

高含量钒的钼钒磷杂多化合物的 合成和性质研究

陈亚光 王思波 赵世良 刘景福 郑汝骊

(东北师范大学化学系 长春)

本工作改进了文献[4]报导的几种原料同时混合、加热煮沸合成的方法采用分步加入原料,控制反应温度、多次重结晶的方法合成了6、7、8个钒原子取代的钼钒磷杂多酸铵;並以铵盐为原料,用离子交换、冷冻分离和真空抽吸相结合的提纯方法制备了未见文献报导的相应的固体杂多酸: $H_5[PMo_5V_7O_{37.5}] \cdot xH_2O$, $H_6[PMo_4V_8O_{37.5}] \cdot xH_2O$ 。通过元素组成分析确定了它们的组成。这些杂多酸在水溶液、非水溶液中的电位滴定表明,杂多阴离子在分解前没有发生自电离、水解等情况,它们在水溶液中是稳定的。酸的碱度分别为5、5、6。通过纸上色谱实验,讨论了杂多酸的分解过程。由热重分析和溶解性实验得到它们的分解温度,本文还讨论了这些化合物的红外、紫外光谱, X光粉末衍射及极谱性质。光谱结果表明,它们可能具有Keggin结构,由导数脉冲极谱得到它们的峰电位。

关键词: 钒 钼钒磷杂多化合物 杂多酸

目前,在杂多酸作为催化剂的研究中,讨论得最多的是钼钒磷杂多化合物: $A_m[P Mo_{12-n}V_nO_{40}]$ ($n=1-11$, A 代表阳离子)。这些化合物作为催化剂已被广泛地用于有机合成工业中。这不仅是由于钼钒磷杂多化合物的催化作用比钼磷、钼硅、钨硅等二元杂多化合物强^[1],而且它们还具有再生速度快、酸性和氧化性可以控制等特点。一些研究指出^[2,3],钼钒磷杂多化合物的催化作用与钒的取代个数有关;对某个特定的反应,钒的取代个数增加,催化反应速度加快。从这个意义上看,高含量钒的钼钒磷杂多化合物可能是更有效的催化剂。因此合成高含量钒的固体钼钒磷杂多酸就具有工业实用价值,对于钒取代的 $PM_{12-n}V_nO_{40}$ 型阴离子结构的深入研究和催化机理的研究,也具有一定的理论意义。

实 验 部 份

1. 钼钒磷杂多酸铵的合成

合成原料: $(NH_4)_2HPO_4$ (A.R.), $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 2H_2O$ (A.R.), NH_4VO_3 (A.R.)。

1. 按照文献[4]的方法合成 n 为 3 的钼钒磷杂多酸铵。

2. 用改进的方法合成 n 为 3、6、7、8 的钼钒磷杂多酸铵。按化学计量比 (以摩尔

比计算, $P:Mo:V = 1:9:3, 1:6:6, 1:5:7, 1:4:8$ 称取各物质, 分别溶于适量水中, (NH_4VO_3 溶于适量沸水中)。当偏钒酸铵全部溶解后, 向该溶液中加入含磷溶液, 加热并磁力搅拌。用 $H_2SO_4(1:1)$ 酸化至溶液的 $pH = 4$, 搅拌15—20分钟后, 再加入含钼溶液, 并用 $H_2SO_4(1:1)$ 酸化至溶液的 $pH = 2$ 。继续搅拌, 加热使反应液蒸发到原体积的三分之一。反应过程中, 温度不超过 $90^\circ C$ 。溶液冷却后析出晶体, 晶体用稀 H_2SO_4 重结晶两次。晶体为截顶八面体晶型。由 V_3 盐到 V_8 盐, 它们的颜色由红色变为黑紫色。用显微镜检查这些晶体发现, 对于每一种盐, 晶体的颜色一致, 晶型相同。晶体均溶于水、微溶于丙酮、乙醇等有机溶剂。

2. 钼钒磷杂多酸的合成

以前节制得的杂多酸铵为原料, 选用强酸性1⁺阳离子交换树脂来制取杂多酸。

将浓度为0.0025M的各种铵盐的溶液与适量的树脂在500ml 烧杯中混合, 搅拌15—20分钟。将滤出的溶液再与新的树脂混合、搅拌。重复操作几次, 直至用气室法和奈氏试剂检验证明无 NH_4^+ 存在。溶液pH值在交换前为5.5—6.0, 在交换过程中, 必须把溶液的pH值控制在2.5以上。交换液在冰箱中冷冻浓缩, 最后在硫酸真空干燥器中抽干。得到的钼钒磷杂多酸为红色(V_3)、暗红色(V_6)、紫红色(V_7 、 V_8)固体, 易溶于水及醇、酮等有机溶剂。

3. 钼钒磷杂多化合物的元素组成分析

测定方法: 铵离子: 蒸馏法; 钒: 还原滴定法; 钼: α -安息香肟重量法; 磷: 磷酸铵镁重量法; 碱度: 电位滴定法; 结晶水: 热重分析法。

按文献[8]的方法处理样品后, 用上述方法分别进行测定。

本工作中合成的杂多酸及铵盐的分析结果列于表1中。

表1 钼钒磷杂多化合物的元素组成分析数据

Table 1 Elementary Analysis of Molybdovanadophosphoric Heteropoly Compounds

物 products		I%	Mo%	V%	NH ₃ %	H ₂ O%	产物的摩尔比
							mole ratio of products P:Mo:V:NH ₃ (H):H ₂ O
(H的个数) (Nos of H)							
(NH ₄) ₃ [P ₂ Mo ₉ V ₃ O ₄₆]·xH ₂ O	1	1.40(1.38)	38.3(38.1)	6.80(6.70)	4.43(4.54)	22.4	1.01:8.97:3.00:5.81:27.8
	2	1.39(1.38)	38.5(38.4)	6.78(6.70)	4.60(4.54)	23.0	1.01:9.05:3.00:6.10:28.6
(NH ₄) ₃ [PMo ₈ V ₆ O ₅₄]·H ₂ O		1.71(1.72)	31.8(32.0)	17.2(17.0)	4.63(4.72)	11.4	0.99:5.90:6.00:4.79:14.0
(NH ₄) ₃ [PMo ₈ V ₆ O _{53.5}]·xH ₂ O		1.55(1.52)	23.4(23.5)	17.7(17.5)	4.44(4.16)	21.9	1.01:4.92:7.00:1.92:24.3
(NH ₄) ₃ [PMo ₄ V ₈ O _{57.5}]·xH ₂ O		1.66(1.63)	20.1(20.1)	21.0(21.1)	5.45(5.35)	21.6	1.05:4.12:8.00:5.90:23.5
H ₄ [PMo ₄ V ₈ O ₅₆]·xH ₂ O		1.46(1.51)	12.1(11.9)	7.48(7.49)	5.95(6.00)	20.2	0.96:8.96:3.00:5.95:23.1
H ₄ [PMo ₈ V ₆ O ₅₄]·xH ₂ O		1.76(1.73)	32.1(32.2)	16.9(17.1)	5.07(5.00)	18.2	1.03:6.05:6.00:5.00:18.3
H ₄ [PMo ₃ V ₇ O _{57.5}]·xH ₂ O		1.80(1.86)	28.7(28.8)	21.5(21.1)	5.00(5.00)	11.5	0.96:4.95:7.00:5.00:14.6
H ₄ [PMo ₄ V ₈ O _{57.5}]·xH ₂ O		1.87(1.86)	23.4(23.1)	21.9(24.5)	5.96(6.00)	16.6	0.99:3.98:8.00:6.00:15.7

注: 括号外数字是测得值, 括号内数字为计算值; “1”表示按[4]方法合成的产物的分析数据, “2”表示按改进方法合成的产物。

Notice: Numbers out of parentheses are measured values and in parentheses are calculated values; “1” is analytical data of synthetic product by method [4] and “2” is by improved method

钼钒磷杂多酸的电位滴定：使用 ZD—2 型自动电位滴定计，以 NaOH、NaOCH₃ 作滴定剂，分别做了三种杂多酸在水溶液、乙二醇溶剂中的电位滴定。滴定结果见表 1，滴定曲线绘于图 1、图 2。

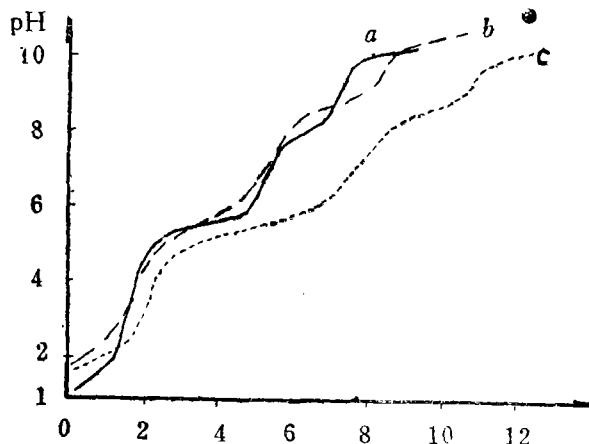


图1 P—Mo—V杂多酸在水溶液中的滴定曲线(ml)

Fig.1 Titration curve of P—Mo—V in aq. sol.

Curve a. $H_5(PMo_3V_7O_{38})$, $C = 1.572 \times 10^{-3} C_{NaOH}$
 $0.09658N$; b. $H_5(PMo_5V_7O_{37.5})$, $C = 2.054 \times 10^{-3} M$
 $C. H_5(PMo_4V_8O_{37.5})$, $C = 1.400 \times 10^{-3} M$,
 $C_{OH^-} = 0.04935(N)$

4. 钼钒磷杂多化合物的性质测试

仪器：Q-Derivatograph 热分析仪 ($\alpha-Al_2O_3$ 作基准物)；FT-IR 光谱仪；UV-190 型紫外光谱仪；理学 2037 型 X 光衍射仪；FA—1 型循环伏安仪；JP—MI 型脉冲极谱仪。

实验数据及谱图见表 2、3、4、5；图 4、5、6、7、8。

结 果 与 讨 论

1. 钼钒磷杂多酸铵的合成：我们采用文献[4]的方法以简单酸的铵盐为原料合成了 $n = 3$ 的钼钒磷杂多酸铵。化学分析的结果证明得到了预期的产物(见表 1)。但是，用同样的方法合成 $n = 6、7、8$ 的铵盐时，却得到了混合晶体和红褐色不

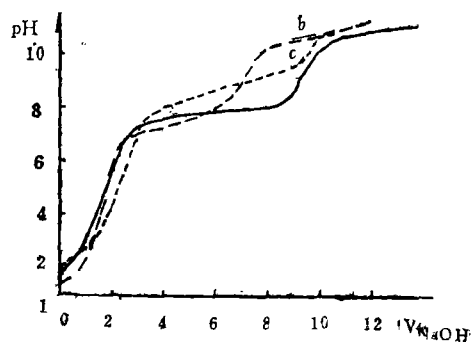


图2 P—Mo—V杂多酸在乙二醇中的滴定曲线(ml)

图 2 P—Mo—V 杂多酸在乙二醇中的滴定曲线
 Fig.2 titration curve of P—Mo—V in glycol

Curve a. $H_5(PMo_5V_7O_{38})$
 $C_{NaOCH_3} = 0.1027(N)$
 b. $H_5(PMo_5V_7O_{37.5})$
 c. $H_5(PMo_4V_8O_{37.5})$

溶于水的粉末。经分析证明这种红褐色的粉末是 V_2O_5 。这一现象说明,在上述实验中加热的温度过高,致使产物分解,故得不到理想的产物。

为了制得这些铵盐,我们从两方面来改进合成方法:1)按一定的顺序加入原料;2)降低反应温度。先将含钒的溶液和含磷的溶液混合、酸化,使其生成不稳定的钒磷杂多阴离子,然后加入含钼的溶液,用钼原子取代其中的钒原子,生成稳定的钼钒磷杂多阴离子。这一反应过程和文献[4]比较似乎需要较少的能量,因此,降低反应温度不会影响杂多阴离子的生成。把反应温度降低到 $80-90^\circ\text{C}$,既可以避免反应产物的分解,又可以减少反应时间。用改进法合成了 V_3 铵盐,结果证明是切实可行的;采用此法合成 $n=6、7、8$ 的钼钒磷酸铵盐,也得到了理想的产物: $(\text{NH}_4)_5[\text{PMo}_6\text{V}_6\text{O}_{38}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_5[\text{PMo}_5\text{V}_7\text{O}_{37.5}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6[\text{PMo}_4\text{V}_8\text{O}_{37.5}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。化学分析结果见表1。由产物的化学分析结果和外观检查,可以证明,它们是纯净的钼钒磷杂多酸的铵盐。

2. 钼钒磷杂多酸的合成:从 $n < 6$ 的钼钒磷杂多酸的合成^[5、6、7、8]可以看出,乙醚萃取法是合成低含量钒的钼钒磷杂多酸的简便、有效的方法。但是随着钒在钼钒磷杂多酸中的含量增加,钼钒磷杂多阴离子在酸性介质中的稳定性降低,在乙醚萃取的酸度下,高含量钒的钼钒磷杂多阴离子降解生成低含量钒的杂多阴离子: $\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}^{5-}$ 、 $\text{PMo}_{11}\text{V}_1\text{O}_{40}^{4-}$, 或不饱和系列的杂多阴离子: $\text{PMo}_6\text{V}_3\text{O}_{30}^{5-}$ 和 VO_2^+ 离子。随 n 值增加,离解出 VO_2^+ 离子的程度增加。因此,在用乙醚法合成高含量钒的杂多酸时会产生两种后果:产品的产率下降,甚至完全得不到产品;由降解而生成的低含量钒的杂多酸可能被同时萃取,只能得到混合物。由于目前还没有一种分离各种不同含量钒的钼钒磷杂多酸的有效方法。所以至今未能用此法合成出高含量钒的钼钒磷杂多酸。我们也曾试图用乙醚萃取法合成 $n=6、7、8$ 的杂多酸,但均未得到理想的结果。

采用柱式离子交换法也未能得到 $n=6、7、8$ 的杂多酸。实验发现,流出液中的元素组成发生了变化,由原料盐中的 $\text{Mo}:\text{V}=5:7$, $4:8$ 变为 $6.0:7.1$, $4.0:6.5$; 洗涤液中含有大约为总钒量百分之十的钒。这说明,钼钒磷杂多阴离子在交换过程中分解。因此不用于柱式离子交换法来合成高含量钒的钼钒磷杂多酸。

然而用床式离子交换法就可以得到组成不变的交换液——杂多酸的水溶液,将溶液冷冻浓缩、抽干后得到了与乙醚法相同的 V_3 杂多酸 $\text{H}_6[\text{PMo}_6\text{V}_3\text{O}_{40}]\cdot 23\text{H}_2\text{O}$, V_6 酸 $\text{H}_5[\text{PMo}_6\text{V}_6\text{O}_{38.5}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 以及未见文献报导的 V_7 、 V_8 酸 $\text{H}_5[\text{PMo}_5\text{V}_7\text{O}_{37.5}]\cdot 13.6\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_6[\text{PMo}_4\text{V}_8\text{O}_{37.5}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 。它们的化学分析结果见表1。

床式离子交换法能合成这些杂多酸的原因在于,它比柱式交换法容易控制体系的 pH,而在柱式交换中,由于局部溶液的 pH 值大幅度变化,致使在酸性介质中不稳定的物质分解。当然,在床式交换中,如不控制溶液的 pH 值,也会得到和柱式法相同的结果。下面的对比实验证实了这一结论:取两份浓度相同的等体积溶液,一份在交换过程中没有控制溶液的 pH 值,另一份在交换过程中溶液的 pH 值始终维持在 2.5 以上。两种情况下所得到的交换液经同样处理得到固体。固体的化学分析结果证明,前一种情况下得到混合物,其摩尔比为 $\text{P}:\text{Mo}:\text{V}=1:7.5:4.8$ (原料中为 $1:5:7$),后一种情况下得到的是纯物质, $\text{P}:\text{Mo}:\text{V}=1.0:4.95:7.0$ 。由此可见,在交换过程中控制溶液的 pH 值,使杂多阴离子能稳定存在是床式交换法成功的关键。

床式离子交换不仅克服了柱式交换法的两个弱点,也避免了乙醚法中原料大剂量过量、

强酸性条件,它具有方法简单、产物纯净等优点。实验证明,床式法是合成高含量钒的钼钒磷杂多酸最适宜的方法。将我们的合成方法和 Полотебнова 的方法^[10]比较,也有其优越之处。在我们的实验中采用相应的盐做为原料,可以保证在交换前,溶液中的阴离子单一。这为获得纯净的杂多酸提供了极为有利的条件。

3. 钼钒磷杂多化合物的性质研究

(1) 碱度的确定:由图1可见, $n = 6, 7, 8$ 的三种钼钒磷杂多酸水溶液的电位滴定曲线均有三个转折点。对应第一个转折点($\text{pH} = 4.2$)计算的碱度分别为:5.07, 5.00, 5.96。为了说明另外两个拐点产生的原因,我们研究了各个 pH 值时杂多酸溶液的纸上色谱。

图3表示 $\text{H}_6[\text{PMo}_4\text{V}_8\text{O}_{37.5}]$ 溶液在四个 pH (2.2, 4.2, 7.5, 9.5)值时的纸上色谱。由图可见,在第一个转折点时,钼钒磷杂多阴离子无分解和降解等变化——色谱斑点和未中和的酸溶液($\sim 10^{-3}\text{M}$, $\text{pH} = 2.2$)相同,说明该体系中只进行了中和反应。在第二转折点($\text{pH} = 7.5$)时,出现了和标准 NaVO_3 相同的斑点,说明此时杂多阴离子开始分解;到第三转折点($\text{pH} = 9.5$),相应的溶液产生两个分别和 Na_2MoO_4 、 NaVO_3 相同的斑点,这标志着杂多阴离子完全分解成组分元素的简单酸根离子。由色谱图解释了钼钒磷杂多酸在水溶液的滴定曲线,同时揭示了杂多阴离子的分解过程,证明了由第一转折点计算杂多酸的碱度是正确的。

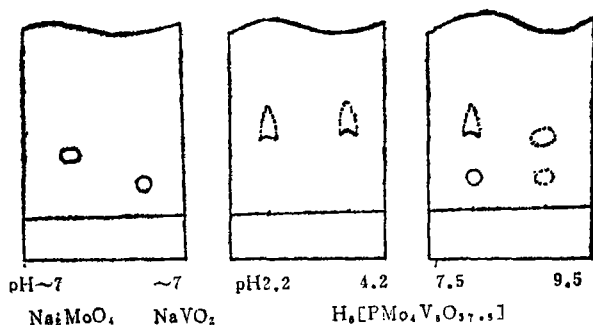


图3 $\text{H}_6\text{PMo}_4\text{V}_8\text{O}_{37.5}$ 在滴定过程中各 pH 值时溶液的色谱和 Na_2MoO_4 、 NaVO_3 色谱

由图2可见,钼钒磷杂多酸在乙二醇溶剂中的滴定曲线有两个拐点,第一拐点对应杂多酸的中和反应,由此计算的碱度和水溶液中滴定得到的结果相同;第二拐点对应杂多阴离子的分解反应。比较水溶液、非水溶液中电位滴定结果,可以得出结论:高含量钒的钼钒磷杂多酸在水溶液中有较高的水解稳定性,在杂多阴离子

离解之前没有自电离、水解现象;在非水溶液中比在水溶液中稳定。

(2) 热稳定性:为了研究钼钒磷杂多化合物的热稳定性我们做了差热、热重分析及溶解性实验。从图4中b、d、f热重曲线可以看到, $n = 6, 7, 8$ 的钼钒磷杂多酸在 40°C 左右开始失水,经过不明显的分步失重过程,在 300°C 左右完全分解。由差热和微分热重曲线可以分辨出失重是分三步进行的。

钼钒磷杂多酸铵的热重曲线(图4中a、c、e图)与相应的酸不完全一致。它们之间的明显区别是:铵盐的热重曲线大约在 430°C 附近(V_6 盐在 420°C)出现一个明显的分步失重现象,对应的在差热曲线上出现放热峰;随温度升高在热重曲线上出现增重现象,到 500°C 左右达到恒重。我们推测这一现象是由化学反应造成的。由杂多酸及其盐的溶解性实验确定了它们的分解温度。见表3。

(3) 光谱性质和结构:图5给出了 $n = 6, 7, 8$ 的高含量钒的钼钒磷杂多化合物的

红外光谱图。图中各吸收峰的位置及相对强度与文献[11]中介绍的低含量钒的钼钒磷杂多化合物相似。根据文献[11、12、13]中对含钼的杂多化合物的红外光谱的指认,可以看出我们得到的谱图中主要吸收峰的来源。见表4。

表2 钼钒磷杂多化合物的分解温度

Table 2 Decomposition Temp. of Molybdovanadophosphoric Heteropoly Compounds

分解温度·°C decomp. temp. n	化合物 compounds	$(\text{NH}_4)_m[\text{PMo}_{12-n}\text{V}_n\text{O}_{40}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_m[\text{PMo}_{12-n}\text{V}_n\text{O}_{40}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$
6		260	270
7		260	270
8		245	260

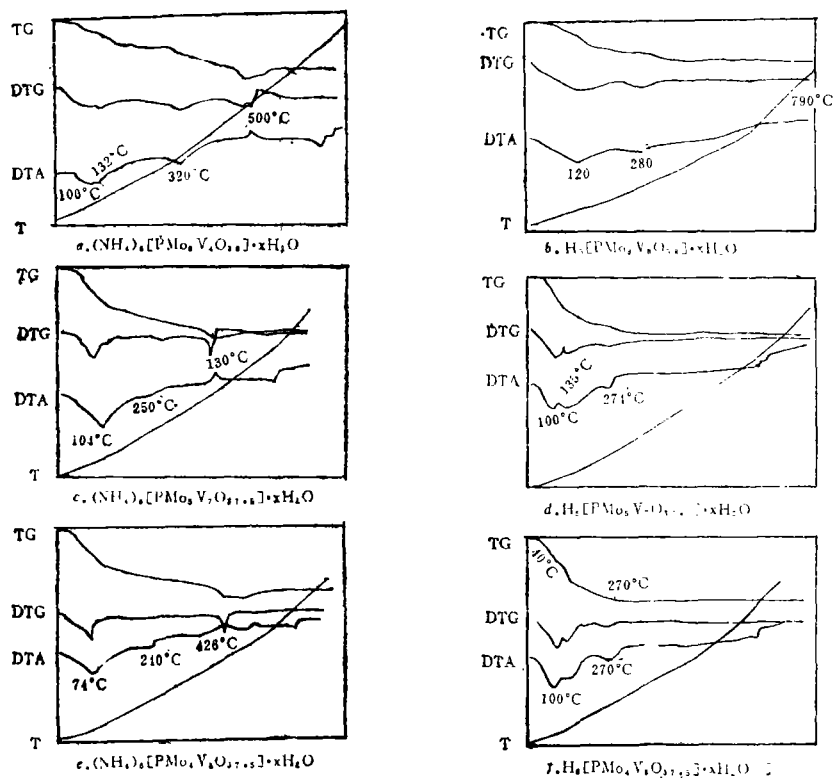


图4 钼钒磷杂多化合物的热分析谱图

Fig.4 Thermal analytical spectrum of molybdovanadophosphoric heteropoly compounds

表 3 钼钒磷杂多化合物的红外光谱

Table 3 IR Spectrum of Molybdovanadophoric Heteropoly compounds

	I	II	III	IV	V	VI	
	350			345.3		348.0	} δ_{M-O-M}
356.2				338.4			
376.3	384.6	380		377.0	375.0	379.8	
				391.1	395.0		
		460				431.0	} ν_{V-O}
457.1						471.3	
480.5	484.3			487.0		485.8	
496.0				488.9		497.2	
500.5	500.5	530		510.7	500.0	504.8	ν_{PO_4}
593.7	595.2	615		593.5	590.0	592.6	
781.3	789.9	780		781.1	770.0	781.9	
869.9	865.9	876		879.5	880.0	875.3	
911.1	932.1	955		948.9	950.0	949.1	ν_{H-O}
1060.1	1054.1	1075		1054.9	1070.0	1052.3	ν_{PO_4}
1100.7		1412			1412		NH ₃
1601.3	1619	1623		1620.3	1622	1619.0	H ₂ O
3150	3100—3100	3135		3100—3100	3100	3100—3100	NH ₃
3110—3600		3430			3440		H ₂ O

注: I、 $(NH_4)_5[PMo_8V_7O_{38}]\cdot xH_2O$, II、 $H_5[PMo_8V_8O_{40}]\cdot xH_2O$,
 III、 $(NH_4)_5[PMo_8V_7O_{37.5}]\cdot xH_2O$, IV、 $H_5[PMo_8V_8O_{40}]\cdot xH_2O$;
 V、 $(NH_4)_5[PMo_8V_8O_{40}]\cdot xH_2O$, VI、 $H_5[PMo_8V_8O_{40}]\cdot xH_2O$ 。

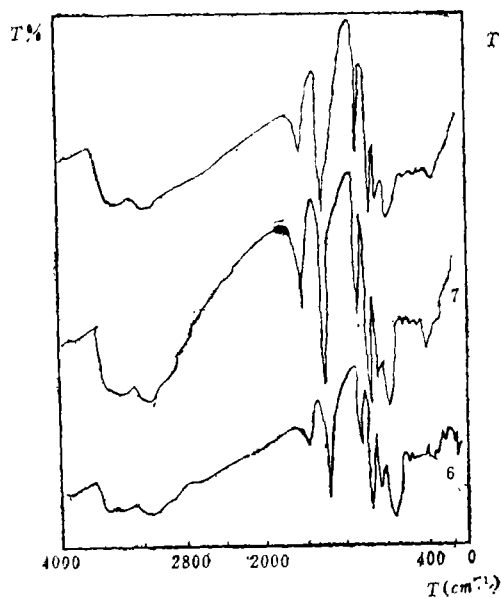


图5a 钼钒磷酸铵盐的红外光谱
 Fig.5a IR spectrum of ammonium salts of molybdovanadophosphoric acid

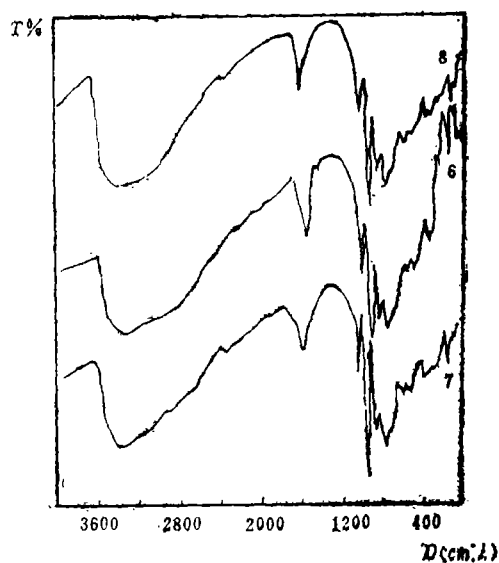


图5b 钼钒磷杂多酸的红外光谱
 Fig.5b IR spectrum of molybdovanadophosphoric acid

在这些光谱中,看不到文献[11]指出的, 960cm^{-1} 处强度单调减小的 $\text{Mo}=\text{O}$ 键吸收峰, 和 $930-940\text{cm}^{-1}$ 处随 n 值增加强度明显增加的 $\text{V}=\text{O}$ 键的吸收峰, 而只是在 $944-958\text{cm}^{-1}$ 范围内有一个尖锐的强吸收峰。可以认为, 这个峰是 $\text{Mo}=\text{O}$ 键和 $\text{V}=\text{O}$ 键的振动混合产生的。

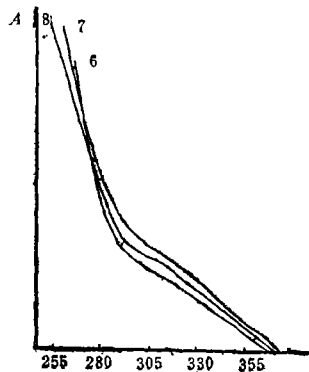


图6 钼钒磷杂多化合物 UV 光谱

Fig. 6 UV spectrum of molybdovanadophosphoric heteropoly compounds

三种钼钒磷杂多酸及其铵盐的 x 射线粉末衍射图见图 7。由衍射图得到的吸收峰位置 2θ 角及 2θ 角对应的 d 值, 并计算这些吸收峰的强度 I/I_1 。将这些数据汇于表 5 中。

从表 5 可以看出, n 为 6、7、8 的钼钒磷酸在 2θ 为 8.20、8.90、9.40、27.9、28.9 处有较强的吸收, 这和文献提到的已确定有 Keggin 结构的、 n 为 1、2、3 的钼钒磷酸的吸收相似。结合红外、紫外光谱性质, 可以推测 n 为 6、7、8 的钼钒磷杂多酸有类似的 Keggin 结构。

(4) 极谱性质: 脉冲极谱和循环伏安实验都是以悬汞电极作为工作电极的。图 8 给出钼钒磷杂多化合物的脉冲极谱。脉冲极谱的峰电位见表 6。

表 4 钼钒磷杂多化合物的 X 射线粉末衍射数据表

Table 4 Data of X-Ray Powder Diffraction for Molybdovanadophosphoric Heteropoly Compounds

$2\theta (^{\circ})$	d	I/I_1	$2\theta (^{\circ})$	d	I/I_1	$2\theta (^{\circ})$	d	I/I_1
$(\text{NH}_4)_6[\text{PMo}_6\text{V}_6\text{O}_{38}]\cdot 15\text{H}_2\text{O}$			$(\text{NH}_4)_8[\text{PMo}_5\text{V}_7\text{O}_{37.5}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$			$(\text{NH}_4)_8[\text{PMo}_5\text{V}_8\text{O}_{37.5}]\cdot 26\text{H}_2\text{O}$		
4.50	19.636	28.0	4.40	20.028	5.80	4.50	19.636	9.10
9.60	9.2126	100	8.90	9.5555	76.4	9.45	9.3486	100
16.9	5.2461	26.3	9.60	9.2126	100	11.2	7.8998	23.0
21.5	4.1329	20.0	16.7	5.3084	20.0	16.1	5.4049	20.0
26.6	3.3686	25.0	18.5	4.7958	21.0	18.4	4.8216	29.0
28.4	3.1317	29.4	24.5	3.6332	14.4	24.2	3.6776	14.5
			27.2	3.2784	15.7	26.7	3.3386	13.3
			29.8	3.0990	30.0	29.5	3.0278	32.0
			32.2	2.7798	13.7	32.1	2.7833	15.0
$\text{H}_5[\text{PMo}_6\text{V}_6\text{O}_{38}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$			$\text{H}_3[\text{PMo}_5\text{V}_7\text{O}_{37.5}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$			$\text{H}_8[\text{PMo}_5\text{V}_8\text{O}_{37.5}]\cdot 21.5\text{H}_2\text{O}$		
8.10	10.915	50.0	8.25	10.701	44.1	8.24	10.730	199
8.90	9.9355	100	8.85	9.9803	100	8.93	9.8125	47.1
9.40	9.4082	96.0	9.50	9.3093	69.6	9.80	9.0250	33.1
18.50	4.7958	42.0	21.5	4.1329	21.5	16.9	5.2461	21.1
20.2	4.3959	40.0	26.5	3.3636	71.5	18.4	4.8061	19.7
21.2	4.1410	42.0	27.9	3.1977	74.5	20.2	4.3959	10.5
26.7	3.3386	65.0	28.9	3.0893	29.4	23.7	3.7447	15.5
27.7	3.2135	67.5	29.6	3.0178	20.6	26.4	3.3684	75.4
28.9	3.0893	47.5				27.9	3.1977	14.8
						29.9	3.1789	9.8
						29.9	2.9921	19.7

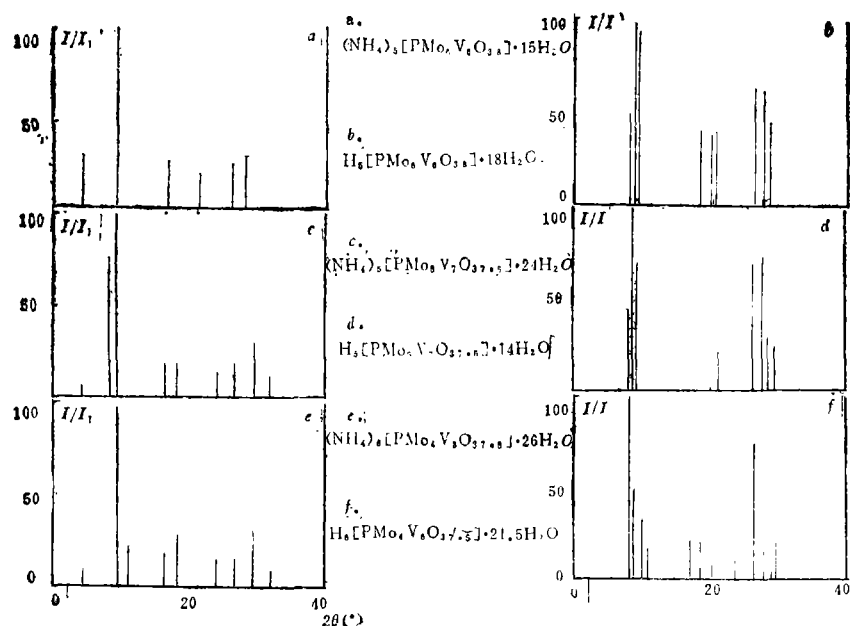


图 7 钼钒磷杂多化合物的 x 射线衍射图

Fig.7 X-Ray diffraction of molybdovanadophosphoric heteropoly compounds

表 5 $\text{Am}[\text{PMo}_{12-n}\text{V}_n\text{O}_x]\cdot\text{XH}_2\text{O}$ 的导数脉冲极谱峰电位 E_p 0.5NHAc—NaAc缓冲溶液, pH = 4.0, 工作电极: 悬汞参比电极 $\text{Ag}-\text{Ag}(\text{KCl})$ Table 5 Peak Potential of Derivative Pulse Polarography for $\text{Am}[\text{PMo}_{12-n}\text{V}_n\text{O}_x]\cdot\text{XH}_2\text{O}$ buffer solution 0.5NHAc—NaAc W.E: D.M.E R.E: $\text{Ag}-\text{Ag}(\text{KCl})$

n	8		7	6
A	NH_4^+	H^+	NH_4^+	NH_4^+
$E_p(\text{V})$	-0.22	-0.20	-0.25	-0.30
	-0.34	-0.37	-0.37	-0.54
	-0.55	-0.54	-0.59	-0.98
	-1.00	-0.98	-1.03	

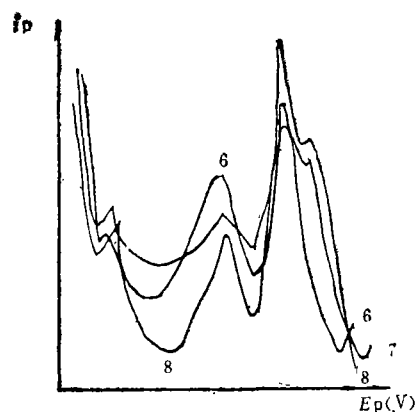


图 8 钼钒磷杂多化合物的脉冲极谱

Fig.8 Pulse polarogram of molybdovanadophosphoric heteropoly compounds

由图及表可以看出, n 为 6 的 钨钼磷杂多阴离子分三步还原, 三个峰的电位值与文献 [14] 中给出的 (-0.20V , -0.60V , -1.10) 略有区别, 这可能是由于测试条件, 使用电极, 仪器的不同造成的。 n 为 7、8 的两种杂多阴离子的极谱图上有四个还原峰, 其峰位相近。 n 为 8 的杂多酸及其盐的峰电位基本相同, 这说明杂多化合物中的阳离子对该化合物的氧化还原性影响不大。由它们的循环伏安实验可以看出, 所有杂多阴离子的氧化还原反应都是不可逆的: 峰电位随 pH 增加向负值移动似乎表明质子化伴随还原。

参 考 文 献

1. Казанский, Л.П., Докл. А.Н., СССР 224, 372 (1979).
2. Сергиенко, В.С., Пирай-Кошиц, М.А., Федотов, М.А., Юрченко, Э.Н., Кузнецова, Л.Н., Ж. Стру.Х., 18(5), 975 (1977).
3. Матвеев, К.Н., Жижина, Е.Г., Шитова, Н.Б., Кузнецова, Л.П., Кинетика и Катализ 18(2), 380 (1977).
4. Ильясова, А.К., и Др., Ж.Н.Х., 24(12), 3269 (1979).
5. Кокорин, А.Н., Полотебнова, Н.А., Ж.О.Х., 24(6), 966 (1954).
6. Paul COURTIN, Francoise Chavveau, Diere Sounhay, *Compt. Rend.*, 285(4), 1247 (1964).
7. Полотебнова, Н.А., Нуен Ван чеу, Кальниболоцкая, В.В., Ж.Н.Х., 18(2), 413 (1973).
8. William, H. Price and Robert H. Mavrer, *Anal. Chem.*, 35, 595 (1963).
9. Tsigdinos, I.G., Hallada, C.I., *Inorg. Chem.*, (3), 437 (1968).
10. Полотебнова, Н.А., Каганский, Т.Р., Лазарева, Б.Ф., Соколова, З.Н., "Хим. и Физ.-Хим. Методы Исслед. Соедин. Вопр. Хим. и Хим. Технол" Китеке 118 (1980).
11. Yurchenko, E.N., *J. Mol. Structure*, 60, 325 (1980).
12. Brown, D.H., *Spectrochim. Acta*, 19, 585 (1963).
13. Казанский, Л.П., Изв. А.Н., СССР сер хим., 3, 502 (1980).
14. Poul COURTIN, *Rev. Chim. miner.*, 8, 221 (1971).

SYNTHESES OF MOLYBDOVANADOPHOSPHORIC HETEROPOLY COMPOUNDS AND STUDY ON THEIR PROPERTIES

Chen Yaguang Wang Enbo Zhao Shiliang Liu Jingfu Zheng Ruli

(Department of Chemistry Northeast Normal University)

By the method of adding raw material stepwise and controlling the temperature of reaction about 80°C, the ammonium salts of molybdovanadophosphoric acids with 6,7,8 vanadium atoms were prepared as crystalline solid. By the way of ion-exchange, the corresponding free acids were obtained first time with the salts as raw material: $H_5[PMo_6V_6O_{38}] \cdot xH_2O$, $H_5[PMo_6V_7O_{37}] \cdot xH_2O$, $H_5[PMo_6V_8O_{37.5}] \cdot xH_2O$. According to the chemical analyses, their composition were determined.

The potentiometric titration measurements in the aqueous and non-aqueous solution with NaOH and NaOCH₃ as titrant, respectively, showed that their alkalinities were 5,5,6. The process of the decomposition of heteropoly acids were studied. The temperatures of the decomposition of molybdovanadophosphate compounds were obtained by the thermogravimetric analysis and solubility tests. Also, the UV, IR spectra, X-ray powder diffraction and polarographic properties were studied. These compounds seems to have the Keggin structure. The pulse polarographic experiments indicated that the molybdovanadophosphate anions with 6 vanadium atoms were reduced in three steps and with 7,8 vanadium atoms, in four steps. Their peak potentials E_p were E_{p_6} : -0.30V, -0.54V, -0.98V; E_{p_7} : -0.25V, -0.37V, -0.59V, -1.03V; E_{p_8} : -0.22V, -0.34V, -0.55V, -1.00V.

Keywords Vanadium molybdovanadophosphoric compound heteropoly compounds