

研究简报

## 钼钒磷杂多酸铵蓝的合成和性质研究

黄闻新\* 林惠文

(海南师范学院化学系, 海口 571158)

奚干卿

(海南大学, 海口 570028)

本实验采用分步加原料的方法, 以不同的磷钼钒比, 直接合成了三种 1:12 系列的钼钒磷杂多酸铵蓝, 即  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2[\text{PMo}_2^{\text{V}}\text{Mo}_9^{\text{VI}}\text{VO}_{40}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}(\text{blue-1})$ ,  $(\text{NH}_4)_5\text{H}_2[\text{PMo}_2^{\text{V}}\text{Mo}_8^{\text{VI}}\text{V}_2\text{O}_{40}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}(\text{blue-2})$  和  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2[\text{PMo}_2^{\text{V}}\text{Mo}_7^{\text{VI}}\text{V}_3\text{O}_{40}] \cdot 30\text{H}_2\text{O}(\text{blue-3})$ , 并研究了反应条件对这些钼钒磷杂多酸铵蓝形成的影响。通过元素分析、电位滴定、电子光谱和 X 射线衍射等测试手段研究了配合物的性质, 并确定了配合物的组成。

关键词: 钼 杂多化合物 钼钒磷杂多酸铵蓝 合成 Keggin 结构

杂多酸(盐)及其衍生物作为多功能催化剂的研究, 只有近十多年的历史。其中研究较多的是钼钒磷杂多黄类化合物, 而人们最感兴趣的是那些具有 Keggin 结构的杂多化合物。一些研究者曾指出, 在 Keggin 单位中的 Mo 原子被 W 原子取代后, 杂多化合物的热稳定性和酸性增强, 氧化性减弱<sup>[1,2]</sup>; 而当 Mo 原子被 V 原子所取代, 则杂多化合物的热稳定性和酸性减弱, 氧化性增强, 催化反应速度加快<sup>[3]</sup>。因此, 钼钒磷杂多化合物(特别是钼钒磷杂多蓝类化合物)将可能成为一种具有工业价值的新型催化剂。关于钼钒磷杂多黄类化合物已有较多报道<sup>[4-6]</sup>, 本文是有关三种钼钒磷杂多酸铵蓝的合成和性质的报告。

## 实 验 部 分

### 一. 试剂与仪器

钼酸铵、磷酸二氢铵、抗坏血酸、偏钒酸铵、锌粉和氢氧化钠等均为分析纯试剂。二次蒸馏水配制溶液。

pHS-2 型酸度计(上海第二分析仪器厂)、WFZ800-D3A 型分光光度计(北京第二光学仪器厂)、TURM62 型 X 光衍射仪(德国)。

收稿日期: 1994-12-17。

海南省自然科学基金资助项目。

\* 通讯联系人。

第一作者: 黄闻新, 男, 56 岁, 副教授。研究方向杂多化合物(尤其是杂多蓝化合物)以及振荡化学等研究。

## 二. 钼钒磷杂多酸铵蓝的合成

本实验的所有操作(包括重结晶在内), 都是控制了一种合适的酸度, 以使反应顺利进行。

### 1. $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2[\text{PMo}_2^{\text{V}}\text{Mo}_9^{\text{VI}}\text{VO}_{40}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}(\text{blue-1})$ 的合成

以摩尔比  $\text{P} : \text{Mo} : \text{V} = 1 : 11 : 1$ , 按下列步骤合成了蓝色  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2[\text{PMo}_2^{\text{V}}\text{Mo}_9^{\text{VI}}\text{VO}_{40}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ :

取 0.99g(7.50mmol)  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  溶于 20ml 水中, 0.88g(7.50mmol)  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  溶于 30ml 热水中(橙黄色溶液), 将上述两溶液反应, 制得一淡绿黄色混合物, 用硫酸(1:1)酸化至  $\text{pH} = 4-5$ , 在室温下搅拌 30min, 再用硫酸(1:1)调  $\text{pH} \approx 2$ (溶液转变为深红色)。在滴加抗坏血酸溶液(1.47g(8.27mmol)溶于 10ml 水)后, 将反应液加热至  $75-85^\circ\text{C}$ 。然后在搅拌下滴加钼酸铵溶液(14.19g(82.73mmol)溶于 40ml 水), 溶液立即变成深蓝色, 再保温搅拌 1.5h, 冷却至室温, 在  $3-6^\circ\text{C}$  静置 1-2 天, 抽滤, 滤渣用稀硫酸(1%)重结晶, 获得蓝黑色晶体 10.33g, 产率 64.73%。

这些杂多蓝晶体, 对氧很敏感, 并在空气中会从蓝黑色变成蓝绿色。为此, 它们必须密封储存在真空干燥中。该晶体很易溶于水和稀酸, 略溶于乙醇和丙酮, 难溶于苯和四氯化碳。

### 2. $(\text{NH}_4)_3\text{H}_2[\text{PMo}_2^{\text{V}}\text{Mo}_8^{\text{VI}}\text{V}_2\text{O}_{40}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}(\text{blue-2})$ 和 $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2[\text{PMo}_2^{\text{V}}\text{Mo}_7^{\text{VI}}\text{V}_3\text{O}_{40}] \cdot 30\text{H}_2\text{O}(\text{blue-3})$ 的合成

实验步骤同 blue-1, 但 blue-2 和 blue-3 分别按摩尔比  $\text{P} : \text{Mo} : \text{V} = 1 : 10 : 2$  和  $1 : 9 : 3$  制备, 其原料用量为:  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  溶液 40ml(内含溶质分别为 15.04mmol 和 22.56mmol),  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  15ml(内含溶质均为 7.50mmol),  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  35ml(内含溶质分别为 75.74mmol 和 67.73mmol)和  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  10ml(内含溶质均为 8.27mmol)。

产品 blue-2 和 blue-3 均为蓝黑色晶体, 它们的性质基本上与 blue-1 相似, 但在空气中, 它们比 blue-1 更稳定。产品 blue-2 和 blue-3 的产量分别为 10.98g(66.69%) 和 9.84g(55.53%)。

## 结 果 与 讨 论

### 一. 元素组成分析

通过化学分析的方法, 测定了三种钼钒磷杂多酸铵蓝的元素组成。分析结果列于表 1。由表 1 可见, 元素分析的实验值与计算值吻合较好, 从而证明了所写配合物的组成。

表 1 钼钒磷杂多酸铵蓝的元素分析结果

Table 1 Elemental Analysis Data of Ammonium Molybdovanadophosphate Blue

| product | P%     | Mo%     | Mo <sup>V</sup> % | V%     | NH <sub>3</sub> (H)% | H <sub>2</sub> O% |
|---------|--------|---------|-------------------|--------|----------------------|-------------------|
| blue-1  | 1.49   | 49.73   | 9.11              | 2.49   | 3.22                 | 13.58             |
|         | (1.46) | (49.75) | (9.05)            | (2.40) | (3.40)               | (13.57)           |
| blue-2  | 1.46   | 44.33   | 7.71              | 4.79   | 3.98                 | 17.87             |
|         | (1.42) | (43.92) | (7.78)            | (4.66) | (4.12)               | (17.31)           |
| blue-3  | 1.39   | 37.40   | 8.13              | 6.77   | 4.46                 | 24.09             |
|         | (1.33) | (36.94) | (8.21)            | (6.54) | (4.62)               | (23.84)           |

The data in brackets are the calculated values.

## 二. 电位滴定

以  $0.0489 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  NaOH 标液作滴定剂, 使用 pHs-2 型酸度计, 分别进行三种钼钒磷杂多酸铵蓝在水溶液中的电位滴定, 滴定曲线绘制于图 1。如图 1 所示, 三种钼钒磷杂多酸铵蓝的电位滴定曲线均分别呈现三个拐点。第一个拐点( $\text{pH} = 6.50, 6.10, 6.00$ ), 相当于钼钒磷杂多酸铵蓝阴离子受碱作用的降解反应; 第二个拐点( $\text{pH} = 9.30, 9.10, 9.20$ ), 对应于钼钒磷杂多酸铵蓝阴离子的开始分解; 直至第三个拐点( $\text{pH} = 11.00, 10.70, 10.80$ ), 钼钒磷杂多酸铵蓝阴离子完全分解成  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{3-}$ ,  $\text{VO}_3^-$  和  $\text{HPO}_4^{2-}$ 。

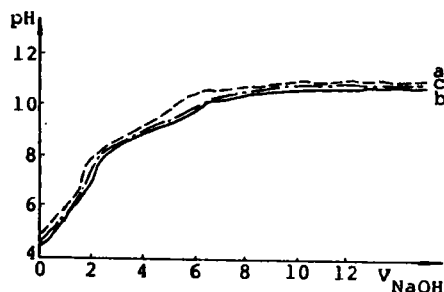


图1 钼钒磷杂多酸铵蓝在水溶液中的pH滴定曲线

Fig.1 Titration curves of ammonium molybdovanadophosphate blue in aqueous solution

- a.  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2[\text{PMo}_2^{\text{V}}\text{Mo}_9^{\text{VI}}\text{VO}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$   
 b.  $(\text{NH}_4)_3\text{H}_2[\text{PMo}_2^{\text{V}}\text{Mo}_8^{\text{VI}}\text{V}_2\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$   
 c.  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2[\text{PMo}_2^{\text{V}}\text{Mo}_7^{\text{VI}}\text{V}_3\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$

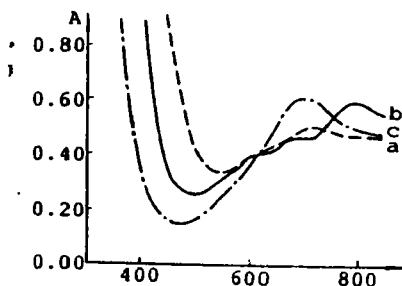


图2 钼钒磷杂多酸铵蓝的紫外-可见光谱

Fig.2 UV-Vis spectra of ammonium molybdovanadophosphate blue

- a.  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2[\text{PMo}_2^{\text{V}}\text{Mo}_9^{\text{VI}}\text{VO}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$   
 b.  $(\text{NH}_4)_3\text{H}_2[\text{PMo}_2^{\text{V}}\text{Mo}_8^{\text{VI}}\text{V}_2\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$   
 c.  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2[\text{PMo}_2^{\text{V}}\text{Mo}_7^{\text{VI}}\text{V}_3\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$

## 三. 紫外-可见光谱

在 200–850nm 处, 测定了三种钼钒磷杂多酸铵蓝的紫外-可见光谱(见图 2)。由图 2 可以看出, blue-3 在 695nm 处有一特征峰, 而 blue-1 和 blue-2 样品分别在 705nm 和 775nm 处呈现一特征峰, 以及分别在 615, 685nm 和 585, 665nm 区域有二个肩峰。谱带在可见光区和近红外区出现强大的吸收峰, 这是杂多蓝形成的重要标志<sup>(8,9)</sup>。根据谱带的强度和位置, 可以指认为 IVCT(即 intervalence charge transfer)跃迁, 即由角氧  $\text{O}_6$  为桥氧的  $\text{Mo}^{5+}-\text{O}_6-\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{6+}-\text{O}_6-\text{Mo}^{5+}$  荷移跃迁<sup>(8)</sup>。Popc 等<sup>(10)</sup> 把 IVCT 谱带的能量与金属原子的电负性联系起来, 导出计算 IVCT 谱带能量的经验公式, 并可推知谱带的位置。

## 四. X 射线粉晶衍射

使用 TURM<sub>62</sub> 型 X 光衍射仪, CuK $\alpha$  射线, Ni 滤光片, 18mA 管流, 36kV 管压, 分别测定了三种钼钒磷杂多酸铵蓝的 X 射线粉末衍射谱, 其结果见图 3、图 4 和图 5。

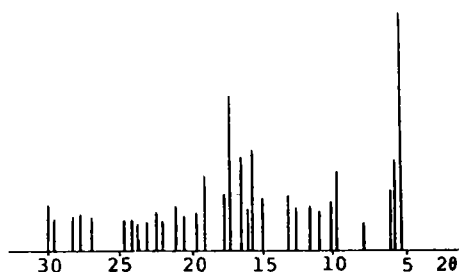


图3  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2[\text{PMo}_2^{\text{V}}\text{Mo}_9^{\text{VI}}\text{VO}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  的X射线衍射图

Fig.3 X-ray diffraction of

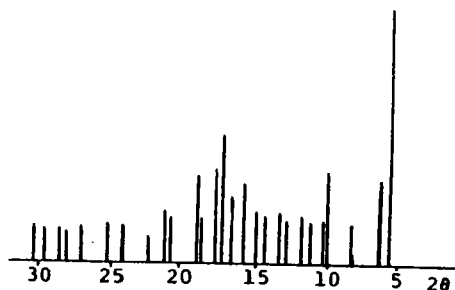


图4  $(\text{NH}_4)_5\text{H}_2[\text{PMo}_2^{\text{V}}\text{Mo}_8^{\text{VI}}\text{V}_2\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  的X射线衍射图

Fig.4 X-ray diffraction of

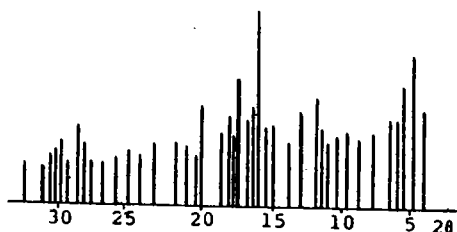


图5  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2[\text{PMo}_2^{\text{V}}\text{Mo}_7^{\text{VI}}\text{V}_3\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  的X射线衍射图

Fig.5 X-ray diffraction of



从X射线衍射谱图和晶胞参数可以看出,在 $2\theta$ 为 $5-30^\circ$ 范围内,blue-1的4个强衍射峰,其网面间距 $d(\text{\AA})$ 分别为:10.22( $5.03^\circ$ )、9.15( $5.62^\circ$ )、3.36( $15.58^\circ$ )和3.02( $17.17^\circ$ )nm; blue-2为:10.18( $5.05^\circ$ )、9.25( $5.56^\circ$ )、3.04( $17.15^\circ$ )和2.77( $18.85^\circ$ )nm; blue-3为:11.84( $4.34^\circ$ )、9.65( $5.33^\circ$ )、3.37( $15.43^\circ$ )和3.10( $16.78^\circ$ )nm。杂多蓝的一系列 $d(\text{\AA})$ 值说明所合成的配合物是一种新物种,而不是混合物。这些钼钒磷杂多酸铵蓝的X射线粉末衍射谱与 $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 比较,除峰的强度有差别外,其主要衍射峰的位置大致相同,三种钼钒磷杂多酸铵蓝可能为Keggin结构。

致谢: 本文X射线衍射谱由广州有色金属研究所邢福谋同志帮助测定,并得到南京大学陈荣三教授的热情指导,提出了许多宝贵意见,特此致谢。

## 参 考 文 献

- [1] Akimono, M., Ikeda, H., Okabe, A., Echigoya, E., *J. Catal.*, **89**, 196(1984).  
[2] Momonagle, J. B., Moffat, J. B., *J. Catal.*, **91**, 132(1985).  
[3] 陈亚光等, 无机化学, **1**(1), 21(1985).  
[4] Paul Courtin, Francoise Chavvcau, Dicre Sounhay, *Compt. Rend.*, **285**(4), 1247(1964).  
[5] William, H. Price, Robert, H. Maurer, *Anal. Chem.*, **35**, 595(1963).  
[6] Tsigdinos, I. G., Hallada, C. I., *Inorg. Chem.*, (3), 437(1968).  
[7] 王恩波等, 中国科学, B 辑, (2), 130(1990).  
[8] Pope, M. T., *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlay, Berlin, 101(1983).  
[9] 王恩波等, 中国科学, B 辑, (21), 1121(1991).  
[10] So, H., Pope, M. T., *Inorg. Chem.*, **11**, 1441(1972).

## STUDIES ON THE SYNTHESSES AND PROPERTIES OF AMMONIUM MOLYBDOVANADOPHOSPHATE BLUE

Huang Wenxin      Lin Huiwen

(Department of Chemistry, Hainan Teacher's College, Haicou 571158)

Xi Ganqing

(Hainan University, Haicou 570028)

Three specimens of ammonium molybdovanadophosphate blue have been synthesized by a method of stepwise adding raw material in the different molar ratio of  $P : Mo : V$ . The effect of reaction condition on the formation of these ammonium molybdovanadophosphate blue has been studied. New heteropoly blue with formulas:  $(NH_4)_4H_2[PMo_2^V Mo_9^{VI} VO_{40}] \cdot 15H_2O$ ,  $(NH_4)_5H_2[PMo_2^V Mo_8^{VI} V_2O_{40}] \cdot 20H_2O$ ,  $(NH_4)_6H_2[PMo_2^V Mo_7^{VI} V_3O_{40}] \cdot 30H_2O$  were studied by elemental analysis, potentiometric titration, electronic spectra and X-ray powder diffraction.

**Keywords:**    vanadium    heteropoly compound    ammonium molybdovanadophosphate blue  
                 synthesis    Keggin structure

更正:《无机化学学报》11(2), 140(1995)“钼(Ⅲ)的双亚砷混配配合物的合成、表征及其荧光光谱”一文中的图2应为图5, 图5应为图2, 图题不变。特此更正。