

# 稀土—钼二元杂多酸铵盐的合成 和性质研究

陈辉勇 陈琼琳 陈 霖

(福建师范大学化学系)

本文报道了10种稀土元素(La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Er、Yb、Y)分别和钼形成的二元杂多酸铵盐的合成方法,确定了合成产物晶体的组成有两种类型,相应的化学式分别表示为: $(\text{NH}_4)_3\text{LnMo}_7\text{O}_{24}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{LnMo}_8\text{O}_{27}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,并验证了在溶液中存在 $\text{Ln}:\text{Mo}=1:7、1:8、1:14、1:16$ 四种形式的杂多阴离子。此外,根据各种实验的结果,对稀土—钼杂多阴离子的形成以及合成产物的稳定性等进行了讨论。

**关键词:** 稀土 钼 杂多酸盐 合成

钼可与多种非金属元素或金属元素形成二元杂多酸或盐,在相应的杂多阴离子中,杂原子(X)与配体中钼原子的配比(X:Mo)可有1:12、1:9、1:6、2:17、2:10、2:5<sup>(1,2)</sup>及1:7<sup>(3)</sup>等等,但以稀土系列(Ce<sup>IV</sup>除外)作为杂原子的二元杂多钼酸盐的合成和性质研究尚未见报道。作者对这方面的工作进行了初步研究。

## 实 验 部 分

### 一、稀土—钼二元杂多酸铵盐的合成

稀土—7钼杂多酸铵盐的合成:分别称取一定量(2—2.3克)稀土氧化物 $\text{Ln}_2\text{O}_3$ (Ln=La、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy及 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,纯度 $\geq 99.9\%$ )用1:2  $\text{HNO}_3$ 溶解后,用 $\text{NH}_4\text{Ac}$ (30克溶于30毫升水)调节溶液的pH值至4.4左右,另取 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (皆为15克)溶于150毫升水中,用1:1  $\text{HNO}_3$ 调pH值至4.4左右。将以上的各稀土硝酸盐溶液分别滴入温度为35℃左右,并在持续搅拌下的仲钼酸铵溶液中。滴加溶液过程中混合液均出现浑浊,搅拌后随即消失。反应完毕后过滤,滤液在5℃下静置,析出的晶体在 $\text{NaAc-HAc}$ 缓冲液(pH=4.4)中重结晶二次,继用水醇(1:1)混合液及乙醚先后洗涤并晾干。

稀土—8钼杂多酸铵盐的合成:称取稀土氧化物( $\text{Y}_2\text{O}_3$ 1.2克,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 2.0克,

Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.1克)按相同方法合成,仲钼酸铵用量为1.5克溶于100毫升水,反应温度为45—50℃,唯铵盐晶体析出较慢。

## 二、合成产物的组成分析

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>含量测定:采用氨气敏电极测氨法<sup>[4]</sup>。

稀土离子含量测定:采用EDTA滴定法<sup>[5]</sup>。

钼含量测定:采用EDTA滴定法<sup>[6]</sup>,并用八羟基喹啉重量法<sup>[7]</sup>核对。

含水量测定:准确称取样品2—2.5克,480℃下灼烧至恒重,扣除氨含量后,计算含水量。

合成产物的组成分析结果见表1。

表1 稀土—钼二元杂多酸铵盐组成分析结果

Table 1 Analytical Results for Heteropoly Compound

| compound  | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> % | Ln%          | Mo%          | H <sub>2</sub> O% |
|---|--------------------------------|--------------|--------------|-------------------|
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> LaMo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ·16H <sub>2</sub> O | 3.54(3.51)                     | 9.08(9.04)   | 43.91(43.72) | 18.43(18.73)      |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PrMo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ·16H <sub>2</sub> O | 3.57(3.51)                     | 9.22(9.16)   | 43.80(43.65) | 18.43(18.72)      |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> NdMo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ·16H <sub>2</sub> O | 3.54(3.50)                     | 9.30(9.36)   | 43.41(43.56) | 18.50(18.68)      |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> SmMo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ·15H <sub>2</sub> O | 3.59(3.53)                     | 9.77(9.83)   | 43.81(43.89) | 17.70(17.65)      |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> EuMo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ·15H <sub>2</sub> O | 3.56(3.52)                     | 9.96(9.92)   | 43.92(43.85) | 17.85(17.63)      |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> GdMo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ·15H <sub>2</sub> O | 3.55(3.51)                     | 10.20(10.23) | 43.83(43.70) | 17.79(17.57)      |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> DyMo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ·17H <sub>2</sub> O | 3.50(3.42)                     | 10.25(10.30) | 42.79(42.55) | 19.39(19.36)      |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ErMo <sub>8</sub> O <sub>27</sub> ·19H <sub>2</sub> O | 3.10(3.06)                     | 9.42(9.39)   | 43.80(43.54) | 19.51(19.40)      |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> YbMo <sub>8</sub> O <sub>27</sub> ·14H <sub>2</sub> O | 3.24(3.21)                     | 10.25(10.30) | 45.83(45.73) | 15.02(15.01)      |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> YMo <sub>8</sub> O <sub>27</sub> ·19H <sub>2</sub> O  | 3.23(3.21)                     | 5.28(5.28)   | 45.78(45.57) | 20.21(20.30)      |

\* 括号内的数据为理论值

\* calculated values(%) in parentheses

## 三、合成产物的性质研究

通过紫外、红外吸收光谱、X射线粉末衍射、热重—差热分析、薄板层析等各项实验测定,对合成产物的若干性质进行了研究,结果与讨论见下节。

## 结果与讨论

半径较大的稀土元素所形成的二元杂多酸铵盐的化学通式为(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>LnMo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·nH<sub>2</sub>O,系针状晶体,半径较小的则形成另一类铵盐,组成为(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>LnMo<sub>8</sub>O<sub>27</sub>·nH<sub>2</sub>O,晶体呈粒状(以下各略写为LnMo<sub>7</sub>和LnMo<sub>8</sub>)。两种类型晶体的颜色均与它们对应的稀土水合离子的颜色一致。元素Dy可形成DyMo<sub>7</sub>和DyMo<sub>8</sub>两种不同组成的晶体,但DyMo<sub>7</sub>比DyMo<sub>8</sub>易于制备,似可认为系列合成产物的组成变化是在Dy元素处发生。以上两种类型的杂多化合物在性质上有明显的差异。

### 一、稀土—钼杂多化合物的形成验证

(1) 将所得到的铵盐晶体溶于pH为4.4的HAc—NH<sub>4</sub>Ac缓冲液中,并将此溶液通

过Na型阳离子交换树脂,流出液经加碱降解可检出大量的 $\text{Ln}^{3+}$ 离子;另在以上晶体的原溶液中加入适量的草酸不产生沉淀,可证实溶液中的希土离子处于配位状态,形成杂多阴离子。

(2)  $\text{LnMo}_7$ 与 $\text{LnMo}_8$ 的铵盐紫外吸收谱图一致(图1),最大吸收峰 $\epsilon$ 值大于 $10^5$ ,它们与 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 的吸收曲线明显不同,后者在235nm处具有吸收肩峰,而 $\text{LnMo}_7$ 和 $\text{LnMo}_8$ 谱图中此一肩峰均趋消失。其次, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 最大吸收峰位于210nm处,但在 $\text{LnMo}_7$ 和 $\text{LnMo}_8$ 的吸收曲线上,此峰稍向右移位于207nm处。 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 溶液的紫外吸收主要是基于 $\text{Mo}-\text{O}$ 八面体中 $\text{Mo}-\text{O}$ 键的荷移吸收 $[\epsilon^8, \epsilon^9]$ ,而合成产物溶液的紫外吸收出现,表明希土离子与多钼配体配位后,使 $\text{Mo}-\text{O}$ 八面体所处的化学环境有所改变,因而相应的紫外吸收产生差异。

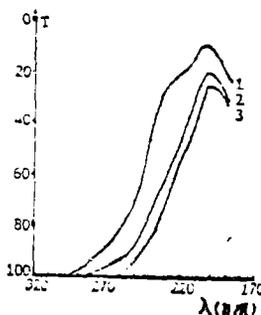


图1 希土-钼二元杂多酸铵盐及仲钼酸铵的紫外吸收光谱

( $c = 5.05 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ )

Fig. 1 UV absorption spectra of  $\text{SmMo}_7$  and  $\text{YbMo}_8$  compared

with  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$

1.  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$
2.  $(\text{NH}_4)_3\text{SmMo}_7\text{O}_{24} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
3.  $(\text{NH}_4)_3\text{YbMo}_8\text{O}_{27} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

(3) 图2为 $\text{LnMo}_7$ 、 $\text{LnMo}_8$ 及 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 的红外谱图(只给出 $1800\text{cm}^{-1}$ 以下阴离子的特征吸收部分, KBr压片)。  $\text{LnMo}_7$ 和 $\text{LnMo}_8$ 的红外吸收有所不同, 它们与 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 的对照也有明显差异。表2列出这三者的红外吸收峰值, 参照图2可知从 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 形成 $\text{LnMo}_7$ 和 $\text{LnMo}_8$ 后, 一些吸收峰发生了位移或者消失, 一些原来的吸收峰的吸收强度也发生了变化, 说明形成杂多化合物后, 多钼配体中 $\text{Mo}-\text{O}$ 键合力已发生了较大的变化, 这也说明了系列轻、重希土离子和多钼配体可分别形成不同类型的二元杂多化合物。

(4) 比较 $\text{NdMo}_7$ 和 $\text{YbMo}_8$ 晶体的X射线粉末衍射图谱(图3), 从两者的衍射峰最大位置以及总的变化趋势差别, 说明 $\text{LnMo}_7$ 和 $\text{LnMo}_8$ 两类晶体在结构上是有区别的。

## 二、溶液中希土-钼杂多阴离子的组成及形成讨论

本文应用紫外分光光度法测定了希土与钼酸盐在合成反应中的摩尔比率。

图4(a)及(b)表明, Nd的系列溶液, 吸收曲线在摩尔比为 $\text{Nd}:\text{Mo} = 1:7$ 和 $1:14$ 处均出现转折, 说明溶液中存在组成为 $\text{LnMo}_7$ 和 $\text{LnMo}_{14}$ 两种杂多阴离子, Yb系列则存

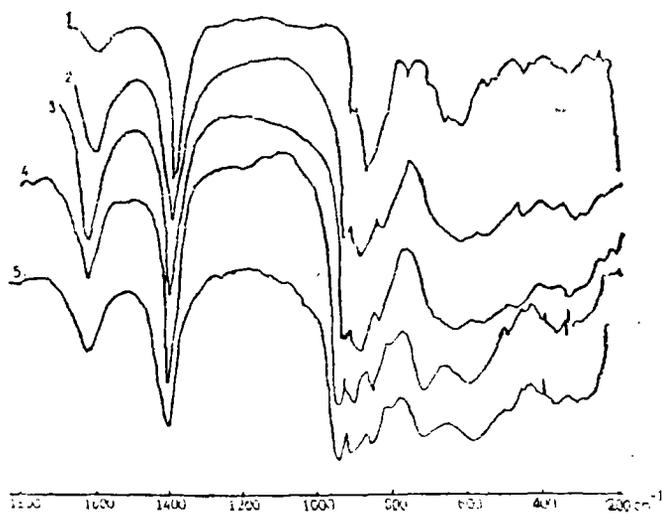


图2 希土-钼二元杂多酸铵盐及仲钼酸铵的红外吸收谱图

Fig. 2 IR absorption spectra of some molybdolanthanates compared with molybdate

1.  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
2.  $(\text{NH}_4)_2\text{SmMo}_7\text{O}_{24}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$
3.  $(\text{NH}_4)_2\text{NdMo}_7\text{O}_{24}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$
4.  $(\text{NH}_4)_3\text{ErMo}_8\text{O}_{27}\cdot 19\text{H}_2\text{O}$
5.  $(\text{NH}_4)_3\text{YbMo}_8\text{O}_{27}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$

表2  $\text{NdMo}_7$ 、 $\text{YbMo}_8$ 和 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 的红外吸收频率

Table 2 Frequencies of IR Absorption of  $\text{NdMo}_7$  and  $\text{YbMo}_8$  Compared with  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$

| compound  | frequency, $\text{cm}^{-1}$ |     |     |     |     |     |
|---|-----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$    | 935                         | 890 |     | 795 | 685 | 645 |
| $(\text{NH}_4)_2\text{NdMo}_7\text{O}_{24}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ | 940                         | 895 | 850 |     | 635 | 565 |
| $(\text{NH}_4)_3\text{YbMo}_8\text{O}_{27}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ | 940                         | 895 | 850 | 800 | 715 | 600 |

在组成为 $\text{YbMo}_8$ 和 $\text{YbMo}_{16}$ 两种杂多阴离子。

另行测定按 $\text{Nd}:\text{Mo}=1:14$ 和 $\text{Yb}:\text{Mo}=1:16$ 配比合成的溶液紫外吸收谱图, 仍与按 $\text{Nd}:\text{Mo}=1:7$ 和 $\text{Yb}:\text{Mo}=1:8$ 配比量合成的溶液的吸收谱图一致, 表明在 $\text{Nd}:\text{Mo}=1:14$ 和 $\text{Yb}:\text{Mo}=1:16$ 溶液中, 也已不存在游离的仲钼酸根离子。各希土离子在溶液中虽然可形成以上两种组成的杂多阴离子, 但仅能从溶液中析出 $\text{Ln}:\text{Mo}=1:7$ 或 $1:8$ 的两类铵盐晶体。

本文根据实验结果对希土-钼杂多阴离子的形成及晶体析出提出了以下初步见解: 当溶液的pH为4.4左右, 溶液中可存在 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 及 $\text{Mo}_8\text{O}_{27}^{6-}$ 基团<sup>[10]</sup>。基于希土离子半径的依序递减, 相应的离子势递增, 在溶液中离子势较大的希土离子趋向与一个及二个8钼配体配位; 而离子势较小的希土离子则趋向与一个及二个7钼配体配位。当希土离

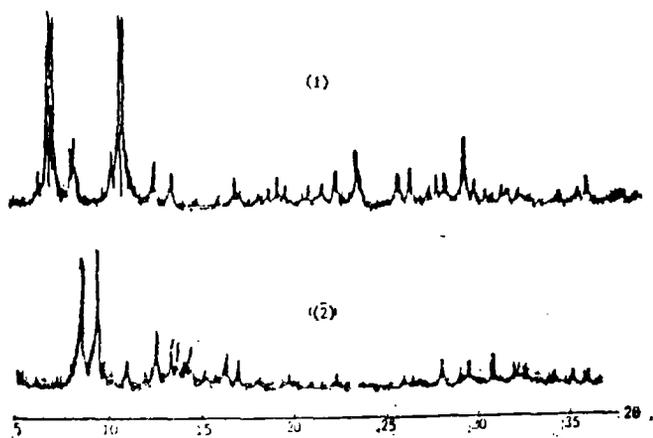


图3 希土-钼二元杂多酸铵盐的X-射线粉末衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction spectra of  $\text{NdMo}_7$  and  $\text{YbMo}_7$  ( $\text{Cu-K}\alpha$ )  
(1)  $(\text{NH}_4)_3\text{YbMo}_7\text{O}_{27}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$  (2)  $(\text{NH}_4)_3\text{NdMo}_7\text{O}_{27}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$

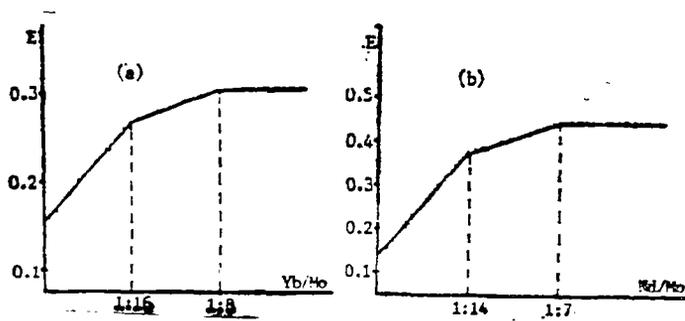


图4 溶液的E值随Ln/Mo摩尔比的变化

Fig. 4 Variation of E values with mole ratios of Ln to Mo ( $C_{\text{Mo}} = 3.861 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ )  
(a) below 335nm, after adding different amount of  $\text{Yb}^{3+}$   
(b) below 330nm, after adding different amount of  $\text{Nd}^{3+}$

子与两个7钼或8钼配体配位时, 希土离子位于中心, 当仅与一个7钼或8钼配体配位时, 另一个多钼配体离去所留下的空位则由水分子配位顶替, 成为杂多阴离子中的组成水。溶液中未能析出组成为1:14和1:16的晶体, 则可能是由于两配体之间存在的电性互斥和空间因素影响所致。

### 三、希土-钼二元杂多酸铵盐的稳定性

#### (1) 合成产物晶体和溶液的稳定性

$\text{LnMo}_7$ 型铵盐晶体均不稳定, 从母液析出后若不立即分离, 则逐渐转化成不溶物, 而且颜色从水合离子的颜色转为希土氧化物的颜色, 分离所得的晶体若只用水洗涤而未经

醇、醚等进一步处理,放置数日后将转化成不溶物,颜色同样发生变化。将 $\text{LnMo}_7$ 铵盐晶体溶于水时,也易发生分解使溶液变混浊,水温高于 $20^\circ\text{C}$ 时尤甚。以上的结果表明,除溶液的pH值外,游离水对 $\text{LnMo}_7$ 的稳定性也是一个重要的影响因素。若将晶体与钼酸铵共溶于水则无分解现象发生。

$\text{LnMo}_8$ 型铵盐晶体则相对稳定,久置或溶于水均不易分解。

把上述两类铵盐溶液分别在硅胶薄板上进行层析比较,展开剂为 $\text{pH}=4.5$ 的 $\text{NaAc-HAc}$ 缓冲液,展开结果,两者均只出现一个斑点且 $R_f$ 值相近,但 $\text{LnMo}_8$ 的斑点有明显的拖尾现象,也说明 $\text{LnMo}_8$ 确比 $\text{LnMo}_7$ 稳定。

$\text{LnMo}_7$ 溶液的热稳定性与其pH值有关,当pH值约为4.4时,溶液加热到 $60^\circ\text{C}$ 以上发生分解,而 $\text{LnMo}_8$ 晶体即使溶于水,其溶液也可加热至 $65^\circ\text{C}$ 而不分解。 $\text{LnMo}_7$ 晶体在 $150^\circ\text{C}$ 下加热两小时,其产物基于失水不再溶于水,相应的红外谱图(图5)表明其结构已不同于 $\text{LnMo}_7$ 。同样条件下, $\text{LnMo}_8$ 晶体则稳定不分解。

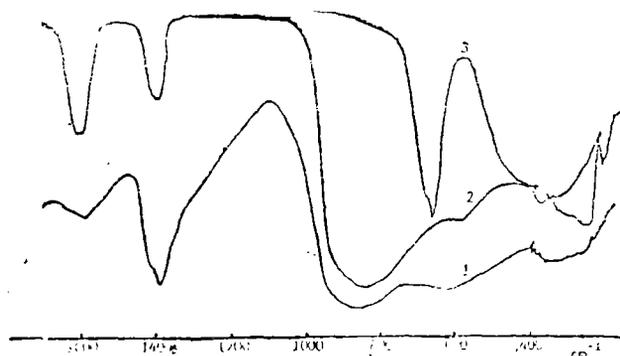
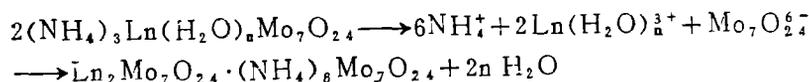


图5 溶液中分解产物的红外光谱

Fig. 5 IR absorption spectra of decomposed products

1.  $\text{NdMo}_7$  after being heated at  $150^\circ\text{C}$  about 2 hours
2.  $\text{NdMo}_7$  decomposed product from solution
3.  $\text{Nd}_2\text{O}_3$

作者测定了 $\text{LnMo}_7$ 分解前后溶液的pH值保持不变;分析了分解产物中稀土、钼的配比仍为 $1:7$ ;并测定了溶液里分解产物的红外谱图(图5)。根据上述结果及 $\text{LnMo}_7$ 杂多阴离子可能的结构,作者认为 $\text{LnMo}_7$ 铵盐在溶液和晶体中均存在 $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24})]^{3-}$ 基团,当晶体受热或在溶液中或有游离水存在的环境下均可能发生如下的转化,失去组成水,生成难溶的 $\text{Ln}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 复盐



因此分解过程中颜色从水合离子颜色转变为氧化物的颜色,而pH值不变,因为多钼基团没有变化。晶体热分解产物与溶液中分解所得沉淀的红外谱图近似(图5),说明分解过程所发生的变化是类似的,但与 $\text{Ln}_2\text{O}_3$ 的谱图有所不同。图5中分解后的产物在

$1000\text{cm}^{-1}$ 以下无吸收锐峰,则可能是分解形成复盐后,其中两种不同的多钼酸盐吸收叠加导致。

$\text{LnMo}_8$ 由于 $\text{Ln}^{3+}$ 离子的离子势较大,因此 $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_a(\text{Mo}_8\text{O}_{27})]^{3-}$ 中 $\text{Ln}^{3+}$ 与组成水的配位力增强,较难失水转化成不溶物。其次,不同的多钼配体也可能是其稳定性较强的另一因素。

$\text{LnMo}_7$ 或 $\text{LnMo}_8$ 铵盐与 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 共溶时所得溶液稳定性变大,则主要是由于所共溶的 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 在溶液中提供了多钼配体,抑制了 $\text{LnMo}_7$ 或 $\text{LnMo}_8$ 的分解反应从而增大它们的稳定性,又由于多钼配体的浓度增大,这两种杂多阴离子也可能部分转化成 $\text{LnMo}_{14}$ 和 $\text{LnMo}_{16}$ 。

## (2) TGA-DTA曲线

$\text{LnMo}_7$ 和 $\text{LnMo}_8$ 铵盐的TGA-DTA曲线差别较大(图6),但同一类型的铵盐曲线则基本一致。

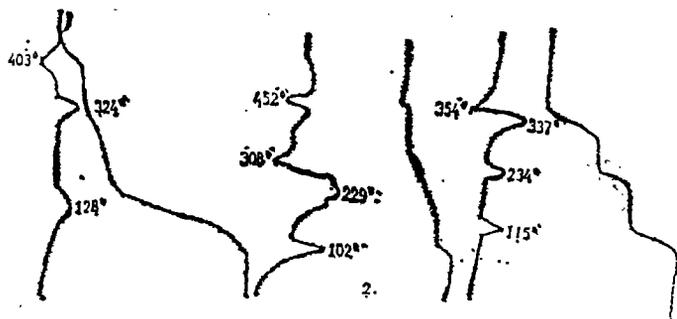


图6 稀土-钼二元杂多酸铵盐的差热及热重分析曲线

Fig. 6 TGA and DTA curves (step up temperature rate 5/min)

1.  $(\text{NH}_4)_3\text{GdMo}_7\text{O}_{24} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
2.  $(\text{NH}_4)_3\text{YbMo}_8\text{O}_{27} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
3.  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

分析 $\text{LnMo}_7$ 铵盐的DTA曲线,128°C左右的吸热峰应为结晶水及组成水的失去,因为组成水与 $\text{Ln}^{3+}$ 离子的结合力弱,在TGA-DTA曲线上难以与结晶水区分开,相应的TGA曲线上则呈现出大量的失重。DTA曲线上324°C左右的吸热峰应为分子脱氨引起,403°C左右的放热峰则为结构完全降解为简单的氧化物所致。

对于 $\text{LnMo}_8$ ,其失水过程较 $\text{LnMo}_7$ 复杂。其中102°C处吸热峰只对应于晶格水的失去,相应TGA曲线上的失重明显比 $\text{LnMo}_7$ 在第一吸热峰处的失重少得多。229°C左右大的吸热带则应为组成水和部分氨失去所导致, $\text{LnMo}_8$ 中重稀土离子与水配体的结合力较强,因此组成水失去的温度较 $\text{LnMo}_7$ 为高。在308°C处的放热峰则可能是部分氨氧化所致,452°C的放热峰则是由于结构完全降解为简单的氧化物。

图6还给出 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 的TGA-DTA曲线,从它与 $\text{LnMo}_7$ 和 $\text{LnMo}_8$ 的TGA-DTA曲线的明显差异,也可进一步说明二元杂多化合物的形成。

## 参 考 文 献

- [1] Tsigdinos, G.A., *Topics in Current Chemistry*, 76, 31(1978).
- [2] Pope, M.T., *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, Tokyo(1984).
- [3] Boy, A., Chaudhury, M., *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 56, 2827(1983).
- [4] Vesely, J. et al., *Analysis with Ion-Selective Electrodes*, New York-London(1978).
- [5] Peacock, R.D., Weakley, T.J.R., *J.Chem.Soc.*, (A) 1836(1971).
- [6] 岩石矿物分析编写小组, 岩石矿物分析, 地质出版社(1975).
- [7] Bassett, J. et al., *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, 4th ed., 472.
- [8] 刘景福, 周延修等, 吉林师范大学学报, (2) 28(1980).
- [9] Казанский, Л.П., Торненькова, Е.А., Сипцын, В.И., Л.А.Н., 213, 118(1973).
- [10] Boeschen, F. et al., *Acta Cryst.*, B30, 48(1974).

## PREPARATIONS AND PROPERTIES OF HETERO- ROPOLYMOLYBDATES CONTAINING LANTHANOID HETEROATOMS

Chen Huiyong Chen Qionglin Chen Cai

(Department of Chemistry, Fujian Teachers' University, Fuzhou)

A series of ammonium salts of the anions  $\text{LnMo}_7\text{O}_{24}(\text{H}_2\text{O})_n^{3-}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy}$ ) and  $\text{LnMo}_8\text{O}_{27}(\text{H}_2\text{O})_n^{3-}$  ( $\text{Ln} = \text{Er, Yb, Y}$ ) in solid state have been prepared, while in solution,  $\text{Ln}^{3+}$  ions can react with  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  or  $\text{Mo}_8\text{O}_{27}^{6-}$  to form heteropolyanions as  $\text{LnMo}_7\text{O}_{24}(\text{H}_2\text{O})_n^{3-}$  and  $\text{Ln}(\text{Mo}_7\text{O}_{24})_2^{9-}$  or  $\text{LnMo}_8\text{O}_{27}(\text{H}_2\text{O})_n^{3-}$  and  $\text{Ln}(\text{Mo}_8\text{O}_{27})_2^{9-}$ , respectively. Their existence were proved by spectrophotometry.

The nature of formation and the condition of preparation of these salts have been investigated by chemical and instrumental methods. In contrast to  $(\text{NH}_4)_3(\text{LnMo}_8\text{O}_{27}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_3(\text{LnMo}_7\text{O}_{24}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  are less stable than the former either in solution or in solid state. A probable explanation has been given.

**Keywords** rare earth molybdenum heteropoly salt synthesis