

## 含铁杂多酸盐 Mössbauer 谱研究

### IV. 钼磷铁杂多酸盐的合成和 Mössbauer 谱

于 志 刚

(青岛海洋大学化学系, 青岛, 266003)

王 占 文\*

(南京化工学院应用化学系, 南京, 210009)

合成了钼磷铁杂多黄  $(\text{NH}_4)_4[\text{PFeMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  和杂多蓝  $(\text{NH}_4)_4[\text{PFeMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  的铵盐晶体. 用  $^{57}\text{Fe}$  同位素增丰 Mössbauer 谱法, 结合磁化率测定, 研究其结构与性质, 并讨论了四极分裂值  $Q_e$  和 Keggin 结构杂多阴离子中  $\text{MO}_6$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{Fe}$ ) 八面体畸变大小的关系, 进一步证实 Keggin 结构杂多阴离子中  $\text{Mo(V)}-\text{O}-\text{Fe(III)}$  间存在反磁交换作用.

钼磷铁杂多阴离子可以看作是具有 Keggin 结构的杂多阴离子  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  中的一个钼原子被铁原子取代后得到的杂多衍生物. 钼磷铁杂多酸四丁铵盐的合成虽已有报道<sup>[1]</sup>, 但未得到杂多酸盐晶体, 不易提纯. 而有关其结构和性质的研究, 尚未见文献报道. 因此, 寻找新的合成方法制备便于提纯的杂多酸盐的晶体, 及对结构和性质进行研究, 很有必要. 文献[1]中合成钼磷铁杂多酸四丁铵盐的方法是用  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  与  $\text{FeCl}_3$  (或  $\text{FeCl}_2$ ) 在  $\text{KOAc}-\text{HOAc}$  缓冲溶液中进行反应,  $\text{Fe}^{3+}$  (或  $\text{Fe}^{2+}$ ) 取代一个  $\text{Mo(VI)}$  之后形成相应的钼磷铁杂多黄(黄色)或钼磷铁杂多蓝(蓝色), 再加入溴化四丁铵以得到相应的杂多酸四丁铵盐. 本文采用  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{FeCl}_3$  (或  $\text{FeCl}_2$ ) 在  $\text{H}_3\text{PO}_4-\text{ClOCH}_2\text{COOH}$  介质中直接反应的新方法, 合成了钼磷铁杂多黄和钼磷铁杂多蓝的铵盐晶体, 这两种杂多酸铵盐均未见文献报道. 按照前文<sup>[2]</sup>中曾采用的  $^{57}\text{Fe}$  同位素增丰法, 测定了这两种杂多酸盐的 Mössbauer 谱, 并结合红外光谱和磁化率测定, 对其结构和性质进行研究, 得到了一些很有意义的结果.

### 实 验

**仪器与试剂** Perkin-Elmer 公司 240 O 型元素分析仪测定 O, H, N 含量. PU-9512 型红外光谱仪测定红外光谱, KBr 压片. MF-1 型等加速 Mössbauer 谱仪测定室温下的透射谱,  $1.295 \times 10^9 \text{Bq } ^{57}\text{Co}$  (扩散在金属 Rh 上) 作为谱源, 用  $\alpha\text{-Fe}$  进行速度定标. CTP-F82 型 Faraday 磁天平测定磁化率. 结晶水和吸收水总含量由微量差热-热重分析仪确定.

$^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$  (北京中国原子能科学研究院样品) 含  $^{57}\text{Fe}$  85.2%. 其余试剂均为分析纯.

#### 合成和分析

钼磷铁杂多黄铵盐(黄色)的合成 移 10 mL  $1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_3\text{PO}_4$  溶液和 10 mL  $4 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  氯乙酸溶液混合. 将混合液注入 19.5 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  中, 搅拌得黄色溶液. 再将

1990 年 1 月 8 日收到. 第 III 报见参考文献[2].

10 mL 1 mol·dm<sup>-3</sup> FeCl<sub>3</sub> 溶液加入上述黄色溶液中, 搅拌均匀后放置 1h, 过滤, 弃去沉淀。金黄色滤液于室温下放置 18—24 h, 将析出的白色微晶滤去。黄色滤液在 2°C 结晶, 并用温水重结晶三次, 所得黄色结晶真空干燥后备用。

钼磷铁杂多蓝铵盐(蓝色) 用 10 mL 1 mol·dm<sup>-3</sup> FeCl<sub>2</sub> 代替 10 mL 1 mol·dm<sup>-3</sup> FeCl<sub>3</sub>, 其余步骤同上。

<sup>57</sup>Fe 同位素增丰的钼磷铁杂多酸四丁铵盐按文献[2]方法增丰。先得到钼磷铁杂多酸铵盐的增丰产物, 再加入过量溴化四丁铵饱和溶液, 以得到其四丁铵盐沉淀, 用大量蒸馏水洗涤沉淀至洗液中检查不出 Fe<sup>3+</sup>, 然后真空干燥。<sup>57</sup>Fe 增丰样品专用于 Mössbauer 谱测定。

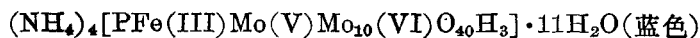
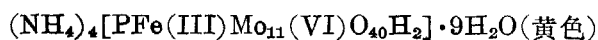
红外光谱在 1400 cm<sup>-1</sup> 以下与文献[1] 相同, 只在 1500 cm<sup>-1</sup> 及 3000 cm<sup>-1</sup> 附近有所差别。这显然是铵盐与四丁铵盐不同所致。表明产物具有 Keggin 结构。

钼用 EDTA 配位滴定法<sup>[3]</sup>, 铁用邻菲罗啉-KSCN-MIBK 萃取分光光度法进行分析测定。

元素分析结果 (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[PFeMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub>H<sub>2</sub>]·9H<sub>2</sub>O(计算值: C, 0.00; H, 1.78; N, 2.77; Fe, 2.77; Mo, 52.30; H<sub>2</sub>O, 8.02。实测值: C, 0.26; H, 1.86; N, 2.96; Fe, 2.79; Mo, 52.07; H<sub>2</sub>O, 8.00)。 (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[PFeMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub>H<sub>3</sub>]·11H<sub>2</sub>O(计算值: C, 0.00; H, 1.99; N, 2.72; Fe, 2.72; Mo, 51.36; H<sub>2</sub>O, 9.62。实测值: C, 0.24; H, 1.92; N, 2.97; Fe, 2.65; Mo, 51.20; H<sub>2</sub>O, 9.50)。

## 结果与讨论

**Mössbauer 谱** 图 1 是钼磷铁杂多酸四丁铵盐的实验谱。采用 <sup>57</sup>Fe 同位素增丰技术。实验谱分别用一对双峰按 Lorenz 曲线, 用含有修正因子的 Newton-Gauss 法<sup>[4]</sup>拟合。速度零点为 α-Fe 六线谱的对称中心, 拟合优度 R<1.5, 结果列于表 1。根据 Mössbauer 参数可判定: 两种杂多酸盐中的 Fe 均为三价高自旋。因此, 其结构式可表示为:



在具有 Keggin 结构的杂多阴离子中, Mo—O<sub>t</sub>(端氧)键长短于 Mo—O<sub>c</sub>(中心氧)键长, MoO<sub>6</sub> 是以畸变八面体形式存在的。中心杂原子不同, 畸变程度不同。表 2 中是钼硅和钼磷杂多阴离子中的部分键长数据<sup>[5]</sup>。不难理解, Mo—O<sub>c</sub>/Mo—O<sub>t</sub> 与 MoO<sub>6</sub> 八面体畸变程度之间有

表 1 钼磷铁杂多酸盐 Mössbauer 参数

化 合 物	δ(mm·s <sup>-1</sup> )	Q <sub>s</sub> (mm·s <sup>-1</sup> )
钼磷铁杂多黄	0.329	0.915
钼磷铁杂多蓝	0.368	0.932

表 2 [XMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>n-</sup> 的部分键长数据<sup>[5]</sup>

杂原子 X	键 长 (nm)		
	Mo—O <sub>c</sub>	Mo—O <sub>t</sub>	Mo—O <sub>c</sub> /Mo—O <sub>t</sub>
Si	0.235	0.167	1.41
P	0.243	0.166	1.46

表3 四极分裂值与杂原子对应关系

杂多阴离子(简式)	杂原子	$Q_s(\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$	文献
$\text{SiFe(III)Mo}_{11}\text{(VI)}$	Si	0.648	[2]
$\text{SiFe(III)Mo(V)Mo}_{10}\text{(VI)}$	Si	0.621	[6]
$\text{PFe(III)Mo}_{11}\text{(VI)}$	P	0.915	本文
$\text{PFe(III)Mo(V)Mo}_{10}\text{(VI)}$	P	0.932	本文

对应关系,其值愈大,表示  $\text{MoO}_6$  畸变程度愈大。从表2可看到在钼磷杂多阴离子中  $\text{MoO}_6$  畸变比在钼硅杂多阴离子中要大。当一个 Fe 原子取代 Mo 原子之后,Fe 以  $\text{FeO}_6$  形式参与配位,此时  $\text{FeO}_6$  是否发生了畸变以及畸变程度相对大小关系如何,对此用一般研究手段往往难以得出结论,而采用 Mössbauer 谱法就可以方便地获得这方面的信息。在 Mössbauer 谱中,四极分裂与共振原子核  $^{57}\text{Fe}$  周围的电场梯度有关。电场梯度来自两方面,一是铁离子的价电子分布,二是来自周围离子的配位基——点阵贡献。高自旋  $\text{Fe}^{6+}$  的价电子布居为  $(t_{2g})^3(e_g)^2$ ,系对称分布,因此,价电子分布此时对四极分裂贡献很少,测得的四极分裂主要来自配位基——点阵贡献,此时  $Q_s$  值反映了  $\text{Fe}^{3+}$  周围配位环境的对称性。本文研究的含铁杂多酸盐正属此例。表3中同样是具有 Keggin 结构的钼杂多阴离子,杂原子为 P 时四极分裂值大于杂原子为 Si 时的四极分裂值,表明  $\text{FeO}_6$  在杂多阴离子中如同  $\text{MoO}_6$  一样也发生了畸变,并且钼磷铁杂多阴离子中的畸变程度大于钼硅铁杂多阴离子中,即畸变程度的相对大小关系与 Fe 取代以前的杂多阴离子中是相同的。可见,在 Keggin 结构杂多阴离子中四极分裂值  $Q_s$  与  $\text{MO}_6$  ( $M=\text{Mo}, \text{Fe}$ ) 八面体畸变大小之间存在着对应关系。

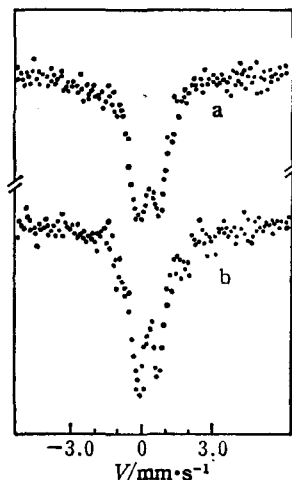


图1 钼磷铁杂多酸四丁铵盐的 Mössbauer 谱  
a—杂多黄; b—杂多蓝

**磁化率** 本文测定了钼磷铁杂多酸铵盐的磁化率(表4)。用钼磷杂多酸铵盐作反磁校正。从有效磁矩数据不难判定在  $\text{PFe(III)Mo(VI)}$  (黄)中 Fe 为三价高自旋,与 Mössbauer 谱实验结果完全一致。但  $\text{PFe(III)Mo(V)Mo}_{11}\text{(VI)}$  (蓝)的数据有些“异常”,因为 Mössbauer 谱已证实其中 Fe 为三价高自旋,因此在该杂多蓝阴离子中  $\text{Fe(III)}$  上有 5 个未成对 d 电子,Mo(V)上有一个未成对 d 电子,按磁稀释体系考虑应有 6 个未成对 d 电子,其理论有效磁矩为  $6.93 \text{ B} \cdot \text{M}$ ,实测值为  $4.76 \text{ B} \cdot \text{M}$ ,明显低于  $6.93 \text{ B} \cdot \text{M}$ ,表明此时已不能按磁稀释体系考虑。在钼硅铁杂多蓝中也有类似的结果,我们曾详细地论证了这是  $\text{Mo(V)}-\text{O}-\text{Fe(III)}$  间发生超交换作用的结果<sup>[6]</sup>。本文结果无疑进一步证实了这一结论。同时,既然存在超交换作用,则  $\text{Mo(V)}$  与  $\text{Fe(III)}$  必然在杂多蓝阴离子中是相邻的,这无疑又为探讨杂多蓝形成过程中的电子转移机理提供了有益的帮助。

表4 钼磷铁杂多酸盐的磁化率( $T=288\text{K}$ )

杂多酸盐	$10^{-6}\chi_g(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$10^{-6}\chi_g(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$\mu_{\text{有效}}(\text{B} \cdot \text{M})$
$\text{PFe(III)Mo}_{11}\text{(VI)}$ 铵盐(黄色)	7.23	14619.06	5.80
$\text{PFe(III)Mo(V)Mo}_{10}\text{(VI)}$ 铵盐(蓝色)	4.77	9821.43	4.76

## 参 考 文 献

- [1] Kenji Nomiya; Motoki Sugaya; Makoto Miwa, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1979**, *52*, 3107.
- [2] 王占文, 于志刚, 南京化工学院学报, **1988**, *10*, 9.
- [3] Lassner, E.; Schedlo, H., *Talanta*, **1968**, *15*, 623.
- [4] 蔡瑞英, 科学通报, **1982**, *27*, 441.
- [5] Pope, M. T., "*Heteropoly and Isopoly Oxometalates*", Springer-Verlag, New York, **1983**, p. 24.
- [6] 王占文, 于志刚, 无机化学学报, **1990**, *6*, 315.

## The Mössbauer Spectra Study of Heteropolyanion Containing Iron

IV. The Preparation and Mössbauer Spectra of  
11-Molybdoferriphosphate

Yu, Zhi-Gang

(Department of Chemistry, Ocean University of Qingdao, Qingdao, 266008)

Wang, Zhan-Wen\*

(Department of Applied Chemistry, Nanjing Institute of Chemical Technology, Nanjing, 210009)

## Abstract

$(\text{NH}_4)_4(\text{PFe(III)Mo}_{11}(\text{VI})\text{O}_{40}\text{H}_2) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (yellow) and  $(\text{NH}_4)_4(\text{PFe(III)Mo(V)Mo}_{10}(\text{VI})\text{O}_{40}\text{H}_3) \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  (blue) have been synthesised. The Mössbauer Spectra of the two heteropolyacid salts have been determined by using the method of  $^{57}\text{Fe}$  isotropic enrichment. The IR spectra and magnetic susceptibility have been obtained. It is found that splitting  $Q_s$  can be used as an indication of distortion degree of  $\text{MO}_6$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{Fe}$ ) octahedra in Keggin structure. There is super exchange interaction between  $\text{Mo(V)}$  and  $\text{Fe(III)}$  through  $\text{Mo(V)}-\text{O}-\text{Fe(III)}$  bridge in Keggin structure.