

Keggin 结构钼磷和钼硅杂多酸盐热稳定性研究

王恩波* 牛景扬 许林 周端文

(东北师范大学化学系, 长春 130024)

本文用 TG-DTA、DSC 热谱、变温红外光谱、X 射线衍射和溶解性实验方法, 对四十一种 Keggin 结构钼磷和钼硅杂多酸的碱金属、碱土金属、过渡金属、稀土元素以及有机阳离子盐的热稳定性进行了系统的研究, 初步讨论了影响热稳定性的因素, 得到了一些有意义的结论。

关键词: 杂多酸盐 Keggin 结构 热稳定性

杂多化合物是一类金属—氧簇化合物, 具有酸性和氧化还原性, 还具有氧化物和分子筛的结构特征。近些年来, 它作为一种新型的多功能催化剂, 在工业催化上得到广泛应用^[1-3]。钼的杂多酸盐具有较高的氧化性和催化活性, 可作为均相和多相催化剂, 其催化活性和选择性随抗衡阳离子的不同有所不同。有关 Keggin 结构钼的杂多酸盐的热性质, 曾有过文献报道^[4,5], 但由于种类较少, 实验方法单一, 得到的结论不尽完善和系统。本文用 TG-DTA、DSC、变温红外光谱、X 射线衍射和溶解性实验方法, 对四十一种 Keggin 结构钼磷和钼硅杂多酸的碱金属、碱土金属、过渡金属、稀土元素以及有机阳离子盐的热稳定性进行了系统的研究, 讨论了影响热稳定性的有关因素, 从而为杂多酸(盐)的催化剂设计等, 提供了有意义的信息。

实 验 部 分

一. 仪器与测试

热分析采用 Rigaku 热分析仪, 加热速度为 10℃/分, 空气流速 50mL/分, 温度范围 20–700℃, 纸速 2.5mm/分。红外光谱用美国产 Alpha Centauri FT/IR 光谱仪, KBr 压片, 400–4000cm⁻¹。紫外光谱用 Beckman-DU8B (美国产) 分光光度计。X 射线衍射分析用日本理学电机株式会社产, D/max-III C 自动 X 射线衍射仪, Cu 靶, Ni 滤片。电导滴定用 DDS-11A 型电导率仪。DSC 测定采用 Perkin-Elmer T Series Thermal Analysis System, 温度范围 30–600℃, 升温速度 10℃/分。原子吸收元素分析用 Perkin-Elmer 3030 原子吸收分光光度计。

二. 杂多酸盐的制备

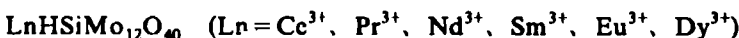
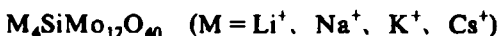
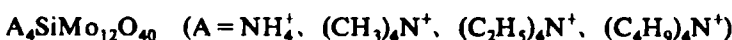
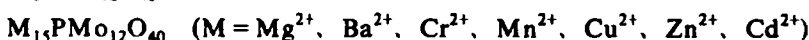
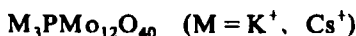
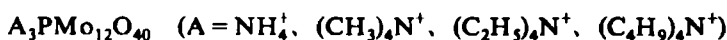
首先按文献[6]方法合成杂多酸, 然后用杂多酸和抗衡阳离子的碳酸盐或氯化物反应制得相应的杂多酸盐。合成所用化学试剂均为分析纯。杂多酸盐的表征由 IR 光谱和紫外光谱鉴定阴离子结构, 由原子吸收分光光度分析和化学分析测定抗衡阳离子的含量, 有机阳离子的含

本文于1993年9月30日收到。

国家自然科学基金资助课题。

* 通讯联系人。

量由 TG 曲线求得。经表征所合成杂多酸盐的分子式如下 (略去结晶水):



结果与讨论

一. 有机阳离子盐

这类盐的热稳定性除 NH_4^+ 盐外^[5], 其余均未见文献报道。图 1 是这些阳离子的钼磷酸盐 ($A_3PMo_{12}O_{40}$) 和钼硅酸盐 ($A_4SiMo_{12}O_{40}$) 的 TG-DTA 热谱图。由图可见, 这四种有机阳离子钼磷酸盐的 TG 和 DTA 曲线明显不同。铵盐和四甲基铵盐的失重分为两个阶段。第一步失去结晶水, 失水温度分别为 72℃ 和 38℃。由 TG 曲线失重数据计算可知, 失去水分子数分别为六个和一个。在第二步失重时, 铵盐和四甲基铵盐表现得并不一致。铵盐的失重一步结束, 然后出现一放热峰。四甲基铵盐的失重则分为相近的两步, 分别对应于失去 CO_2 、 H_2O 和 N_2 , 相应的 DTA 曲线出现两个放热峰, 第一个放热峰对应于有机基团的氧化^[7], 而第二个放热峰对应于分解产物的结晶化, 相应的热分析数据列于表 1。

四乙基铵盐和四丁基铵盐的 TG 曲线只有一个失重阶段, 表明分子中不含结晶水。与四甲基铵盐相似的是, 它们的一个失重阶段分为连续的两步。对应的 DTA 曲线上均呈现两个放热峰, 且随着有机阳离子的增大, 相应的放热峰位置前移, 杂多酸盐与水结合能力减弱, 这是因为较大的有机阳离子更易于被氧化。第二个放热峰的前移说明失去抗衡阳离子的杂多阴离子难以稳定存在, 短时间内即分解。这四种有机阳离子的钼硅酸盐热性质与钼磷酸盐相似, 只是热稳定性较差, 其热分析数据列于表 1。

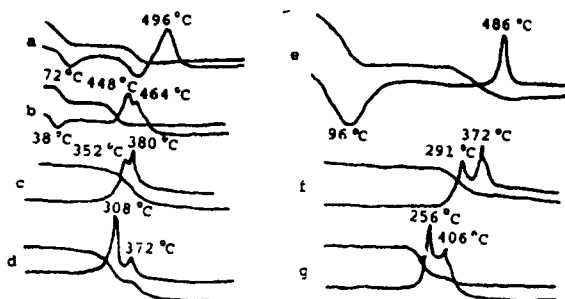


图 1 有机阳离子钼磷酸盐和钼硅酸盐的 TG-DTA 谱

Fig.1 TG-DTA spectra of molybdophosphate and molybdosilicate of organic cation

- a. $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$ b. $[(CH_3)_4N]_3PMo_{12}O_{40}$ c. $[(C_2H_5)_4N]_3PMo_{12}O_{40}$ d. $[(C_4H_9)_4N]_3PMo_{12}O_{40}$
 e. $(NH_4)_4SiMo_{12}O_{40}$ f. $[(C_2H_5)_4N]_4SiMo_{12}O_{40}$ g. $[(C_4H_9)_4N]_4SiMo_{12}O_{40}$

表 1 有机阳离子杂多钼酸盐的热分析数据

Table 1 Thermoanalysis Data for Heteropoly Molybdenate of Organic Cations

compounds	weight loss 1st stage		endoth- mic peak temp. (°C)	weight loss 2nd stage		weight loss 3rd stage		1st exothermic peak temp.(°C)	2nd exothermic peak temp.(°C)
	wt.loss (mg)	compos. (mol ⁻¹)		wt.loss (mg)	compos. (mol ⁻¹)	wt.loss (mg)	compos. (mol ⁻¹)		
(NH ₄) ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	1.1	6H ₂ O	72	0.7	3NH ₃ 1.5H ₂ O			496	
[(CH ₃) ₄ N] ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	0.2	H ₂ O	38	1.7	12CO ₂ 9H ₂ O	0.45	1.5N ₂	448	464
[(C ₂ H ₅) ₄ N] ₃ PMo ₁₂ O ₄₀				0.4	11CO ₂ 27H ₂ O	0.3	1.5N ₂ 3CO ₂ , 3H ₂ O	352	380
[(C ₄ H ₉) ₄ N] ₃ PMo ₁₂ O ₄₀				0.7	31CO ₂ 37H ₂ O	0.45	1.5N ₂ 17CO ₂ 17H ₂ O	308	372
(NH ₄) ₄ SiMo ₁₂ O ₄₀	2.1	12H ₂ O	96	1.0	NH ₃ 2H ₂ O			486	
[(C ₂ H ₅) ₄ N] ₄ SiMo ₁₂ O ₄₀				0.65	27CO ₂ 35H ₂ O	0.20	2N ₂ 5CO ₂ 5H ₂ O	291	372
[(C ₄ H ₉) ₄ N] ₄ SiMo ₁₂ O ₄₀				0.85	48CO ₂ 56H ₂ O	0.35	2N ₂ 16CO ₂ 16H ₂ O	256	406

二. 碱土金属盐

从碱土金属离子的钼磷酸盐热谱(图 2)可见, DTA 曲线上放热峰位置逐渐前移, 与 DSC 曲线比较可得出相同的结论(图 3)。将 DTA 曲线上的放热峰温度对抗衡阳离子元素的主量子数作图可得一直线。将 DSC 曲线上的放热峰温度对主量子数作图, 可得相似的直线(图 4)。随主量子数增加, 放热峰温度降低, 即杂多酸盐趋于不稳定。为了确定热分解温度, 我们测定了 Ba_{1.5}PMo₁₂O₄₀ 的变温红外光谱(图 5)和溶解性试验(表 2)。实验结果表明, Ba_{1.5}PMo₁₂O₄₀ 在 390°C 已经开始分解, DTA 曲线的放热峰很接近这个盐的真实热分解温度。当比较杂多酸盐的相对热稳定性时, DSC 与 DTA 可得出一致的结论。

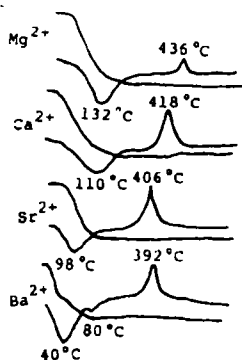


图 2 钼磷酸盐的 TG-DTA 谱

Fig.2 TG-DTA spectra of molybdophosphate

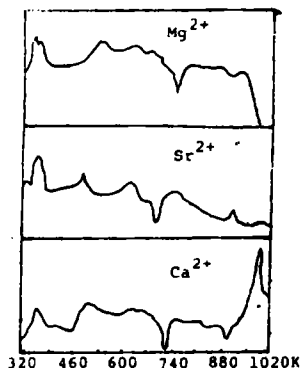


图 3 钼磷酸盐的 DSC 谱

Fig.3 DSC spectra of molybdophosphate

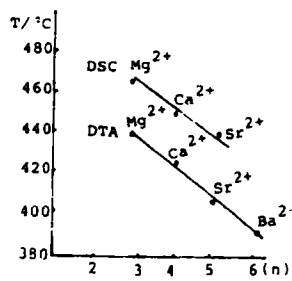


图 4 放热峰温度与主量子数关系图

Fig.4 Relationship of exothermic peak temperature with principal quantum number

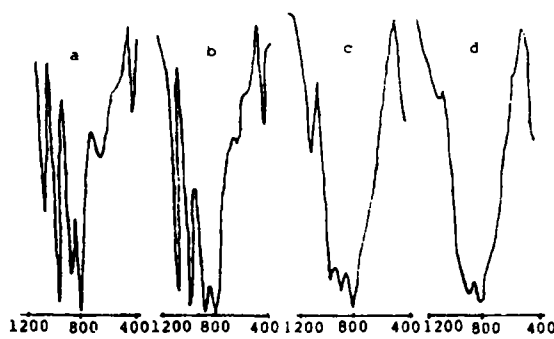


图 5 $\text{Ba}_{13}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的变温红外光谱

Fig.5 IR spectra of $\text{Ba}_{13}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ at different temperature

a. 300℃ b. 360℃ c. 390℃ d. 420℃

表 2 $\text{Ba}_{13}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的溶解性试验

Table 2 Solubility Test of $\text{Ba}_{13}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$					
temperature(℃)	250	300	360	390	420
colour	yellow	yellow	yellow-green	green	grey
solubility	soluble	soluble	partially soluble	non-soluble	non-soluble

表 3 碱土金属盐的热分析数据

Table 3 Thermoanalysis Data of Base Earth Metal Salt					
compounds	weight loss (loss water)		thermal effect(℃)		
	temp(℃)	water number	DTA endothermal	DTA exothermal	DSC exothermal
$\text{Mg}_{13}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	20~330	24	132	436	467
$\text{Ca}_{13}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	20~300	19	110	418	452
$\text{Sr}_{13}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	20~200	17	98	406	444
$\text{Ba}_{13}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	20~120	13	40,80,648	392	
$\text{Mg}_2\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$	20~320	7	152,518	360	
$\text{Sr}_2\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$	20~300	5	79,512	340	
$\text{Ba}_2\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$	20~290	4		290	

碱土金属离子 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 的钼硅酸盐的 TG-DTA 曲线呈现和钼磷酸盐类似的规律，所不同的是其失水温度较钼磷酸盐偏高而放热峰温度偏低。另外，在 DTA 曲线的后一阶段（约 500℃）出现一个吸热峰，表明热分解产物的熔融。由二者热稳定性的差异，反映出盐的热稳定性与相应杂多酸的热稳定密切相关^{〔8〕}。二者失水温度的差别，表明钼硅酸盐对水的

结合要比钼磷酸盐强, 这与相应杂多酸的情况相似。其盐的热分解数据列于表 3。

三. 碱金属盐

对于 $K_3PMo_{12}O_{40}$ 和 $Cs_3PMo_{12}O_{40}$, 从其热谱上 (图 6) 可见, 两种盐均含少量结晶水。在整个升温过程中 (20–700℃), DTA 曲线上无放热峰出现, 可认为这两个杂多酸盐仍未分解。钾盐在 644℃, 铯盐在 696℃ 有一个很强的、反映了盐熔融的吸热峰, 此结果与文献[5]一致。为了考察升温过程中阴离子的 Keggin 结构是否改变, 我们测定了 $Cs_3PMo_{12}O_{40}$ 的变温红外光谱。结果表明, 直到 650℃, 阴离子的 Keggin 结构仍未被破坏。我们也做了吸热峰温度后样品的 X 射线粉末衍射 (图 7), 发现吸热峰温度以后, $Cs_3PMo_{12}O_{40}$ 已经分解。由 X 射线粉末衍射棒状图查标准卡, 可知其分解产物主要是 MoO_3 , 同时也有 $CsMo_4O_{13}$ 、 $Cs_2Mo_5O_{10} \cdot H_2O$ 和 MoP_2O_8 存在。

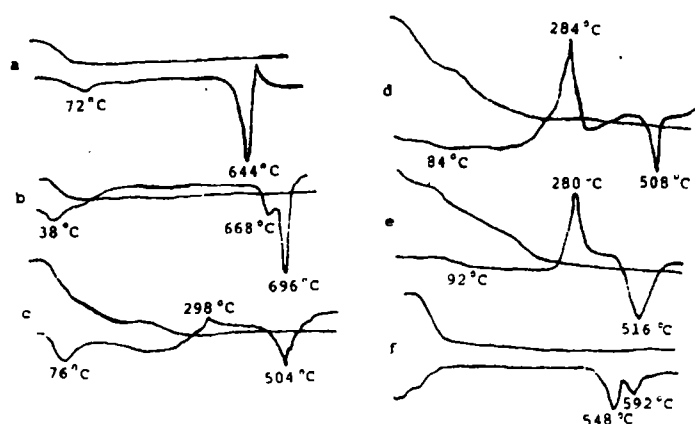


图 6 钼磷酸和钼硅酸碱金属盐的 TG-DTA 谱

Fig.6 TG-DTA spectra of molybdophosphate and molybdosilicate with base metal cation

- | | | |
|--------------------------|-------------------------|--------------------------|
| a. $K_3PMo_{12}O_{40}$ | b. $Cs_3PMo_{12}O_{40}$ | c. $Li_4SiMo_{12}O_{40}$ |
| d. $Na_4SiMo_{12}O_{40}$ | e. $K_4SiMo_{12}O_{40}$ | f. $Cs_4SiMo_{12}O_{40}$ |

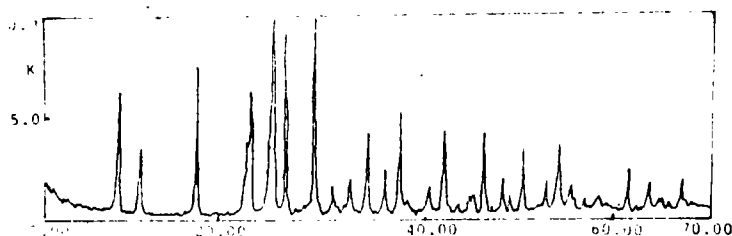


图 7 $Cs_3PMo_{12}O_{40}$ 在 668℃ (DTA 谱上吸热峰温度) 后的 XPD 图

Fig.7 XPD spectra of $Cs_3PMo_{12}O_{40}$ at 668℃ (endothermal peak temperature on DTA spectra)

钼硅酸铯盐的 TG-DTA 曲线与钼磷酸铯盐相似 (见图 6), 整个升温区间无放热效应, 只在约 550℃ 出现两个吸热峰。钼硅酸钾盐则与钼磷酸钾盐不同, 在 280℃ 出现一个放热峰。钼硅酸锂盐和钠盐的 DTA 曲线上均有放热峰出现, 且依锂、钠、钾的顺序放热峰温度降低, 这与其碱土金属盐的热稳定性顺序一致。从变温红外光谱图可见, 钼硅酸铯盐直到 500℃ 仍然保

持 Keggin 结构。由 X 射线衍射图可知, 其铯盐在熔融后分解, 分解产物主要是 MoO_3 , 也存在 MoO_2 、 MoSi_2 、 $\text{Cs}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ 、 H_2O 等。

四. 过渡金属盐

从已有的文献报道来看, 过渡金属杂多酸盐热稳定性数据重复性不好, 这与合成方法、结晶条件以及过渡金属本身性质有关。根据我们测定的一些热谱数据表明, 分子内直接与热稳定性相联系的键是 $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ 键。过渡金属的钼硅酸盐与钼磷酸盐的热谱相似, 所不同的是放热峰位置前移。由 $\text{Cd}_2\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的变温红外光谱和溶解性试验表明, 它在 380°C 已经开始分解。由 X 射线衍射结果知, 它在放热峰后完全分解, 其分解产物为 CdMoO_4 、 MoO_3 和 CdSiO_4 。

五. 稀土元素盐

我们测定了一部分稀土元素杂多酸盐的热谱, 结果发现, 稀土元素钼硅和钼磷酸盐的放热峰温度随原子序数变化呈现一定规律性。

参 考 文 献

- [1] 王恩波、赵世良, 石油化工, 14, 678(1984).
- [2] Misono, M., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 29, 269(1987).
- [3] Kozhevnikov, I. V., *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)*, 56, 811(1987).
- [4] Tisgindins, G. A., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 4, 267(1974).
- [5] Eguchi, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 3, 336(1981).
- [6] Fernclium, W. C. 主编, 申洋文译, 无机合成, 第一卷, 82(1959).
- [7] 王希岳等, 第三届溶液化学, 热力学、热化学, 热分析论文报告会摘要集, 北京, 421(1989).
- [8] 曲淑华等, 科学通报, 16, 1228(1985).

STUDY ON THERMAL STABILITY OF MOLYBDENUM-PHOSPHORUS AND MOLYBDENUM-SILICON HETEROPOLYACID SALTS WITH KEGGIN STRUCTURE

Wang Enbo Niu Jingyang Xu Lin Zhou Duanwen

(Department of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024)

In this paper, the thermal stability of molybdenum-phosphorus and molybdenum-silicon heteropolyacid salts with Keggin structure, which contain base-metal, base-earth-metal, transition-metal, lanthanide and organic cations, were studied systematically by TG-DTA, DSC, IR spectra at various temperature, X-ray diffraction and solubility experimental method. The factors having influence on the thermal stability were explained. Some significant conclusions were obtained.

Keywords: heteropolyacid salt Keggin structure thermal stability