

固体过氧钼酸的制备及其性质研究

王志宏

蒋安仁

(复旦大学化学系, 上海 200433)

本文提供了制备固体过氧钼酸的新方法, 它以 Na_2MoO_4 为原料, 按 $\text{Mo}:\text{H}_2\text{O}_2=2.00:1.05$ (摩尔比) 和游离酸度为 0.40 mole/dm^3 的量加入 H_2O_2 和 HNO_3 , 然后在 50°C 条件下加热 20 小时, 析出 $\text{Mo}:(\text{O}_2):\text{H}_2\text{O}=2:1:2$ 的固体过氧钼酸, 得率 96%。用热分析和超高真空程序升温质谱研究了它的性质, 并推断其可能结构。

关键词: 过氧钼酸 聚过氧钼酸

引言

固体过氧钼酸是一种具有弱氧化性的酸, 它对环氧化、Friedel-Crafts 反应以及 Beckmann 重排等都有良好的催化活性^[1]。文献^[1,2]上报道的用 30% H_2O_2 与 MoO_3 的制备方法, 含过氧量不稳定。本文提供了一条组成稳定、得率高的制备固体过氧钼酸的新方法。

实验和结果

一、制备和组成分析

称取化学纯 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 45.0 克, 溶于 100 ml 水中, 经冰水冷却后, 加入 H_2O_2 (30%) 10 ml ($\text{Mo}:\text{H}_2\text{O}_2=2.00:1.05$) 和浓 HNO_3 (66%) 29.2 ml (游离酸度为 0.40 mole/dm^3)。溶液在 50°C 条件下加热搅拌 20 小时, 析出过氧钼酸固体, 经冰水冷却后, 过滤, 再依次用冷却过的 0.40 mole/dm^3 HNO_3 500ml、 H_2O 100ml 和无水乙醇 50 ml 洗涤, 室温干燥, 得粉状桔黄色固体过氧钼酸, 得率 96%。产品在过滤和洗涤整个过程中都未出现胶化现象。固体过氧钼酸中的 MoO_3 含量用 EDTA- NH_2OH 法测定, 过氧基 (O_2^-) 含量经 H_3PO_4 溶解样品后用碘量法测定, 得结果为: MoO_3 -80.85%, O_2^- -9.04%。经对多批样品进行分析, O_2^- 含量稳定在 8.80~9.28% 之间。产品中 Na^+ 含量经 GGX-1 原子吸收光度计测定小于 50ppm。

二、热稳定性研究

热分析: 用 LCT-2 差热分析仪对过氧基含量为 9.04% 的样品进行测试, 发现有两个吸热分解峰, 峰温 90° 和 208°C (图 1)。第一次失重 3.18%, 第二次 16.09%, 总失重 19.27%。它与按组份分析结果 ($\text{MoO}_3:\text{O}_2^-:\text{H}_2\text{O}=1.99:1.00:1.99$) 计算得出的理论值 19.15% 非常相近。

超高真空程序升温质谱: 仪器由样品温控系统和四极质谱检测系统组成, 两者用真空泄漏阀相连。温控系统用程序控温仪控制, 接油扩散泵, 真空度 1×10^{-6} torr。检测系统与钛泵相接, 真空度 1×10^{-9} torr。升温前样品先抽空至 1×10^{-5} torr, 以清除表面吸附的气体杂质, 然

后程序升温,升温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 。样品分解出的气体产物通过真空泄漏阀进入检测室进行检测,结果见图2。图中表明,固体过氧钼酸失 H_2O 分两步进行,第一步 70°C 开始, 140°C 速度最快;第二步失水在第一步进行时已经开始, 200°C 最快。固体过氧钼酸失 O_2 (分解过氧基)分三步进行,三步之间失氧量的关系(相应于分解过氧基量的关系)近似于 $1:5:30$,即第一步分解过氧基 3% , 第二步分解 14% , 第三步分解 83% , 分解温度分别为 109° 、 156° 和 190°C 。

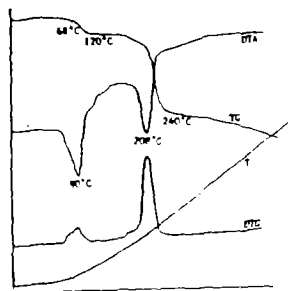


图1 固体过氧钼酸热分析图

Fig.1 Thermal analysis curves of solid peroxomolybdic acid

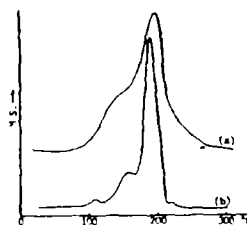


图2 固体过氧钼酸热分解过程中质谱检测图

Fig.2 Mass spectroscopy detection of solid peroxomolybdic acid in the thermal decomposition process
(a) $^{18}\text{H}_2\text{O}$ (b) $^{32}\text{O}_2$

讨 论

一、制备方法的讨论

文献上报导的用 $30\% \text{H}_2\text{O}_2$ 与 MoO_3 反应的制备方法,产品含 O_2^{2-} 量不稳定,从 $0.3 \sim 0.9 \text{mole O}_2^{2-} / \text{mole Mo}$ 范围内变化。新方法由于是在均相条件下进行,因而能够获得过氧基含量稳定的固体过氧钼酸,过氧基含量为 $0.5 \text{mole O}_2^{2-} / \text{mole Mo}$ 。

制备固体过氧钼酸时采用的反应时间、反应温度和反应酸度等条件是重要的。反应时间少于 15 小时 (50°C) 的结果不但沉淀不完全,而且沉淀在过滤和洗涤时普遍引起胶化,反应 16 小时的沉淀虽不胶化,但沉淀率仅达 91% 。反应温度过低,过氧基分解速度减慢,产品得率下降, 45°C 时得率为 80% , 温度过高,产品 O_2^{2-} 含量偏低,从产品的热分析结果可知,当温度高于 68°C 时, O_2^{2-} 基已有部份分解。反应时的游离酸度如低于 $0.3 \text{mole H}^+ / \text{dm}^3$ 时,沉淀率明显下降(图3),而且杂质钠不易除去。在 $0.20 \text{mole H}^+ / \text{dm}^3$ 酸度条件下制备过氧钼酸时,沉淀率不但仅及 83% , 钠离子含量也高达 1.0% 。

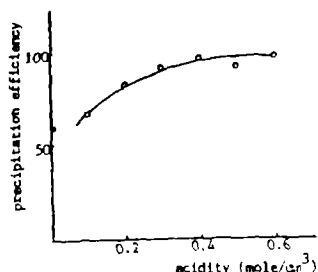


图3 酸度对过氧钼酸沉淀率的影响

Fig.3 Effect of acidity on the precipitation efficiency of solid peroxomolybdic acid (50°C , 20h)

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 虽是一种钼常用试剂,但不能用它取代 Na_2MoO_4 直接制备固体过氧钼酸。在上述相同条件下用 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 作原料进行反应,得率仅及 33%。将酸度提高到 0.6mole/dm^3 , 得率也并未增加,其原因与不能用仲钨酸钠直接用配位均相法制备钨酸⁽³⁾ 一样。仲钨酸盐是 MoO_6 八面体共边结构,而固体过氧钼酸(钼酸的“取代物”)是 MoO_6 共顶结构,从稳定的共边结构转变成共顶结构,必须克服较大的熵,在低酸度和常温下反应是不能达到这个目的的。用 Na_2MoO_4 作原料,在有 H_2O_2 存在时,可使 MoO_4^{2-} 在酸化过程中跳过同多酸聚合区,直接进入沉淀的酸性环境,也就是说, H_2O_2 配位剂能阻止 MoO_4^{2-} 形成共边结构的钼同多酸。当钼同多酸形成后,配位能力较弱的 H_2O_2 不能将它解聚,从而严重影响固体过氧钼酸的得率。

二、固体过氧钼酸结构的讨论

固体过氧钼酸的结构文献⁽¹⁾ 上虽有报导,但无明确结论。本工作根据组成分析、热分析和热分解质谱检测,提出比较可靠的结构。 MoO_4^{2-} 与 H_2O_2 以 2:1 摩尔比在酸性条件下制得的配合物 $\text{Mo}_4\text{O}_{12}(\text{O}_2)_2^{4-}$ 的结构已被研究⁽⁵⁾ (图 4),固体过氧钼酸可认为是它加热后的水解聚合物。已知固体过氧钼酸的化学组成为 $\text{MoO}_3 \cdot (\text{O}_2^{2-}) \cdot \text{H}_2\text{O} = 1.99:1.00:1.99$,

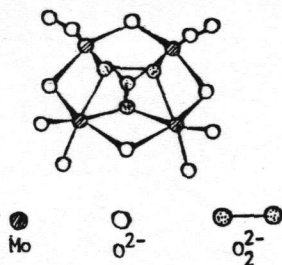
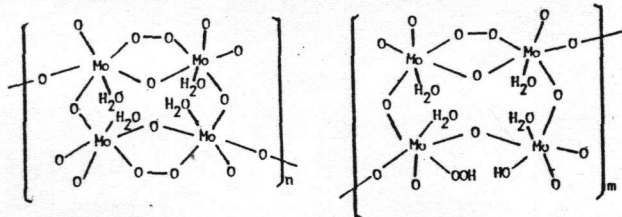


图 4 $\text{Mo}_4\text{O}_{12}(\text{O}_2)_2^{4-}$ 的结构

Fig.4 Structure of $\text{Mo}_4\text{O}_{12}(\text{O}_2)_2^{4-}$

其中过氧基组份与钼原子结合可认为有三种形式,一是以易分解的 H_2O_2 形式,占 3%,二是以 $-\text{OOH}$ 基形式结合,属 Vaska II_a 类配合物,分解温度稍高⁽⁴⁾,占 14%,三是以 $-\text{O}-\text{O}-$ 基与两个钼原子结合,属 Vaska II_b 类配合物,分解温度较高,占总量的 83%,是固体过氧钼酸中主要的结合形式。固体过氧钼酸是以 $\text{M}_4\text{O}_{12}(\text{O}_2)_2^{4-}$ 配合物作母体,再经过酸化水解聚合而得的产物,它的结构基元是如下形式:



其中 $n > m$, 链节 n 结构基元为主。链节 m 结构基元是 n 节中 $\text{Mo}-\text{O}-\text{O}-\text{Mo}$ 进一步水解的结果。过氧钼酸固体溶解度较小的原因是由于它是一个聚合大分子。

参 考 文 献

- (1) Barry, H.F., Mitchell, P.C.H., "Chemistry and Uses of Molybdenum" 4th International Conference 241, (1981).
- (2) Yasuhiko Kurusu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54, 293(1981).
- (3) 蒋安仁、庞震、顾翼东, 高等学校化学学报, 8, 403(1987).
- (4) Vaska, L., *Acc. Chem. Res.*, 9, 175(1976).

[5] Stomberg, R., Trysberg, L., Larking, I., *Acta Chem. Scand.*, **24**, 2678(1970).

STUDIES OF PREPARATION AND PROPERTIES OF SOLID PEROXOMOLYBDIC ACID

Wang Zihong Jiang Anren

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

A new method is purposed for the preparation of peroxomolybdic acid in this paper. The reaction proceeded for 20 hours at 50℃ using H_2O_2 as complex agent, Na_2MoO_4 as starting material ($\text{Mo}:\text{H}_2\text{O}_2=2.00:1.05$) and the free acidity of solution was 0.40 mole HNO_3/dm^3 . The yield was 96%. Its chemical component shows the ratio $\text{Mo}:(\text{O}_2):\text{H}_2\text{O}=2:1:2$. The physical properties of the acid were studied by thermal analysis and mass spectroscopy detection, and the structure of this compound has also been inferred.

Keywords: peroxomolybdic acid poly-peroxomolybdic acid