

新的固相反应法合成 钼青铜化合物 $\text{Na}_x\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ 的研究

王本根 原培胜

(材料科学与应用化学系)

摘要 本文介绍了一种以 MoO_3 和 NaI 为原料,在高温、惰性气氛中通过氧化还原反应合成 $\text{Na}_x\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ 化合物的新方法。进而研究了 $\text{Na}_x\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ 化合物的组成分析和热分析方法。

关键词 钼青铜, 固相合成

分类号 O614. 612

在现代无机化学中,钼青铜(Molybdenum bronzes)是指具有 $\text{A}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ ($\text{A}=\text{Na}, \text{K}, \text{Li}$, 下同)组成的一类固态钼氧化物相化合物。根据组成、结构的不同,常见的此类化合物可分为蓝色或红色的 A_xMoO_3 和 $\text{A}_x\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ 两种类型。它们一般都有层状结构,在组成上具有非化学计量性、显金属性,其化学性质稳定。

二十多年前,Wold 等人第一次合成出了 $\text{Na}_x\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ 样品^[1]。长期以来,常用的方法是将 Na_2MoO_4 和 MoO_3 按一定的计量关系配料,混匀,高温熔融,电解还原合成。电解还原法对合成条件要求比较苛刻。例如,要求反应物的 Na/Mo 摩尔比必须在 3:1 到 4:1 之间,反应温度在 823K 左右^[2],电解炉内温度梯度极小,否则得不到纯净的产物。且合成时间长,产率低,反应后的混合物难于处理。

$\text{Na}_x\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ 的合成是一个氧化还原过程。我们将 MoO_3 与具有还原性质的碱金属碘化物或草酸盐按一定的 Na/Mo 摩尔比混匀,在惰性气氛中,653~873K 下反应,得到了紫色的 $\text{Na}_x\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ 产物。并研究了 $\text{Na}_x\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ 化合物组成分析及热分析方法。

1 实验方法

1.1 $\text{Na}_x\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ 的合成

将 MoO_3 (AR)与 NaI (AR)或 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (AR)按一定的 Na/Mo 摩尔比混匀、研细、装入石英管(舟)中,压实,置于管式电炉中,在 N_2 气氛中,在 653~873K 下反应 4~5 小时。

* 1990年12月26日收稿

反应后的混合物用 10% 的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液在 353~363K 温度下处理 2 小时, 以除去未反应的物质, 然后依次用水、稀盐酸、稀氨水、蒸馏水洗涤, 过滤分离, 383K 下烘干, 得到紫色的, 具有金属光泽的样品。

1.2 分析方法

用日本产 D/Max-III A 型 x 射线衍射仪得到 x 射线衍射图。

用日本理学 Thermoflax 热分析仪测量 TG-DTA 曲线。

在酸性条件下, 用 KMnO_4 将样品氧化, 制成分析溶液, 用上海分析仪器厂产 3200 型原子吸收分光光度计测定样品的钠、钼含量。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Na}_x\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ 的合成

Mo 可以成为 Mo(VI)、Mo(V)、Mo(IV)、Mo(III)、Mo(II) 氧化态。在 MoO_3 中呈最高氧化态 (VI), 具有一定的氧化性。一般认为, 在 $\text{Na}_x\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ ($0.90 < x < 0.93$) 中, Mo 的氧化态是不相同的^[1](在 5.05—5.76 之间, 平均氧化态为 5.51)。因此, 我们可以选用一种还原剂使 MoO_3 还原。但选用的还原剂必须具有适中的还原能力。还原能力小的不可使 Mo(VI) 成为 Mo(5.05—5.76) 的状态; 还原能力较大的物质, 得到的则可能是 Mo(IV) 或 Mo(II) 化合物。另外, 某种物质的氧化还原能力不仅与其内因有关, 还与其浓度和反应温度有关。如选用 NaI 与 MoO_3 反应, 理论上当反应温度达到 320K 以上 (Tammann 温度为 0.3 以上), 在反应物固体表面就能发生氧化还原反应。反应温度达到 534K 的 (Tammann 温度为 0.5) 反应显著加快。实际上, 由于 Mo(VI) 还原产物的多态性, 要得到所要求的化合物, 要考虑反应物 Na/Mo 摩尔比和反应温度双重因素。当 Na/Mo 摩尔比在 0.1—0.4 时, 反应温度在 673~773K 范围能得到较纯的 $\text{Na}_x\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ 相。温度再高, Na/Mo 摩尔比更大时, 得到的是 $\text{Na}_x\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ 与 MoO_2 的混合相。反应温度越高, Na/Mo 摩尔比越大, 产物中 MoO_2 的含量越大, 甚至会得到纯 MoO_2 相 (见表 1)。

表 1 Na/Mo 摩尔比和温度对产物的影响

样品号	Na/Mo 摩尔比	反应温度(K)	产物颜色	物相
15#	0.90	873	暗红	MoO_2
22#	0.50	853	棕紫	$\left\{ \begin{array}{l} \text{MoO}_2 \\ \text{Na}_x\text{Mo}_6\text{O}_{17} \end{array} \right.$
52#	0.20	673	紫色	$\text{Na}_x\text{Mo}_6\text{O}_{17}$
53#	0.30	673	紫色	$\text{Na}_x\text{Mo}_6\text{O}_{17}$

2.2 组成及物相分析

2.2.1 x 射线分析

我们用 x 射线衍射仪获得了一系列样品的衍射图。从衍射图知道, 15#、22#、52# 及 53# 样品分别是纯的 MoO_2 、 $\text{Na}_x\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ 和 MoO_2 的混合物及纯 $\text{Na}_x\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ 化合物 (见表 2)。

从表 2 看出, 52# 样品的 d 值较 $\text{Na}_{0.90}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ 的 d 值大 0.01—0.03 Å, 这可能是其中 Na 的含量较大 ($x > 0.90$) 所致。 $\text{Na}_x\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ 的基本结构单元是 MoO_6 八面体^[1], MoO_6 八面体共角形成 Mo—O 多面体。而 Na 则与 12 个 O 原子配位, O 原子犹如形成了一个“笼

子”，Na 含量较大时，相应的面间距增大。

表 2 52# 样品和 $\text{Na}_{0.90}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ [3] 的 x 射线衍射数据

d(Å)		I/I ₁		h k l
$\text{Na}_{0.90}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$	52# 样品	$\text{Na}_{0.90}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$	52# 样品	
3.81	3.855	100	100	012
3.18	3.211	14	12	013
2.741	2.762	40	22	110
2.663	2.685	35	23	014
2.578	2.596	4	2	005
2.262	2.281	16	10	015
2.230	2.243	12	5	022
2.081	2.092	4	2	023
1.958	1.970	6	4	016
1.913	1.924	55	24	024
1.841	1.852	14	6	007
1.748	1.758	8	5	025
1.732	1.740	45	14	122
1.718		4		017
1.692	1.702	20	11	116
1.659	1.667	6	3	123
1.586	1.593	14	5	030
1.571	1.578	25	6	124
1.531	1.537	30	7	117
1.476	1.482	8	3	125
1.375	1.379	50	8	220
1.337		10		028
1.294	1.298	30	6	132
1.278		16		036

2.2.2 组成分析

称取一定量的样品，用适量的 KMnO_4 和 $6\text{mol}/\text{dm}^3\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液，置于近沸的水中一小時，使样品氧化、溶解。 KMnO_4 被还原为 MnO_2 ，用 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 还原 MnO_2 ，然后适当释稀，转入容量瓶，制得分析溶液。用原子吸收分光光度计测定 Na 和 Mo 的含量（见表 3）。

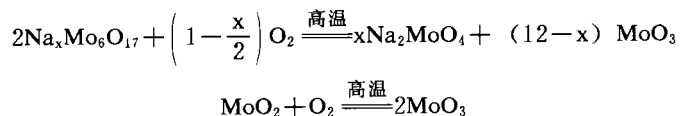
从 x 射线衍射结果知道，22# 样品为 $\text{Na}_x\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ 和 MnO_2 的混合物，由表 3 数据算得其中 $\text{Na}_x\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ 、 MoO_2 的含量分别为 36% 和 64% ($x=0.93$)。52# 样品为纯 $\text{Na}_x\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ 相，但按原子吸收分析结果，其计量关系应为 $\text{Na}_{1.00}\text{Mo}_{5.54}\text{O}_{17}$ (钼的量偏低) 或 $\text{Na}_{1.09}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ (Na 的量偏高)。

表 3 样品中 Na、Mo 的含量

样 品	样品质量(mg)	Na 含量(mg)	Mo 含量(mg)
22#	7.70	0.07	4.75
52#	5.72	0.16	3.68

2.2.3 热分析

$\text{Na}_x\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ 、 MoO_2 中的 Mo 处于中间氧化态，在常温下是稳定的，但在高温下，有氧存在时，可发生氧化还原反应：



显然，反应是增重的。据此，可用热分析法测定 Na 的含量^[4]。图 1 为 22# 样品的 TG-DTA 曲线。实验时，称取 22# 样品 25.50mg，反应后增重 2.20mg，若按前述结论，即样品中 MoO_2 的含量为 64%，理论增重量应为 2.40mg，实验值与理论量基本一致；52# 样品 35.80mg，反应后增重 0.93mg，理论增重 0.96mg，也相吻合。

实验发现，22# 和 52# 样品分别从 855K 和 745K 开始氧化，1092K、924K 基本氧化完毕。氧化反应时，对应的 DTA 曲线为一放热峰。

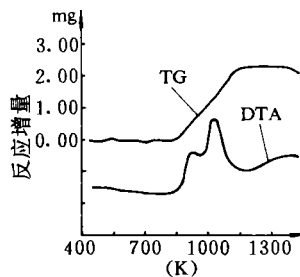


图 1

参 考 文 献

- [1] Martha Greenblatt. Chem. Rev. 1988(88): 31-53
- [2] Wold A, Kunmann W, Arnott, R.J. et al. Inorg. Chem. 1964, 13(4): 545-547
- [3] x 射线衍射数据卡片 25-851
- [4] 王本根, 盘毅. 高等学校化学学报, 1989, 10(4): 429-430

A New Synthetic Method for Molybdenum Bronze $\text{Na}_x\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ by Solid Phase Reaction

Wang Bengen Yuan Peisheng

(Department of Material Science and Applied Chemistry)

Abstract

The paper introduces a new synthetic method for molybdenum bronze $\text{Na}_x\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ by solid phase reaction. It has been prepared from stoichiometric mixture MoO_3 and NaI , or $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ in N_2 atmosphere at high temperatures. The method for composition and thermal analysis is also discussed in it

Key words molybdenum bronze, solid phase synthesis