

十二钼磷酸及其盐在氢气中 热分解过程的研究

王近勇

(南京师范大学化学系)

忻新泉

(南京大学配位化学研究所)

金通政

(南京大学现代分析中心)

本文以气相色谱为主要手段,配合红外光谱、X—射线粉末衍射分析及电子顺磁共振技术,研究了十二钼磷酸及其盐在氢气中的还原热稳定性。从对上述化合物在氢气中热解过程的气相产物和各中间固相产物的分析可知,在实验的温度范围内(40~640°C),这些化合物的热分解过程通常分为三或四个阶段。实验发现,Keggin阴离子热解以及 Mo^{6+} 被还原的难易程度,取决于与Keggin阴离子结合的阳离子的种类。在同一实验条件下,如果阳离子本身难以还原,那么,Keggin阴离子的破坏以及Keggin阴离子中 Mo^{6+} 还原为金属钼的过程,都将变得困难。

关键词: 气相色谱 十二钼磷酸 十二钼磷酸盐 Keggin结构 热分解

引言

众所周知,杂多酸及其盐是氧化还原试剂和许多均相、多相氧化还原的催化剂。作为催化剂,它们最显著的特点是具有很高的选择性,这也正是近十年来国外不少化学工作者^[1-6]致力于研究它们的氧化还原机理的原因。对十二钼磷酸及其盐在氢气中的还原性曾有过报导^[7],本文用气相色谱法研究了这些化合物在氢气中的还原性,取得了与文献报导略有不同的结果。

实验部分

1. 样品的制备

所用试剂均为AR级,样品按常规法合成并用红外光谱鉴定。

2. 实验过程

除色谱柱填料为Porapak T及柱温保持在135°C外, 所用仪器及样品的热分解装置和实验条件基本上与文献[9]相同。热分解气相产物, 每隔20°C(升温速率: 5°C/min)通过六通阀向色谱仪进样一次。以色谱峰的相对强度对温度作图, 即得试样在氢气中的热分解气相产物的色谱流出曲线(见图1)。样品的分解温度列入表1。其中MoO₃用作对比试验。

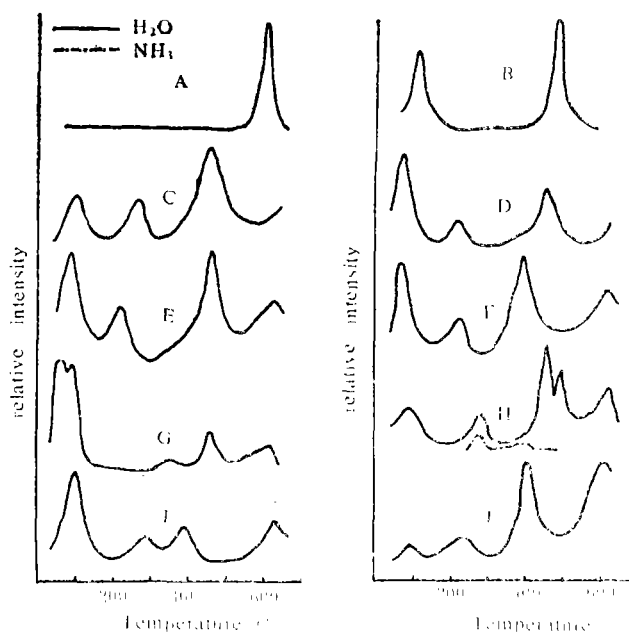


图1 氢气中十二钼磷酸及其各种盐的热分解气相色谱流出曲线

Fig. 1 EG curves for MoO₃(A), K-salt(B), Ca-salt(C), Mn-salt(D), Co-salt(E), Ni-salt(F), PMA(G), NH₄-salt(H), Cu-salt(I) and Ag-salt(J) in hydrogen atmosphere

Where PMA stands for dodecamolybdophosphoric acid.

当气相色谱流出曲线中出现一个完整的水峰后, 停止升温, 待试样冷至室温, 取中间固相产物作红外透射光谱测定。当它们的Keggin结构红外特征峰消失时, 则作X—射线粉末衍射分析。

红外谱的测定, 用日产Shimadzu IR—440型红外光谱仪, 样品加KBr压片, 在空气中进行。由于各试样原样的红外谱图大致相同, 同时各相应中间固相产物(在相同分解阶段中取的样)的红外图谱亦相差不大, 为了讨论方便, 我们选择了钼磷酸及其银盐的红外图谱(见图2)。

中间固相产物的X—射线粉末衍射分析, 用日产Shimadzu XD—3A型衍射仪进行测定, 所检测到的物相(经与标准S.T.A.M.卡片对照)列入表2。

另外, 还对钼磷酸原样、中间固相产物、最终产物以及钾盐的中间产物进行了低温ESR测定, 所用仪器为BRUKER ER 200D SRC谱仪, 所得结果见图3。

表 1 氢气中十二钼磷酸及其盐的分解温度(℃)

Table 1 Decomposition Temperature (℃) for PMA and Its Salts in Hydrogen Atmosphere

sample	temp. range,℃	peak value	temp. range,℃	peak value	temp. range,℃	peak value	temp. range,℃	peak value
MoO ₃							550—640	600
K-salt	40—160	100					400—580	480
Ca-salt	40—180	100	180—300	260	300—560	460	560—640	
Mn-salt	40—160	80	160—300	220	300—540	460	540—640	
Co-salt	40—160	90	160—300	220	300—500	460	500—640	630
Ni-salt	40—160	80	160—280	230	280—500	400	500—640	620
PMA	40—160	80	300—400	360	400—500	460	500—640	620
NH ₄ -salt	40—160	90	240—300	280	300—500	460	500—640	630
			260—300*	280*	300—500*	400*		
Cu-salt	40—200	100	200—320	290	320—500	390	500—640	620
Ag-salt	60—140	100	140—290	240	290—450	410	450—640	610

* Temp. for evolution of NH₃, the rest are the temp. for evolution of H₂O.

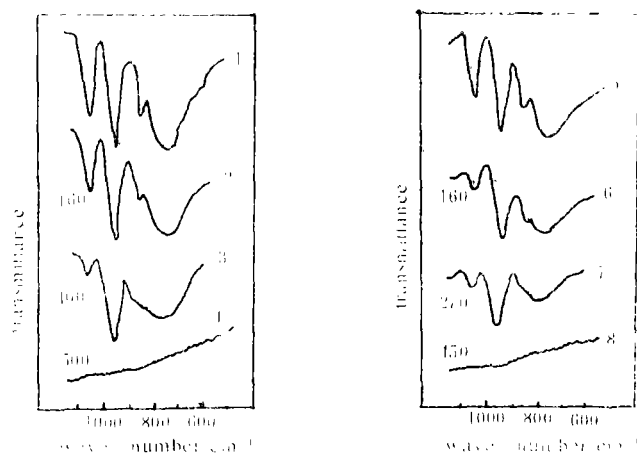


图 2 钼磷酸和它的银盐在氢气中不同温度下所得中间固相产物的红外谱: 1, 5 为原样, 其余各条为图中所标温度下(℃)的取样

Fig. 2 IR spectra of PMA and its Ag-salt obtained in a hydrogen atmosphere, 1,5-initial sample, the rest being the intermediate solid product (ISP) taken at the temperatures indicated in the Fig.

temperature of recording, 25℃

表2 ISP和最终固相产物的X-射线衍射分析

Table 2 X-ray Diffraction Analysis for ISP and the Final Solid Products

sample	temp. at which ISP is taken, °C	corresp. phase found	temp. at which final solid prod. is taken, °C	corresp. phase found
MoO ₃			640	MoO ₂
K-salt			580	MoO ₂
Ca-salt	560	MoO ₂	640	MoO ₂
Mn-salt	540	MoO ₂	640	MoO ₂
Co-salt	500	MoO ₂	640	MoO ₂ + Mo
Ni-salt	500	MoO ₂	640	MoO ₂ + Mo
PMA	500	MoO ₂ *	640	Mo
NH ₄ -salt	500	MoO ₂ *	640	Mo
Cu-salt	500	Cu*	640	Mo + Cu
Ag-salt	450	Ag*	640	Mo + Ag

* Suboxides such as Mo₈O₂₃, Mo₁₇O₄₇, Mo₄O₁₁, etc., might also be produced.

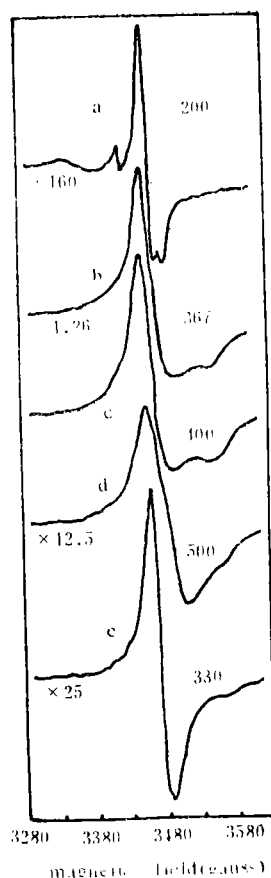


图3 钼磷酸(a,b,c及d)及其钾盐(e)的粉末ESR谱

Fig. 3 ESR spectra of powdered PMA (a,b,c and d) and its K-salt(e) at the temperatures(°C) indicated in the Fig.

temperature of recording:
110K

结果与讨论

由图 1 可以清楚看出, 十二钼磷酸及其盐在氢气中的热还原分解过程, 除钾盐外, 大致可以分为三或四个阶段。第一阶段为样品脱结晶水的阶段^{*}。其温度范围为 40~160°C。第二阶段为 Keggin 结构中部分 Mo^{6+} 还原为 Mo^{5+} 的阶段。本阶段的温度范围一般为 160~300°C (对钼磷酸来说, 则为 160~400°C)。第三阶段为 Keggin 结构的破坏阶段, 其温度范围为 300~500°C。最后一个阶段为粉末状金属钼的生成阶段。

1. 脱水阶段

160°C 脱水后发现, 样品的颜色略微变深, 带浅蓝色。这可能是由于 Keggin 阴离子在 160°C 以上发生较低程度的还原所致。所有样品的脱水过程, 大约在 160~180°C 结束。

Keggin 结构是一个大的多核阴离子(见图 4), C. Rocchiccioli-Deltcheff 等^[10]对该阴离子的特征红外吸收峰进行了标识, 其结构单元中的 40 个氧原子所成的键, 分为三种类型, 4 个氧原子与中心 P^{5+} 相连, 用 $\text{P}-\text{O}_p$ 表示; 12 个氧原子各与一个 Mo^{6+} 相连, 称为端基氧, 用 $\text{Mo}-\text{O}_t$ 表示; 其余的 24 个氧原子分别与 2 个 Mo^{6+} 相连, 称为桥基氧用 $\text{Mo}-\text{O}_b-\text{Mo}$ 表示。这三种类型的键在红外谱图上各有其特征吸收峰: $\text{P}-\text{O}_p$ 键吸收峰在 1065cm^{-1} 处, $\text{Mo}-\text{O}_t$ 键在 960cm^{-1} 处, 而 $\text{Mo}-\text{O}_b-\text{Mo}$ 键在 800 和 870cm^{-1} 处。由图 2 可知, 此阶段的红外谱图与原样的比较, 相应各特征吸收峰的强度无明显变化, 说明本阶段主要是失去结晶水的过程。

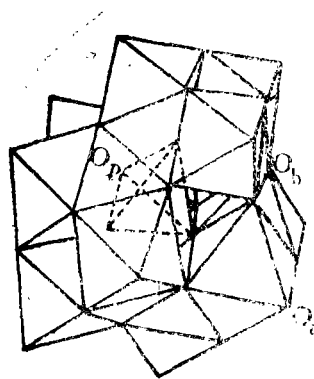
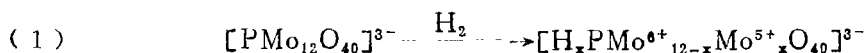


图 4 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ keggin 结构

Fig. 4 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ Keggin structure

2. Keggin 结构的部分还原过程

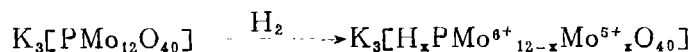
在此阶段, 各试样中间固相产物的颜色均加深, 实际上都生成了“钼蓝”。由于 Keggin 结构特征红外振动频率没有消失, 推测此时各试样中间固相产物仍保持着 Keggin 结构, 但反映各键振动频率所在位置峰的强度却有明显降低, 说明 Keggin 阴离子在结构上发生了某种程度的变化。钼磷酸在 200°C 时有 ESR 信号(见图 3), 这与文献[7]报导的“钼磷酸在温度高于 450°C 时才会发生还原”的结论恰好相反; 而且在 200°C 时, 其气相色谱流出曲线(图 1)上无水峰出现, 我们认为, Keggin 结构中的 12 个 Mo^{6+} 有部分被还原为 Mo^{5+} 。此外, 在 300~400°C 钼磷酸的气相色谱流出曲线上显示出一个水峰。根据上面分析, 可以认为 Keggin 阴离子在此阶段被氢气还原是一个二步反应过程:



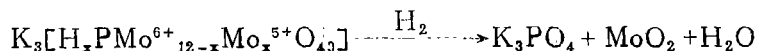
* 晶体钼磷酸及其盐在空气中慢慢风化, 因此它们结晶水的含量将随试样而不同。

反应(1)为吸氢还原, 而反应(2)为脱氧还原。这一反应机理也适用于大部分钼磷酸的盐类。

比较钾盐和 MoO_3 的气相色谱流出曲线若不考虑钾盐的脱水峰以及这两个化合物分子中的 Mo^{6+} 被还原的产物(都是 MoO_2), 可以认为, 这两种化合物被氢还原, 可能有着相同的机制。但实际情况要比上面估计的复杂些。 MoO_3 被氢气一步还原为 MoO_2 已有过报导^[11], 而Keggin结构单元中的 Mo^{6+} 却要经过 Mo^{6+} 和 Mo^{5+} 的混合价状态。这可从钾盐在 330°C 的ESR谱(图3中e)得到证实。同时在上述温度时, 钾盐的气相色谱流出曲线也无水峰出现。因此, 我们认为钾盐的还原也是一个二步反应过程, 其第一步与上面讨论过的第一步机理相同:



而第二步还原则导致Keggin结构的破坏:



前面曾谈到, 钼磷酸及其盐(不包括钾盐)在本阶段被氢气还原的第二步有结构氧的丢失, 由于桥基氧比较活泼^[2,3], 因此, 丢失的氧很可能就是桥基氧^[8], 这可从 800 和 870cm^{-1} 两处红外峰的变宽、发生重叠看出。由于上述结构氧的丢失, 使得Keggin结构产生氧位空缺, 因而导致Keggin阴离子的对称性破坏。 $\text{P}-\text{O}_i$ 键对结构对称性比较敏感^[8], 所以在 1065cm^{-1} 处, 其峰的强度明显降低, 这正是Keggin结构对称性降低的标志, 而 $\text{Mo}-\text{O}_i$ 键对结构对称性的降低并不敏感, 故 960cm^{-1} 处吸收峰强度减少得不多。从对中间固相产物的X—射线粉末衍射分析可知, 在Keggin结构丢失氧的同时, 那些易被还原的阳离子也被还原, 因此, 铜盐和银盐分别有金属铜和银生成*。对于铵盐来说, 除了有水放出外, 还有氨气放出。氨的放出大约在 260°C 开始, 到 500°C 时结束, 共出现两个峰。

3. Keggin结构的破坏阶段

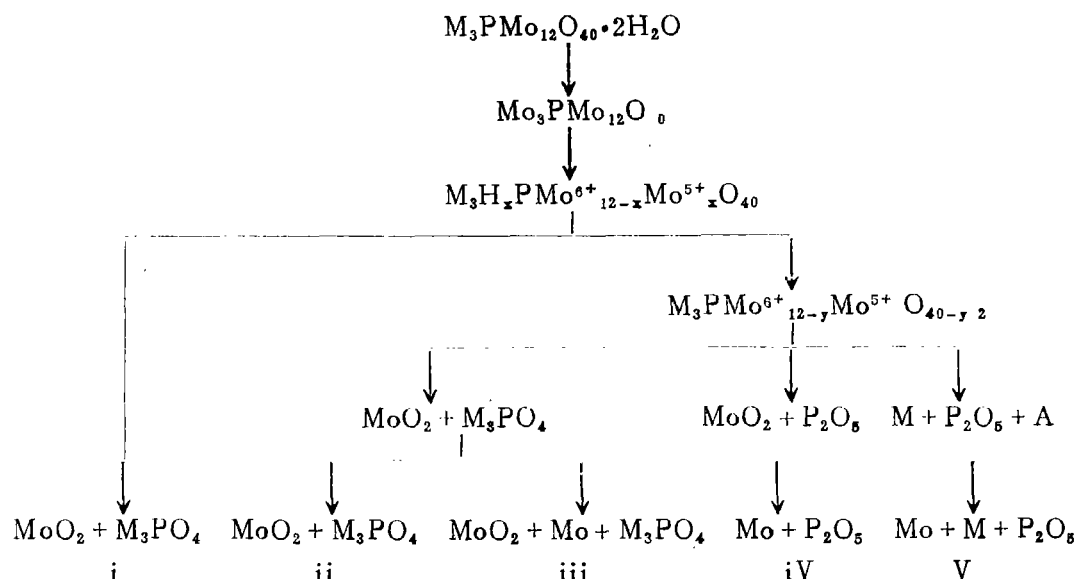
在此阶段, 所有试样的中间固相产物都变成棕黑色, 并且它们的Keggin结构特征红外吸收谱也全部消失。这些产物的粉末X—射线衍射分析表明, 除在铜和银盐试样中分别检测到铜和银外, 其余试样确有单斜晶系 MoO_2 生成。这意味着 Mo^{6+} 和 Mo^{5+} 进一步还原成 Mo^{4+} 导致了Keggin结构的破坏。钼在铜盐、银盐试样中在本阶段以何种状态出现, 还有待进一步的研究证实。

4. 粉末状金属钼的生成阶段

到本阶段, 固相产物均呈黑色。此时从它们的红外谱得不到任何信息, 但它们的粉末X—射线衍射分析证明, 钼磷酸及其铵盐、铜盐和银盐的还原分解产物有金属钼生成。由于铜盐和银盐在此阶段以前就有部分分解, 故实际上它们的最终固相产物是粉状金属钼与这两种金属所组成的混和物。对于钴盐和镍盐来说, 其产物是 Mo 和 MoO_2 的混合物, 而对锰盐和钙盐来说, 只检测到 MoO_2 物相(在另一次实验中, 当温度达 700°C 时, 钙盐固相产物也是 Mo 和 MoO_2 的混合物)。

如不考虑气相产物, 钼磷酸及其盐在氢气中的热分解过程总流程图可总结如下:

* 银盐很不稳定, 在其制备过程中, 就有部分分解。



这里A代表未知物相, M表示为与Keggin阴离子相结合的阳离子的一般符号。流程图下面的i、ii、iii、iv和V分别为钾盐、钙盐和锰盐、钴盐和镍盐、钼磷酸和铵盐以及铜盐和银盐的还原过程。

第三和第四阶段固相产物的定性分析表明, 磷存在于所有试样中, 钾、钙、锰、钴和镍等元素也存在于各自盐类试样中。 P^{5+} 难以还原, 在整个过程中其价态没有发生变化^[6]。钾、钙、锰离子亦不易还原, 因此, 可以认为, 其它的化合价在研究的温度范围内也未发生变化(以无机磷酸盐形式存在)。至于钴和镍元素以何种状态存在, 目前还不得而知, 其固体试样磁化率实验表明, 无铁磁性物质存在, 由此推断, 它们也可能以无机磷酸盐形式存在。

钼磷酸原样及其各阶段分解产物的ESR谱(见图3), 为上面所提出的钼磷酸被氢还原的过程提供了另外的实验依据。原样和最终固相产物无ESR信号, 这分别与钼处在 Mo^{6+} 状态 and 粉末状游离态是相符的。在 200°C 时, 固相产物有ESR信号, 说明有 Mo^{5+} 生成。随着温度的上升, 中间固相产物的ESR逐渐增强(见图3中c和d), 说明Keggin结构中的 Mo^{6+} 被还原成 Mo^{5+} 的数目逐渐增多, 这与我们前面第二阶段所讨论的观点是吻合的。当温度达到 500°C 时, 其中间固相产物仍有ESR信号, 而此时在该固相产物的X—射线粉末衍射图中, 显示了 MoO_2 物相的特征峰, 但这并不排斥还有少量 Mo^{6+} 或其他钼的中间氧化物存在。另外, 由钼磷酸在不同温度时所得固体试样的ESR谱的g值(表3)可以看出, 随着温度的上升, 分子的轴对称性亦越加明显, 这说明随着试样还原程度的加深, 其中间固相产物的分子对称性逐

表3 ESR谱的g值

Table 3 g Values of ESR Spectra

spectra assigned in Fig. 3	a		b		c		d	
	simulated	calcd.	simulated	calcd.	simulated	calcd.	simulated	calcd.
g _I	1.9395	1.9712	1.9358	1.9733	1.9308	1.9718	1.9230	1.9700
g _{II}	1.9120	1.9411	1.8313	1.8673	1.8293	1.8647	1.8351	1.8590

渐降低, 这与Keggin阴离子的Td对称性随着还原的进行使其结构氧丢失而降低的事实是一致的。

从上面的讨论可以看出:

1. 十二钼磷酸及其盐在氢气中的热分解, 一般分四个阶段, 而这些化合物Keggin结构的破坏, 通常在500°C左右。若与Keggin阴离子相结合的阳离子难以还原, 则Keggin结构破坏的温度将高于500°C, 与此相反则低于500°C。

十二钼磷酸及其盐在氢气中, 钼被还原的程度与Keggin阴离子相结合的阳离子的种类有着更加密切的关系: 活泼金属及中等活泼金属的十二钼磷酸盐, 其中的 Mo^{6+} , 在实验的温度范围内, 只能被还原为 Mo^{4+} (MoO_2 形式), 而十二钼磷酸本身及其铵盐和不活泼金属的盐, Mo^{6+} 可被还原为 Mo^0 (粉末状金属钼形式)。从Keggin结构被破坏的最终温度(参见表1)不难看出, 本实验所研究的这些化合物的还原热稳定性次序如下:

K—盐 > Ca—盐 > Mn—盐 > Co—盐 $\geq$ Ni—盐
 > 钼磷酸 = NH_4 —盐 > Cu—盐 > Ag—盐

3. 由气相色谱流出曲线及中间固相产物的ESR谱可知, Keggin阴离子(在保持其结构不变的情况下)的还原机理可分为二类: (1)吸氢还原, (2)脱氧还原。

4. 十二钼磷酸及其盐在氢气中的热分解与它们在氮气中的热分解不同^[5], 在氢气中钼的化合价发生了变化, 而在氮气中钼的化合价没有发生变化。

致谢: 南京师范大学化学系杨民富同志帮助做红外分析以及南京大学现代分析中心睦云霞同志帮助做ESR的测试工作, 在此表示谢意。

参 考 文 献

- [1] Tsuneki, H., Niiyama, H. and Echigoya, E., *Chem. Lett.*, 645(1978).
- [2] Tsuneki, H., Niiyama, H. and Echigoya, E., *Chem. Lett.*, 1183 (1978).
- [3] Katamura, K., Nakamura K., Sakata, K., Misono, M. and Yoneda, Y., *Chem. Lett.*, 89 (1981).
- [4] Eguchi, K., Toyozawa, Y., Furuta, K., Yamazoe, N. and Seiyama, T., *Chem. Lett.*, 1253 (1981).
- [5] Chuvaev, V. F., Mailieva, G.K. and Karpukhina, T.A., *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 264, 900(1982).
- [6] Eguchi, K., Toyozawa, Y., Yamazoe, N. and Seiyama, T., *Journal of Catalysis* 83, 32(1983).
- [7] Niiyama, H., Tsuneki, H. and Echigoya, E., *Nippon Kagaku Kaishi*, 996 (1979).
- [8] Tsigdinos, G.A., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, 13, (4), 267(1974).
- [9] 忻新泉、汪信、张雪琴、戴安邦, 化学学报, 40(12), 1111 (1982).
- [10] Rocchiccioli-Deltcheff, C., Thouvenot, R. and Franck, R., *Spectrochimica Acta*, 32A, 587(1976).
- [11] Vasilev, Kh, Nikolov, T. and Chimbulef, M., *Inst. Mining Met., Trans./ Sect. C* 1968, 77(March), C36-C38.

STUDIES ON THERMAL DECOMPOSITION OF DODECAMOLYBDOPHOSPHORIC ACID AND ITS SALTS WITH HYDROGEN

Wang Jinyong

(Department of Chemistry, Nanjing Normal University)

Xin Xinquan

(Coordination Chemistry Institute, Nanjing University)

Jin Tongzheng

(Center of Modern Analysis, Nanjing University)

Studies on the thermal decomposition of dodecamolybdophosphoric acid and its salts by means of gas-chromatography coupled with IR spectroscopic method, X-ray diffraction analysis and ESR spectroscopic technique. The analysis of the evolved gas and intermediate solid product for the pyrolysis of the above compounds shows that they usually decompose in three or four stages over the 40 to 640°C temperature range. It is found by the experiment that the difficulty with which both the Keggin anion undergoes thermal decomposition and Mo^{6+} in it undergoes reduction towards metallic Mo depends on the particular cation in combination with Keggin anion. If the cation itself is more difficult to be reduced, the Keggin anion and Mo^{6+} in it will likewise be more stable towards decomposition and reduction respectively under the same experimental conditions.

Keywords gas-chromatography dodecamolybdophosphoric acid dodecamolybdophosphates Keggin structure thermal decomposition