研究简报

过氧铌杂多钨酸盐热分解动力学参数的测定

马荣华*

(齐齐哈尔大学化学化工学院,齐齐哈尔 161006)

刘春涛

(齐齐哈尔市环境监测中心站,齐齐哈尔 161005)

瞿伦玉 陈 玉

(东北师范大学化学学院,长春 130024)

关键词: 过氧铌杂多配合物 热分析 反应级数 活化能 分类号: 0614.5

钼和钨的杂多配合物由于其高催化活性及抗病毒性吸引着人们的关注^[1]。杂多配合物的 组成改变能调变其酸性、氧化性、反应性等,因此,混配型杂多配合物的研究近二十年来十分活 跃。铌取代的杂多配合物在催化方面具有很独特的性质,其催化的工业应用及其机理已引起广 泛的兴趣^[2]。我们发现,过氧铌杂多配合物比非过氧杂多配合物具有更高的催化活性^[3]。杂多 酸盐的热稳定性是影响多相催化活性的重要性质,迄今有关过氧杂多配合物的热性质和热分 解反应动力学参数的研究未见报道。本文用 TG、DTA、DSC 溶解度试验,变温红外和 X-射线衍 射等研究了 α -[(C₇H₁₅)₄N]₃H₂[SiW₁₁(NbO₂) · O₃₉] · H₂O 和 α -[(C₇H₁₅)₄N]₄[PW₁₁(NbO₂) · O₃₉] · H₂O 的热性质,并用 TG 和 DSC 两种热分析曲线的三种方法计算了热分解反应的活化能 和反应级数。为研究过氧杂多配合物的催化提供依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

DU-8B 分光光度计 (美国), α- 桑塔利 FTIR 光谱仪 (美国), PE3030 原子吸收分光光度仪 (美国), Perkin-Elmer 公司 TGA-7, DTA-1700, DSC-7 仪, GW386 计算机。

所用试剂均为分析纯。

1.2 合成方法

α-[(C₇H₁₅)₄N]₃H₂[SiW₁₁(NbO₂) · O₃₉] · H₂O(记为 α-SiW₁₁(NbO₂)THA), α-[(C₇H₁₅)₄N]₄ [PW₁₁(NbO₂) · O₃₉] · H₂O(记为 α-PW₁₁(NbO₂)THA)按文献^[3]制备,元素分析实测值与计算值 相吻合,红外光谱和紫外光谱表明合成的化合物具有 Keggin 结构。TG 曲线、DTA 曲线和 DSC 曲线在 N₂ 气流下测定,扫描速率均为(10℃ · min⁻¹, 20℃ · min⁻¹)铂坩埚。

收稿日期:2000-02-14。收修改稿日期:2000-05-23。

国家自然科学基金资助项目(No. 29471009)。

*通讯联系人。

第一作者:马荣华,女,37岁,硕士,副教授;研究方向:多酸化学。

2 结果和讨论

2.1 化合物的热性质

化合物的 TG、DTA 和 DSC 曲线(图 1、2、3)和数据列于表 1。从图 1、2和表 1可知, α -SiW₁₁(NbO₂) THA 失重分五个阶段,第一阶段失重的温度范围为 169.28~232.38℃,失重 1.306%,可考虑为两部分组成,一部分相当于过氧配合物失去 1mol 结晶水,在 DTA 曲线上出 现一吸热峰,是失去结晶水而产生的热效应。另一部分相当于 α -SiW₁₁(NbO₂) THA 分解失去 O₂²⁻形成 α -SiW₁₁NbTHA,在 DTA 曲线上,175~240℃范围内,出现一放热峰,峰温为 208.9℃, 变温红外光谱(图 5A)已无 NbO₂ 振动吸收峰存在,说明 O₂²⁻已失去,表明此放热峰是由于过氧 配合物分解失去 O₂²⁻产生的。

	Table 1	Thermal Properties of Compound	S		
	compound	$THA_{3}H_{2}[SiW_{11}(NbO_{2}) \cdot O_{39}]H_{2}O$	$THA_4[PW_{11}(NbO_2) \cdot O_{39}]H_2O$		
I	temperature / °C	169. 28 ~ 232. 38	160. 95 ~ 272. 86		
	weight loss/%	1. 306	11.17		
	component / mol	3H ₂ O	28CO ₂ 32H ₂ O		
	temperature of exothermal peak/ $^{\circ}$ C	208. 30	186. 69		
	amount of heat/(kJ \cdot mol ⁻¹)	148.91	206. 40		
	temperature / °C	232. 38 ~ 339. 53	272. 85 ~ 344. 29		
Π	weight loss/%	14. 38	11.03		
	component/mol	40CO ₂ 43H ₂ O	34CO ₂ 36H ₂ O		
	temperature / °C	339. 53 ~ 445	344. 29 ~ 464. 53		
	weight loss/%	16.06	19. 05		
Ш	component/mol	44CO ₂ 47H ₂ O	50CO ₂ 54H ₂ O N ₂		
	temperature of exothermal peak/ $^{\circ}$	433. 90	443. 5		
	amount of heat/(kJ · mol ⁻¹)	2327. 85			
IV V	temperature / °C	472. 86 ~ 551. 43	500. 24 ~ 671. 67		
	weight loss/%	1. 75	2. 91		
	component/mol	H ₂ O 0. 5N ₂	N ₂		
	temperature / °C	569. 59 ~ 671. 67			
	weight loss/%	4. 75			
	component/mol	N2			

表 1 化合物的热性质

在 232. 38~455℃范围内,四庚基铵盐分两个阶段发生氧化还原反应(中间产物有(C₇H₁s)₃N和 C₇H₁₄^[4])。在 232. 38~339. 53℃,失重 14. 38%,相当于每摩尔杂多配合物有 1. 42mol[(C₇H₁s)₄N]*发生反应,在 339. 53~455℃,失重 16. 058%,相当于每摩尔杂多配合物 有 1. 58mol[(C₇H₁s)₄N]*发生反应,最终形成相应阴离子的铵盐(图 4)(与(NH₄)₃PMo₁₂O₄₀•4H₂O 类质同晶)。第四阶段慢失重 1. 746%,相当于每摩尔杂多配合物失去 1mol 结构水和 N₂ 分子,569. 59~671. 67℃铵盐进一步分解,失重 4. 754%,DTA 曲线上 470℃左右有一分解放热峰。

从热分解产物的溶解度试验(表 2)可以看出,α-SiW11(NbO2) THA 在 330℃以上的热分解 产物,既不溶于乙腈,也不溶于水,表明 THA 基团已部分反应转变为无机铵盐。直至 450℃的 热分解产物已具有不溶性,550℃样品已完全不溶于乙腈和水,样品的颜色变为 WO3 的黄色, 证明 Keggin 结构已完全破坏,再考查其变温红外(图 5A)可以看出 450℃处理的样品的变温红

表 2 SiW11(NbO2)THA 的物理性质 Table 2 Physical Properties of Heated SiW11(NbO2)THA

temperature	25°C	230°C	330°C	450℃	550°C	650℃	
color	yellow	brown yellow	black	black	yellow green	yellow	
solubility	CH₃CN	CH ₃ CN	—			<u> </u>	



图 1 化合物的 TG 曲线

Fig. 1 TG curves of the compounds a: PW₁₁(NbO₂)THA, b: SiW₁₁(NbO₂)THA



Fig. 3 DSC curves of the compounds a: PW₁₁(NbO₂)THA b: SiW₁₁(NbO₂)THA



- 图 2 化合物的 DTA 曲线
- Fig. 2 DTA curves of the compounds a: PW₁₁(NbO₂)THA, b: SiW₁₁(NbO₂)THA



- 图 4 样品在不同温度的 X-射线衍射图
- Fig. 4 X-ray diffraction spectra of thermal decomposition products at different temperatures
 a, b: PW₁₁(NbO₂)THA (25°C, 450°C)
 c: SiW₁₁(NbO₂)THA (450°C)



a: 230°C, b: 330°C, c: 450°C, d: 550°C, e: 650°C

外光谱,其谱带吸收强度减弱,但基本保持 Keggin 骨架的特征吸收带,550℃处理样品的 IR 光 谱表明 Keggin 骨架已不存在。450℃热分解产物的 X 射线衍射图(图 4C)和(NH₄)₃PMo₁₂O₄₀・ 4H₂O 类质同晶,判断产物为(NH₄)₃H₂SiW₁₁NbO₄₀。

α-PW₁₁(NbO₂)THA 失重分四个阶段,第一阶段失重的温度范围为 160.95~272.86℃失重 11.17%,可考虑由三部分组成,一部分相当于过氧配合物失去 1mol 结晶水,失重 0.83%,在 DTA 曲线上 70~140℃范围内出现一吸热峰,峰温为 98.8℃,一部分相当于过氧配合物分解失 去 O₂²⁻,在 DTA 曲线上 170~230℃范围内有一放热峰,峰温为 197.2℃,变温红外光谱(图 5B) 已无 NbO₂ 振动吸收峰存在,说明 O₂²⁻已失去,表明此放热峰是由于失去 O₂²⁻而产生的热效 应,另一部分相当于有 1mol 四庚基铵盐发生反应,失重 9.92%。第二阶段从 272.85~ 344.29℃,失重 11.028%,相当于每摩尔杂多配合物有 1.2mol 有机铵盐发生反应。第三阶段从 344.29~464.23℃失重 19.05%,相当于每摩尔杂多配合物有 1.8mol 有机铵盐发生反应。第 四阶段,失重 2.91%,铵盐进一步分解,DTA 和 DSC 曲线上 470℃左右有一分解放热峰。

从热分解产物的溶解度试验(表 3)可以看出,α-PWu(NbO₂)THA 在 330℃以内,呈棕黄色 溶于乙腈,表明仍以四庚基铵盐形式存在,330℃以上的分解产物,既不溶于乙腈也不溶于水, 表明 THA 有机基团已部分反应转变为无机铵盐,直至 450℃的热分解产物已具有不溶性。 550℃样品已完全不溶于乙腈和水,样品的颜色变为 WO₃的黄色。证明 Keggin 结构已彻底破 坏。再考查其变温红外(图 5B)可以看出,在 230℃时处理样品的 IR 光谱已无过氧键的振动吸

큿	₹3	加热后 PW11(NbO2)THA 的物理性质
Table 3	Phy	sical Properties of Heated PW11(NbO2)THA

temperature	25°C	230℃	330°C	450℃	550°C	650℃
colo r	yellow	brown yellow	black	black	yellow	yellow
solubility	CH3CN	CH₃CN	—			

收峰,说明 O₂²⁻已失去。330℃下处理过的样品与常温下样品相比几乎没有改变,而 450℃处理 样品的变温红外光谱,其谱带吸收强度减弱,但还基本保持 Keggin 骨架的特征吸收带,550℃ 处理样品的变温红外光谱,Keggin 骨架已不存在,说明杂多酸盐已彻底分解。

由 X 射线衍射图 (图 4) 可知: PW11(NbO2) THA 盐在 450℃灼烧半小时后的谱图已与 25℃ 下样品谱图明显不同, 经计算机检索与 (NH4) 3PM012O40 · 4H2O 类质同晶, 与 [PW11NbO40]⁴⁻极 其相似,综合考查认为其分解产物为(NH4)4PW11NbO40。可以认为,两种 THA 盐在 450℃以上开 始分解,550℃以上完全分解生成相应的氧化物。

由 DSC 曲线 (图 3) 可知:两种 THA 盐失重的热效应表现为连续过程,α-SiW₁₁(NbO₂) THA 在 339.53~455℃范围产生吸热峰,峰温为 433.9℃,热量为 2327.85kJ・mol⁻¹,α-PW₁₁(NbO₂) THA 在 344.39~464.53℃范围产生吸热峰,峰温为 443.5℃,上述两种季铵盐热分解的阶段 性与 TG 曲线和 DTA 曲线一致。

综上所述,过氧配合物不稳定,在 200℃左右即失去 O₂^{2~},四庚基铵盐在 240℃~450℃范 围内发生氧化还原反应放出 CO₂ 和 H₂O,铵盐在 470℃左右进一步分解放出 N₂(DSC 曲线上放 热峰温 470℃左右)。阴离子 Keggin 结构骨架在 550℃以上完全破坏。

2.2 热分解反应级数和活化能

热分析研究动力学的方法很多,本文利用 TG 曲线和 DSC 曲线,采用 Achar, Brindley 和 sharp 的微商法^[5], Coats 和 Redfern 的积分法^[6], Maycook 法^[7]计算了主要热分解反应的活化能 (E)和反应级数(n)。TG 曲线的微商法和积分法,采用最小二乘法线性回归求得。计算结果列 于表 4。

Table 4 Reaction Orders and Activation Energies of Thermal Decomposition								
	range of temperature	integration		differentiation		maycook method		
compound	<u>∕℃</u>	n	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	n	E/(kJ · mol ⁻¹)	n	E/(kJ • mol ⁻¹)	
	232. 4 ~ 339. 5	1	117.80	1	113. 20			
SIWII(NDU ₂) IHA	339. 5 ~ 455	1	132. 38	1	130. 16	1	77. 79	
	160. 9 ~ 272. 8	0.9	112.02	0.8	113.62			
PW ₁₁ (NbO ₂)THA	272. 8 ~ 334. 3	1	161.01	1.1	163. 70			
	334. 3 ~ 464. 5	0.9	184.00	0.9	186. 41	1	72. 82	

表4 热分解的反应级数和活化能

从表 4 数据可以看出:积分法与微商法比较,得到的结果基本一致,在计算上积分法比微 商法略为简单且不必确定 TG 曲线的切线,DSC 曲线方法与 TG 曲线方法比较,其计算简便。

杂多酸作为广泛研究的一种新型高效催化剂,是以反应条件温和和高选择性为特征的,它 的氧化性和热稳定性,可通过改变组分中的某一元素来实现独立的控制,杂多酸的热稳定性是 影响多相催化活性的重要性质,了解杂多酸(盐)的热分解过程和动力学参数必将为设计理想 的催化剂和选择适宜的反应条件提供依据。

参考文献

- [1] Pope M. T., Muller A. Angew. Chem. Int. Engl., 1991, 30, 34.
- [2] Xue Chuan-Xin(薛传薪) Huaxue Tongbao(Chinese Chemistry Bulletin), 1991,1,39.
- [3] Ma Rong-Hua, QU Lun-Yu et al Journal of Molecular Science., 1995, 11, 120.
- [4] Droege M. W., Finke R. G. J. Mol. Catal., 1991,69,323.

- [5] CHEN Jing-Hong(陈镜泓), LI Chuan-Ru(李传儒) Thermal Analysis and Applications(热分析及其应用), Beijing: Science Press, 1985, p123.
- [6] Kamikoku T., Liu Zhen-Hai(刘振海) Thermal Analysis(热分析), Beijing: Chemical Industry Press, 1982.
- [7] ZHANG Qi-Yun(张启运) Gaodeng Wuji Huaxue Shiyan(高等无机化学实验), Beijing: Peking University Press, 1987, p203.

Determination of Kinetic Parameters of Thermal Decomposition Reaction of Peroxoniobium Heteropoly Complexes

MA Rong-Hua

(Department of Chemistry Qiqihar University, Qiqihar 161006) LIU Chun-Tao (Qiqihar Environmental Monitoring, Qiqihar 161005) QU Lun-Yu CHEN Yu (College of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024)

The thermal properties of two heteropoly complexes $\alpha - [(C_7H_{15})_4N]_3H_2[SiW_{11}(NbO_2)O_{39}] \cdot H_2O$ and $\alpha - [(C_7H_{15})_4N]_4 [PW_{11}(NbO_2) \cdot O_{39}] \cdot H_2O$ were studied by means of TG $\ DTA$ and DSC. The activation energies and reaction orders of the thermal decomposition reaction of these complexes have been calculated.

Keywords: peroxonibium heteropoly complexes thermal analysis reaction order activation energy