

研究简报

Anderson 结构稀土钼铬多金属氧酸盐的合成与表征

郭元茹^{1,2} 周百斌^{*,1,2} 马慧媛¹ 徐学勤¹ 韦永德²⁽¹⁾ 哈尔滨师范大学化学系, 哈尔滨 150080)⁽²⁾ 哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001)

关键词: Anderson 结构 多金属氧酸盐 稀土元素

分类号: O614.33 0632.4

Anderson 结构化合物属于 1:6(杂原子:配位原子)系列多金属氧酸盐, Anderson 于 1937 年首先对此类化合物的结构进行了推测^[1], 1974 年 Evans 确定了第一个具有 Anderson 结构的杂多阴离子 $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ ^[2]。此后, 有关此类结构的多金属氧酸盐相继被合成出来, 但对含稀土的三元 Anderson 结构多金属氧酸盐未见报道。本文报道了稀土处于内界的三元 Anderson 结构多金属氧酸盐的合成方法, 同时用化学方法和 ICP 进行了组成分析, 用现代分析测试方法进行了表征。该系列化合物的成功合成, 将与课题组以前的工作构成一个整体, 有利于系统研究合成技术和稀土化合物的合成规律。本文还对该系列化合物热稳定性也做了简明的阐述。

1 实验部分

1.1 $(\text{NH}_4)_6[\text{CrMo}_5\text{Ln}(\text{OH}_2)_2\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的合成

以含钼化合物的合成为例, 按 La: Cr: Mo(mol) = 1: 1: 5 比例, 称取 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 3g, 溶于 40 mL 水中, 加热至沸, 稍冷却后, 用 1:1 H_2SO_4 调节溶液 pH 2.5 ~ 3.0。将一定量的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 加入到 3.5 mL 20% ~ 25% 的硫酸铬水溶液中, 同时加入 20 mL 水溶解。将混合液缓慢加入到热的钼酸铵溶液中, 于 80℃ 恒温反应 24h, 有紫红色晶体析出。

同法合成稀土元素为铈、镨、钕、钐、钇的化合物。

1.2 仪器与试剂

红外光谱用美国 MATTSON 公司产 FTIR - 1300E 付里叶变换红外分光光度计测定, 以 KBr(SP 纯)压片; XPS 谱用英国 VG 公司产 ESEALAB MARK II Mg K α X-RAY 测试; 电子光谱用日本岛津产 UV-265 型紫外可见自动记录分光仪测定; 差热 - 热重是在中国北光产 LCT-1 型 TG-DTA 热分析仪上测定, 升温速率为 10℃ · min⁻¹; 等离子体光谱(ICP)用 PLASMA-SPEC(1) 电感耦合等离子体发射光谱仪测定; ¹H NMR 在美国 Varain Infinity Plus 400MHz 上完成。所用试剂均为分析纯。

1.3 化合物的组成分析

铬用络合滴定法测定, 以 NH_4F 掩蔽稀土元素, EDTA 作络合剂, 铬黑 T 为指示剂, 在 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲体系中, 以 Mn^{2+} 标准溶液返滴定铬; 稀土元素的测量采用的是经典的草酸盐重量法, 铬与钼均与草酸生成稳定可溶的络合物, 不影响稀土的测定; 钼采用的是 α -安息香肟重量法, 酸性条件下, 稀土与三价铬均不产生干扰^[3]。其测定结果与 ICP 发射光谱测定结果一致, 与理论值相符。结晶水由热重曲线测定。元素分析结果见表 1。

2 结果与讨论

2.1 化合物的合成

由于目标产物对 pH 非常敏感, 当溶液 pH 低于 2 时, Anderson 结构将被破坏, 生成不溶于水的物

收稿日期: 2002-07-14。收修改稿日期: 2002-09-27。

国家自然科学基金资助项目(No. 29671009)。

* 通讯联系人。E-mail: zgzb@0451.com

第一作者: 郭元茹, 女, 27 岁, 博士研究生; 研究方向: 多酸化学。

表 1 化合物 $(\text{NH}_4)_6[\text{CrMo}_5\text{Ln}(\text{OH}_2)_2\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的元素分析

Table 1 Elemental Analyses of the Complexes (%)

complex	NH ₄	Cr	Ln	Mo	H ₂ O
$(\text{NH}_4)_6[\text{CrMo}_5\text{La}(\text{OH}_2)_2\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	7.53(7.52)	3.49(3.61)	9.62(9.65)	33.35(33.34)	18.31(18.76)
$(\text{NH}_4)_6[\text{CrMo}_5\text{Ce}(\text{OH}_2)_2\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	6.29(6.26)	3.52(3.61)	9.69(9.73)	33.34(33.31)	20.40(20.00)
$(\text{NH}_4)_6[\text{CrMo}_5\text{Pr}(\text{OH}_2)_2\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$	7.02(6.98)	3.30(3.36)	9.01(9.10)	31.02(30.97)	23.85(24.40)
$(\text{NH}_4)_6[\text{CrMo}_5\text{Nd}(\text{OH}_2)_2\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	7.53(7.49)	3.54(3.60)	9.96(9.98)	33.24(33.22)	19.20(18.70)
$(\text{NH}_4)_6[\text{CrMo}_5\text{Sm}(\text{OH}_2)_2\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	7.45(7.37)	3.50(3.54)	10.18(10.24)	32.72(32.67)	20.16(19.61)
$(\text{NH}_4)_6[\text{CrMo}_5\text{Gd}(\text{OH}_2)_2\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$	7.27(7.24)	3.42(3.48)	10.49(10.53)	32.15(32.12)	20.25(20.49)
$(\text{NH}_4)_6[\text{CrMo}_5\text{Yb}(\text{OH}_2)_2\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	7.47(7.44)	3.52(3.57)	11.83(11.89)	32.98(32.97)	17.80(17.32)

The data in the blankets are theoretical values.

质; 当溶液 pH 高于 3.5 时, 稀土离子易水解, 产物含有绿色杂质, 得不到纯净的产物。同时, 反应温度和原料滴加速度也对反应有影响。经实验得出: 温度为 80℃、反应 24h、快速滴加原料条件下, 所得的产品纯度好, 产量高。

2.2 红外光谱

Anderson 结构多金属氧酸盐一般在 500 ~ 1000 cm^{-1} 之间有三个吸收带^[4], 这是因为在 Anderson 结构杂多阴离子中存在三种氧原子: 12 个端基氧 (O_a), 6 个双角顶共用氧 (O_b), 6 个三角顶共用氧 (O_c)。在 B 型结构中, 和杂原子相连的角顶氧以 -OH 形式存在。不同种类的氧原子与金属之间的键长不同, 振动频率不同, 因此有三个吸收带。 $(\text{NH}_4)_6[\text{CrMo}_5\text{LnO}_{24}\text{H}_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 系列化合物的 IR 光谱见图 1, 特征谱带归属见表 2。从表 2 和图 1 中可以看出, 该系列化合物均有三组特征谱带, 表明具有 Anderson 结构特征。化合物均在 950nm、920nm 有两个峰, 归属于 Cr- O_a 伸缩振动峰, 相对于母体 $(\text{NH}_4)_3[\text{CrMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]$ 表中 Cr- O_a 伸缩振动峰发生了蓝移, 这主要是由于稀土元素存在空的 4f 和 5d 轨道, 可与端基氧进行配位所致。890nm 附近的尖峰为 Mo- O_b -Mo 的伸缩振动峰; Mo- O_c -Cr 的伸缩振动峰在 650 ~ 660nm 处, 这两个振动峰均发生了蓝移, 主要

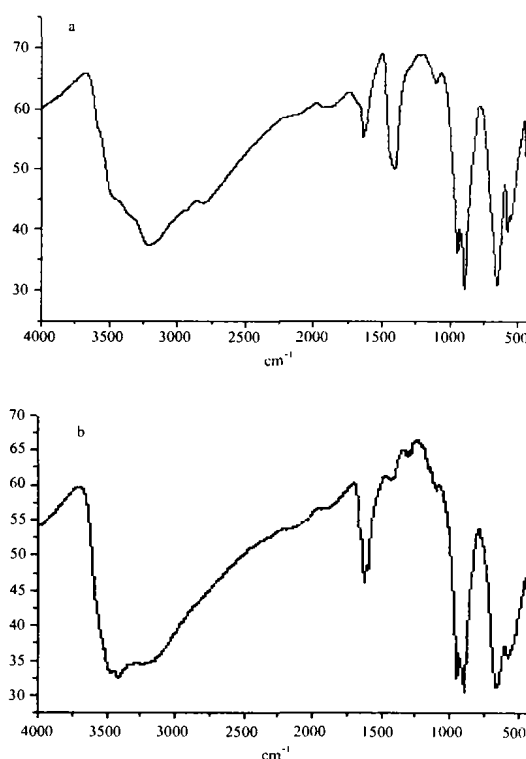


图 1 化合物的 IR 光谱

Fig. 1 IR spectra of the complexes (a) $(\text{NH}_4)_6[\text{CrMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]$, (b) $(\text{NH}_4)_6[\text{CrMo}_5\text{La}(\text{OH}_2)_2\text{O}_{24}\text{H}_6]$

是由于稀土元素取代一个钼后, 导致化合物对称性

表 2 配合物的红外光谱数据

Table 2 IR Data of the Complexes (cm^{-1})

complex	$\nu_{\text{asCr-O}}$	$\nu_{\text{asMo-O}_\text{b}\text{-Mo}}$	$\nu_{\text{asMo-O}_\text{c}\text{-Cr}}$
$(\text{NH}_4)_3[\text{CrMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]$	944.19, 922.99	890.38	651.10, 575.01
$(\text{NH}_4)_6[\text{CrMo}_5\text{La}(\text{OH}_2)_2\text{O}_{24}\text{H}_6]$	948.21, 926.12	894.60	655.16, 576.20
$(\text{NH}_4)_6[\text{CrMo}_5\text{Ce}(\text{OH}_2)_2\text{O}_{24}\text{H}_6]$	948.12, 926.00	894.56	656.23, 571.88
$(\text{NH}_4)_6[\text{CrMo}_5\text{Pr}(\text{OH}_2)_2\text{O}_{24}\text{H}_6]$	947.79, 925.00	894.30	655.85, 575.40
$(\text{NH}_4)_6[\text{CrMo}_5\text{Nd}(\text{OH}_2)_2\text{O}_{24}\text{H}_6]$	948.32, 926.00	894.66	658.97, 575.79
$(\text{NH}_4)_6[\text{CrMo}_5\text{Sm}(\text{OH}_2)_2\text{O}_{24}\text{H}_6]$	945.54, 924.24	892.34	653.68, 575.62
$(\text{NH}_4)_6[\text{CrMo}_5\text{Gd}(\text{OH}_2)_2\text{O}_{24}\text{H}_6]$	946.30, 924.61	893.38	650.67, 574.69
$(\text{NH}_4)_6[\text{CrMo}_5\text{Yb}(\text{OH}_2)_2\text{O}_{24}\text{H}_6]$	944.25, 923.55	891.40	651.99, 576.32

降低所致。

2.3 紫外光谱

在 pH 2~3 的稀硫酸水溶液中, 测试了所有化合物的紫外光谱, 结果见表 3, $(\text{NH}_4)_6[\text{CrMo}_5\text{La}(\text{OH}_2)_2\text{O}_{24}\text{H}_6]$ 的 UV 谱图见图 2a。

表 3 配合物的紫外光谱

Table 3 UV Data of the Complexes (nm)

complex	$\lambda_{\text{O}_d \rightarrow \text{M}}$	$\lambda_{\text{O}_a \rightarrow \text{M}}$	$\lambda_{\text{O}_b \rightarrow \text{M}}$
$(\text{NH}_4)_3[\text{CrMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]$	193.5	211.5	242.1
$(\text{NH}_4)_6[\text{CrMo}_5\text{La}(\text{OH}_2)_2\text{O}_{24}\text{H}_6]$	193.2	210.0	240.0
$(\text{NH}_4)_6[\text{CrMo}_5\text{Ce}(\text{OH}_2)_2\text{O}_{24}\text{H}_6]$	193.8	209.8	239.6
$(\text{NH}_4)_6[\text{CrMo}_5\text{Pr}(\text{OH}_2)_2\text{O}_{24}\text{H}_6]$	192.6	209.0	239.8
$(\text{NH}_4)_6[\text{CrMo}_5\text{Nd}(\text{OH}_2)_2\text{O}_{24}\text{H}_6]$	193.2	209.4	241.6
$(\text{NH}_4)_6[\text{CrMo}_5\text{Sm}(\text{OH}_2)_2\text{O}_{24}\text{H}_6]$	193.0	210.6	242.6
$(\text{NH}_4)_6[\text{CrMo}_5\text{Gd}(\text{OH}_2)_2\text{O}_{24}\text{H}_6]$	193.2	211.2	242.4
$(\text{NH}_4)_6[\text{CrMo}_5\text{Yb}(\text{OH}_2)_2\text{O}_{24}\text{H}_6]$	193.4	210.6	240.4

从表中结果可以看出, 合成化合物与母体铵盐的紫外吸收谱带相似, 均产生三条吸收带。其中 $\text{O}_d \rightarrow \text{M}$ 、 $\text{O}_a \rightarrow \text{M}$ 和 $\text{O}_b \rightarrow \text{M}$ 均发生蓝移, 这是由于 Anderson 结构杂多化合物有两个顺式端基氧, 距离较近, 孤对电子相互排斥, 致使 $p\pi-d\pi$ 电子跃迁吸收能量增加, 导致谱带蓝移。与 IR 光谱分析结果一致。

2.4 ^1H NMR 谱图分析

化合物的粉末 ^1H NMR 谱见图 2b。由图 2b 可以看到, 化合物在 $\delta = 7.14\text{ppm}$ 处有一个峰, 该峰为与 O_b 相连的 H 峰^[4], 进一步证明化合物 Anderson B 型结构。

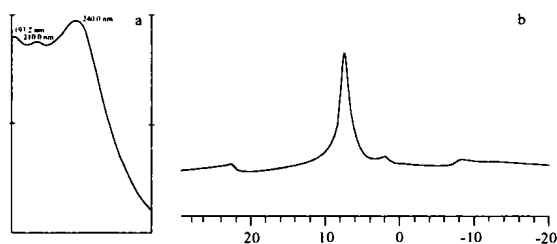


图 2 $(\text{NH}_4)_6[\text{CrMo}_5\text{La}(\text{OH}_2)_2\text{O}_{24}\text{H}_6]$ 谱图

Fig. 2 Spectra of $(\text{NH}_4)_6[\text{CrMo}_5\text{La}(\text{OH}_2)_2\text{O}_{24}\text{H}_6]$

(a): UV spectrum, (b): ^1H NMR

2.5 光电子能谱

配合物中钼, 铈元素的光电子能谱见图 3, 各元素的结合能见表 4。

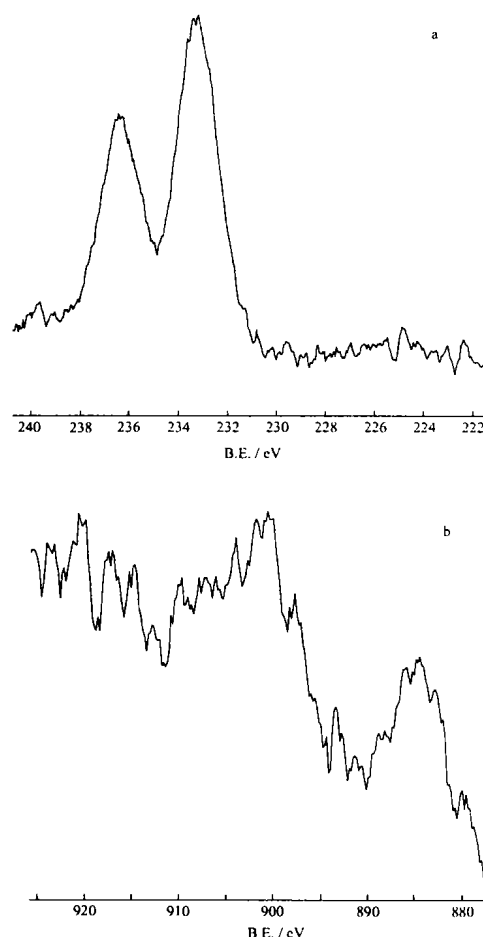


图 3 $(\text{NH}_4)_6[\text{CrMo}_5\text{Ce}(\text{OH}_2)_2\text{O}_{24}\text{H}_6]$ 的 XPS 谱

Fig. 3 XPS spectra of $(\text{NH}_4)_6[\text{CrMo}_5\text{Ce}(\text{OH}_2)_2\text{O}_{24}\text{H}_6]$ (a) Mo 3d (b) Ce 3d

由表 4 可以看出, 化合物 $(\text{NH}_4)_6[\text{CrMo}_5\text{Ce}(\text{OH}_2)_2\text{O}_{24}\text{H}_6]$ 存在两种氧, 一种为表面吸附氧, 结合能为 532.2 eV; 一种为配合物结构中参与成键的二价氧离子, 结合能为 530.4 eV; 钼离子的结合能为 232.8 eV, 可推断出钼为六价离子; 铈的结合能为 884.4 eV, 为三价的铈; 铬的结合能是 577.4 eV, 是三价的铬离子。其它稀土元素配合物的能谱相似, 只是

表 4 配合物中各元素的结合能

Table 4 Binding Energies of the Elements in the Complexes (eV)

complex	O1s	Mo 3d	Cr 2p	Ln 3d
$(\text{NH}_4)_6[\text{CrMo}_5\text{Ce}(\text{OH}_2)_2\text{O}_{24}\text{H}_6]$	530.4, 532.2	232.8	577.4	884.4(881.9)
$(\text{NH}_4)_6[\text{CrMo}_5\text{Pr}(\text{OH}_2)_2\text{O}_{24}\text{H}_6]$	530.4, 532.4	233.2	577.5	933.6(933.1)
$(\text{NH}_4)_6[\text{CrMo}_5\text{Nd}(\text{OH}_2)_2\text{O}_{24}\text{H}_6]$	530.7, 532.4	233.2	577.8	984.8(982.2)

The data in the blankets are theoretical values.

稀土元素的结合能不同。此外, 杂多配合物中 $\text{Ln}3d$ 的结合能比相应稀土氧化物中 $\text{Ln}3d$ 的结合能高, 这是由于稀土离子与杂多配合物配位后, 电荷密度下降, 导致结合能增加, 进一步证明稀土元素处于化合物的内界, 形成了新的化合物。

2.6 热解性质

该系列化合物的 TG-DTA 热分析曲线十分相似, 说明化合物具有相似的结构。 $(\text{NH}_4)_6[\text{CrMo}_5\text{Nd}(\text{OH}_2)_2\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 的 TG-DTA 热分析曲线见图 4。由图中可以看到配合物 $(\text{NH}_4)_6[\text{CrMo}_5\text{Nd}(\text{OH}_2)_2\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 有第四步失重, 在 DTA 曲线上对应四个吸热峰, 表明失去的均为水分子。283℃ 以前的失

重率为 15.54%, 大约失去 10 个水分子, 该水分子为沸石水和结晶水, 对应于 92℃ 和 126℃ 两个吸热峰; 在 283 ~ 486℃ 之间失去两个结构水, 这两个水分子为与稀土离子配位的水, 从而使稀土离子仍为稳定的八面体配位; 486℃ ~ 500℃ 失去最后 3 个水分子, 该水分子为组成水, 与 Anderson B 型结构中含 6-OH 基一致。同时配合物均在 490 ~ 500℃ 有一个放热峰, 根据文献^[5]可知, 为化合物的分解温度范围。

参 考 文 献

- [1] XIANG Bin(相彬), GUO Yuan-Ru(郭元茹), MA Hui-Yuan(马慧媛), ZHOU Bai-Bin(周百斌) *Huaxue Tongbao (Chemistry)*, **2002**, (1), W007.
- [2] Evans H. T., Gatehouse B. M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1975**, (2), 505.
- [3] GUO Yuan-Ru(郭元茹), ZHOU Bai-Bin(周百斌), MA Hui-Yuan(马慧媛) *Harbin Shifan Daxue Ziran Kexue Xuebao (Natural Sci. J. Harbin Nor. Univ.)*, **2001**, **17** (2), 72.
- [4] WANG En-Bo(王恩波), HU Chang-Wen(胡长文), XUE Lin(许林) *Introduction of Polyacid Chemistry(多酸化学导论)*, Beijing: Beijing Industry Press, **1998**, p4.
- [5] WANG Zuo-Ping(王作屏), NIU Jing-Yang(牛景扬), XUE Lin(许林) *Huaxue Xuebao (Acta Chim. Sin.)*, **1995**, (53), 757.

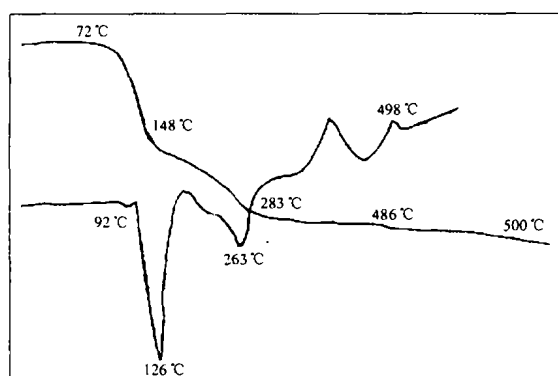


图 4 $(\text{NH}_4)_6[\text{CrMo}_5\text{Nd}(\text{OH}_2)_2\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 的 TG-DTA 曲线

Fig. 4 TG-DTA curve of $(\text{NH}_4)_6[\text{CrMo}_5\text{Nd}(\text{OH}_2)_2\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$

Synthesis and Characterization of Rare Earth Elements-Substituted Chromium-Molybdates of the Anderson Type

GUO Yuan-Ru^{1,2} ZHOU Bai-Bin^{*,1,2} MA Hui-Yuan¹ XU Xue-Qin¹ WEI Yong-De²

(¹ Department of Chemistry, Harbin Normal University, Harbin 150080)

(² Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

A new kind of Anderson-type chromium-molybdates containing the rare earth elements are synthesized, which have the general molecular formula of $(\text{NH}_4)_6[\text{CrMo}_5\text{Ln}(\text{OH}_2)_2\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ and Yb). The components of these heteropoly complexes are determined by chemical elemental analysis, ICP and TG-DTA. And IR, UV, ESR, XPS and ^1H NMR are also applied to characterize the complexes as well. The results indicate that the structures of these complexes are Anderson B type and the rare earth elements are in the inner sphere of the heteropoly salts. The thermal stabilities of these complexes studied by TG-DTA show that the range of pyrolysis temperature is between 490℃ and 500℃.

Keywords: Anderson structure polyoxometallates rare earth element