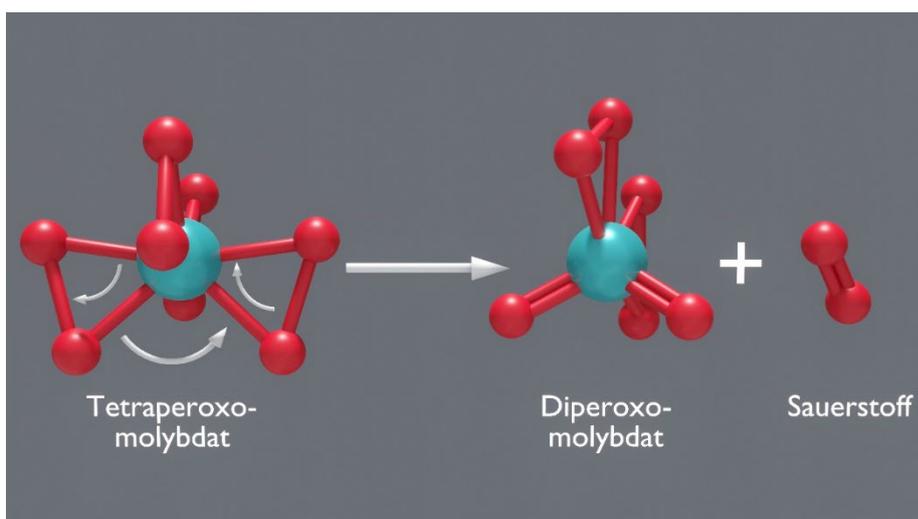


Abbildung 7: Peroxomolybdate zerfallen durch intramolekulare Reaktionen zweier Peroxogruppen unter Sauerstofffreisetzung. Marco Oetken und Dennis Lücke, PH Freiburg.

Als Produkt des ersten Disproportionierungsschrittes entsteht folglich das Diperoxomolybdat-Anion $\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2^{2-}$, das für die gelbe Farbe verantwortlich ist.



Dieses Anion ist ebenfalls als Feststoff isolierbar [5], sodass diese katalytische Reaktion auch ab dem zweiten temporären Zwischenprodukt angehalten und in gleicher Weise auf seinen Zerfall hin untersucht werden.

Geräte und Chemikalien:

Erlenmeyerkolben, Eis, Pipette, Nutsche, Saugflasche, Vakuumpumpe, Rundfilter, Kaliummolybdatlösung (10%), Wasserstoffperoxidlösung (30%) (Kann Brand verstärken, verursacht schwere Augenschäden, gesundheitsschädlich bei Verschlucken oder Einatmen), Salzsäure (1M) (kann gegenüber Metallen korrosiv sein), 2-Propanol (Flüssigkeit und Dämpfe leicht entzündlich, verursacht schwere Augenreizungen, kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen).

Durchführung:

50ml eiskalte Natriummolybdatlösung werden in einem Erlenmeyerkolben vorgelegt und mit soviel Wasserstoffperoxidlösung versetzt, dass eine deutlich dunkelrote Färbung eintritt. Anschließend wird unter gelegentlichem Schwänken Salzsäure hinzugegeben, bis die Lösung einen Farbumschlag auf Orange bis Gelb zeigt. Dem Ansatz werden 15ml kaltes 2-Propanol zugegeben. Nach erneutem Schwänken wird der Ansatz zum Auskristallisieren für zwei bis drei Stunden in einen Kühlschrank gestellt. Anschließend werden die Kristalle mittels Nutsche und Vakuumpumpe abgesaugt und bei Raumtemperatur getrocknet. Eine Schutzbrille ist zu tragen. Laborhandschuhe schützen vor dem Angriff und vor Verfärbungen durch Wasserstoffperoxid.

Beobachtung und Auswertung:

Bei der Zugabe von Säure in die dunkelrote Lösung ist ein Farbumschlag auf Gelb zu beobachten. Grund hierfür sind Gleichgewichtsbeziehungen zwischen den einzelnen Peroxomolybdat-Spezies. Während der Bildung des roten Tetraperoxomolybdat-Anions durchläuft das Molybdat ebenfalls die gelbe Zwischenstufe des Diperoxomolybdat-Anions. Dabei entsteht neben dem Diperoxomolybdat-Anion zu kleinen Teilen auch dessen protonierte Form. Während der weiteren Reaktion hin zum Tetraperoxomolybdat

deprotoniert das Diperoxomolybdat wieder, sodass es sich insgesamt um eine neutrale Reaktion handelt.

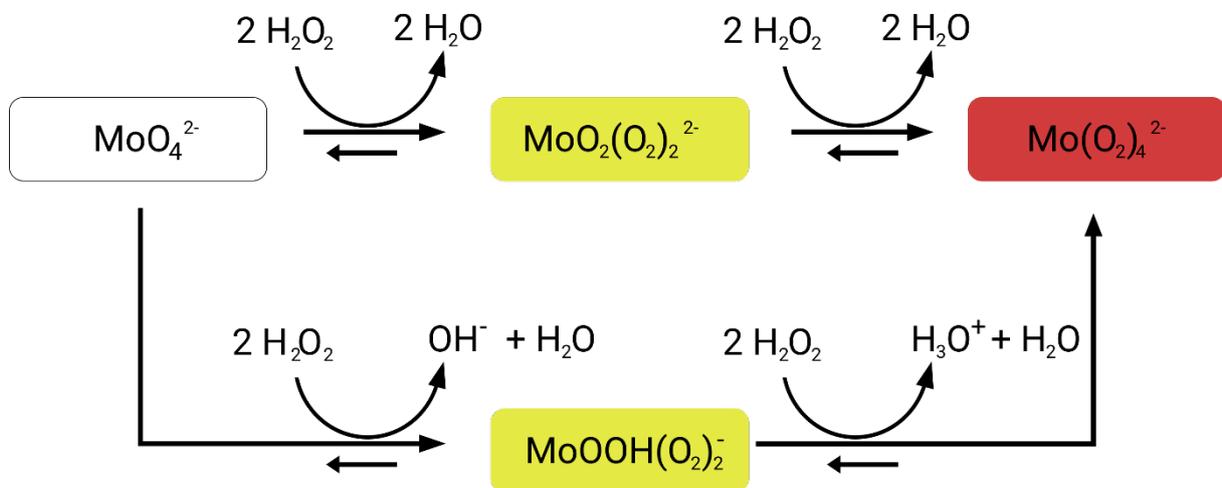


Abbildung 8: Während der Peroxidation des Molybdats entsteht neben dem gelben Diperoxomolybdat auch dessen protonierte Form - Die Diperoxomolybdänsäure. Marco Oetken und Dennis Lüke, PH Freiburg.

Eben dieser letzte Reaktionsschritt lässt sich durch Säurezugabe in seinem Gleichgewicht beeinflussen.

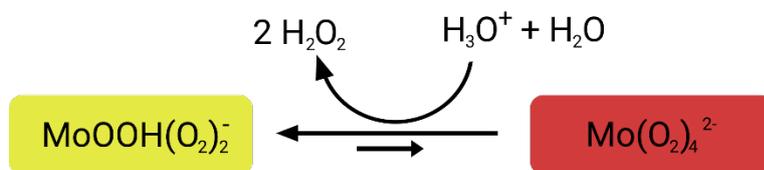


Abbildung 9: Das Ansäuern einer roten Tetraperoxomolybdat-Lösung verschiebt das Gleichgewicht hin zum protonierten Diperoxomolybdat. Marco Oetken und Dennis Lüke, PH Freiburg.

In dieser protonierten Form ist das Diperoxomolybdat durch Zugabe von 2-Propanol als Kaliumsalzhydrat auskristallisierbar [5]. Die erhaltenen nadelförmigen Kristalle der Diperoxomolybdänsäure zerfallen beim Erhitzen analog zu ihrer deprotonierten gelösten Form.

Beim Erhitzen verliert Diperoxomolybdat seine gelbe Farbe (Abbildung 10). Der dabei freigesetzte Sauerstoff kann erneut mit der Glimmspanprobe nachgewiesen werden. Das gelbe Diperoxomolybdat zerfällt nach dem selben Mechanismus wie das rote Tetraperoxomolybdat, auch wenn hierzu stärker erhitzt werden muss. Seine beiden Peroxogruppen reagieren miteinander zu einem Molekül Sauerstoff und zwei Oxogruppen.



Geräte und Chemikalien:

Reagenzglas, Stativmaterial, Gasbrenner, Holzspan, trockenes Kaliumdiperoxomolybdänsäure-Hydrat (Kann Brand verstärken, verursacht schwere Augenschäden, gesundheitsschädlich bei Verschlucken oder Einatmen).

Durchführung:

Drei bis vier Spatel der trockenen gelben Kristalle werden in ein Reagenzglas gegeben und solange mit einem Gasbrenner erhitzt, bis eine Entfärbung der Kristalle zu erkennen ist. Der freigesetzte Sauerstoff kann mittels Glimmspanprobe nachgewiesen werden. Eine Schutzbrille ist zu tragen.

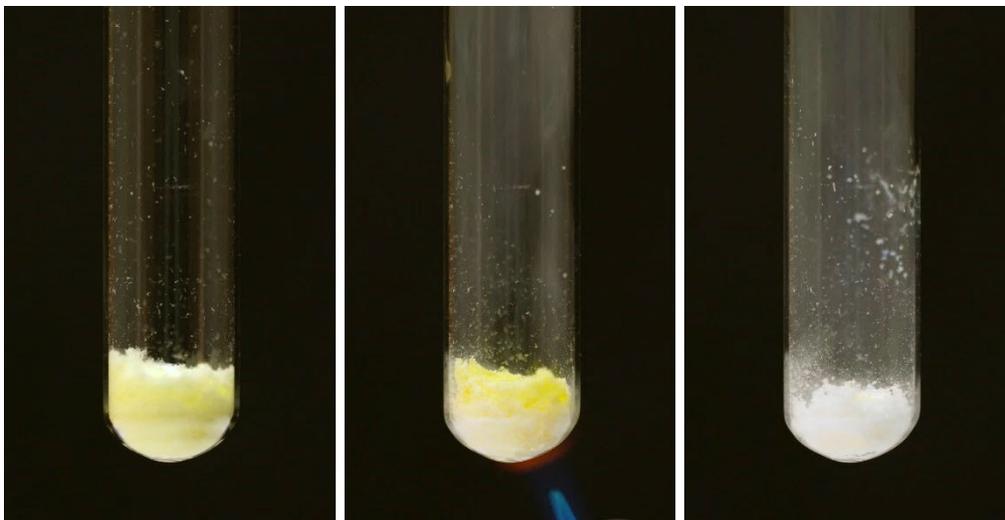


Abbildung 10: Das gelbe Diperoxomolybdat zerfällt unter Sauerstofffreisetzung zum weißen Molybdat. Marco Oetken und Dennis Lüke, PH Freiburg.

Aus den experimentellen Erkenntnissen lässt sich nun der vollständige Reaktionsweg dieser Katalyse rekonstruieren: In einem ersten Reaktionsschritt reagiert der Katalysator Molybdat mit Wasserstoffperoxid zu Wasser und einer roten temporären Zwischenverbindung niedriger Aktivierungsenergie. Diese Zwischenverbindung ist das Tetraperoxomolybdat. In einem zweiten Reaktionsschritt zerfällt das rote Tetraperoxomolybdat durch die Disproportionierung zweier Peroxogruppen zu Sauerstoff und zum gelben Diperoxomolybdat, der zweiten temporären Zwischenverbindung dieses Reaktionsweges. Im letzten Reaktionsschritt zerfällt das gelbe Diperoxomolybdat, ebenfalls durch eine intramolekulare Disproportionierung von zwei Peroxogruppen, zu einem weiteren Molekül Sauerstoff und dem ursprünglichen Katalysator Molybdat (Abbildung 11). Dass der Katalysator hierbei

unverändert aus der Reaktion hervorgeht, lässt sich leicht durch die erneute Zugabe von Wasserstoffperoxid in eine fertig reagierte Lösung zeigen.

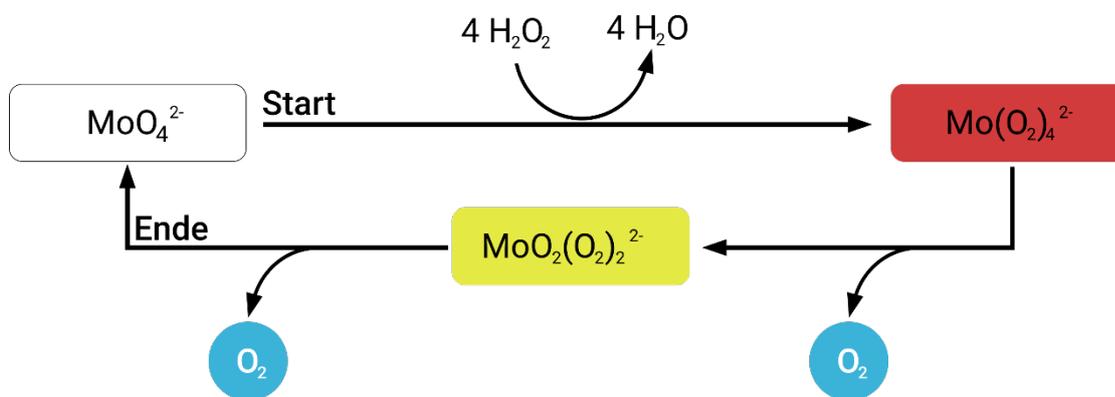


Abbildung 11: Vereinfachtes Reaktionsschema des katalytischen Zerfalls von Wasserstoffperoxid an Molybdat. Nach der Reaktion liegt der Katalysator erneut unverändert vor. Marco Oetken und Dennis Lücke, PH Freiburg.

Außerdem erlauben die Beobachtungen aus den Experimenten zumindest qualitativ Rückschlüsse auf die Aktivierungsenergien der einzelnen Teilreaktionen zu ziehen, woraus sich die Möglichkeit ergibt, das ursprüngliche Energiediagramm um den alternativen Reaktionsweg als Ursache der herabgesetzten Aktivierungsenergie zu ergänzen: Nach der Zugabe von Wasserstoffperoxid ist ein sofortiges Eintreten der Rotfärbung zu erkennen. Für die Bildung des roten Tetraperoxomolybdats kann daher eine sehr geringe Aktivierungsenergie angenommen werden. Diese rote Zwischenverbindung des katalytischen Reaktionsweges zerfällt in kurzer Zeit unter heftiger Sauerstofffreisetzung zum gelben Diperoxomolybdat. Auch in seiner festen Form muss dieser Zwischenverbindung kurz Energie in Form von Wärme zugeführt werden, um den Zerfall zu initialisieren. Für diesen Reaktionsschritt ist daher eine höhere Aktivierungsenergie anzunehmen. Hat die Lösung die gelbe Farbe des Diperoxomolybdats angenommen, dauert es mehrere Minuten, bis es vollständig zu Molybdat und Sauerstoff zerfallen ist. Die Sauerstoffentwicklung scheint ebenfalls weniger heftig zu sein als beim Zerfall der roten Zwischenverbindung. Daher wird diesem Reaktionsschritt die höchste Aktivierungsenergie zugeordnet (Abbildung 12). Diese Entscheidung wird auch dadurch gestützt, dass das feste Diperoxomolybdat zu seiner Entfärbung bedeutend stärker erhitzt werden muss.

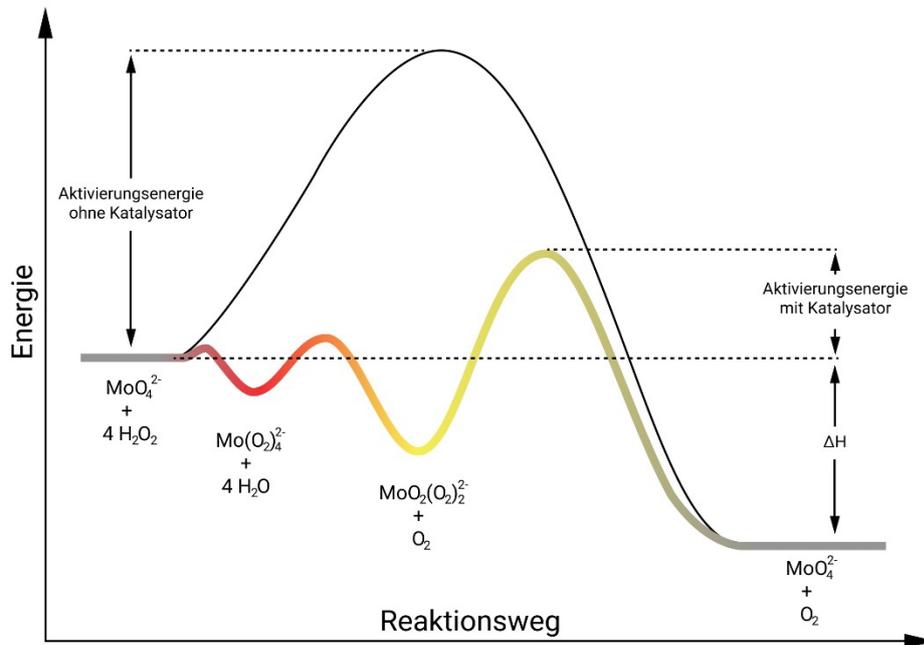


Abbildung 12: Die Erkenntnisse der vorgestellten Versuche erlauben eine vereinfachte, qualitative Ergänzung des Energiediagramms um Reaktionsschritte und Aktivierungsenergien der katalytischen Reaktion. Marco Oetken und Dennis Lüke, PH Freiburg.

Damit ermöglicht Natriummolybdat als Katalysator für die Disproportionierung von Wasserstoffperoxid nicht nur die visuelle Identifikation verschiedener farbiger Zwischenstufen einer exemplarischen Katalyse. Es erlaubt auch ein experimentelles Einfrieren einzelner Reaktionsschritte und deren isolierte Betrachtung. So kann auch im Schulunterricht der durch Katalysatoren eröffnete alternative Reaktionsweg als Ursache herabgesetzter Aktivierungsenergien betrachtet und vermittelt werden.

Quellen

- [1] **Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.** (2013). Technology Roadmap "Energy and GHG Reductions in the Chemical Industry via Catalytic Processes". <https://dechema.de/industrialcatalysis-path-123212,124930,20051805.html> (letzter Zugriff am 29.9.2021).
- [2] **Grzywa, M. et al.:** Crystal structure of potassium tetraperoxomolybdate (VI) $K_2[Mo(O_2)_4]$. Powder Diffr. 20, 2005.
- [3] **Grzywa, M. et al.:** Structural investigation of tetraperoxo complexes of Mo(VI) and W(VI). Journal of Solid State Chemistry 182, 2009.

- [4] **Nardello, V. et al:** 90Mo NMR and kinetic studies of peroxomolybdic intermediates involved in the catalytic disproportionation of hydrogen peroxide by molybdate ions. *Inorg. Chem.* 34, 1995.
- [5] **Grzywa, M. et al.:** Synthesis, characterization and crystal structures of three dinuclear diperoxo complexes of Mo(VI): $K_2\{O[MoO(O_2)_2H_2O]_2\} \cdot 2H_2O$, $(C_6H_8N, NH_4)\{O[MoO(O_2)_2H_2O]_2\}$ and $(C_6H_8N, Na)\{O[MoO(O_2)_2H_2O]_2\}$. *Journal of Molecular Structure* 888, 2008.