

无机化学概念第八卷

杂多和同多金属氧酸盐

迈克尔·波普 著

译者 王恩波 沈恩洪 黄如丹
王桂苹 韩明月 王作屏

审校 陈忠才 张保建

吉林大学出版社

无机化学概念第八卷

杂多和同多金属氧酸盐

迈克尔·波普 著

译者 王恩波 沈恩洪 黄如丹
王桂苹 韩明月 王作屏

审校 陈忠才 张保建

吉林大学出版社

译者序

多酸化学是无机化学中的一个古老的研究领域,从 1862 年 Marignace 发现和表征第一个杂多钨酸盐算起,至今已有一百多年的历史了.近代随着 X-射线结晶学硬件和软件的发展,到 1992 年大约已确定了 80 多种多酸结构.由于 NMR、ESR 等谱学和精细的电化学方法的应用,对多酸的性质有了较深入的了解,人们认识到“同多”“杂多”的命名是不能令人满意的. Pope 教授在近年的文献中提出“金属-氧簇”的名字 (Metal-Oxygen Clusters) 可能更真实的反映多酸的本质.从七十年代开始,由于多酸具有多方面的应用前景,诸如在催化包括光催化领域,生物化学、医疗化学和药物学,固态化学和分析化学等发展迅速.日本至今采用多酸做催化剂实现工业化的化工项目已达 8 个,成为世界瞩目的先进工艺.多酸化学的研究在国际上已形成多个研究中心,如美国、法国和苏联等.本书著者迈克尔·波普是一位国际著名的多酸化学家,近期他在不饱和系列杂多化合物的合成、杂多盐、杂多阴离子的相转移化学等方面都有重要工作.本书全面、系统地阐述了多酸化学若干年来的理论研究成果、发展状况,并给出 700 余篇重要的原始文献.内容丰富、材料详实,对读者全面了解及深入研究多酸化学,无疑将给予极大的启发和帮助.

本书的翻译工作由王恩波教授、沈恩洪、黄如丹、王桂苹、韩明月和王作屏参加.全书由王恩波教授统一修改定稿并由陈忠才、张保建二位同志审校.

译者虽尽力使译文体现作者原意,但由于水平所限,错误在所难免,敬请读者批评指正.

译者

1990 年 1 月

东北师范大学化学系

前言

以水、金属氧化物、硅酸盐和其它含氧离子形式存在的化合态的氧占地壳重量的50%左右. 这一最丰富元素的化学主要有两个方面: 水及电解质水溶液化学和固态化学. 适于这些领域的研究方法和技术是大不相同的, 因此在溶液化学家和固态化学家之间尚未很好的沟通. 由第五和第六族过渡金属形成的数量可观、种类繁多的含氧多阴离子提供了这样一个具有极大潜在价值的沟通渠道. 作为杂多和同多酸, 这些多阴离子已被了解和研究达一个世纪之久, 本书试图概括地评述这些物种的化学、结构及应用.

虽然本书构成了无机化学系列的一部分, 但是多金属氧酸盐领域值得有机化学家, 尤其是那些研究均相和多相催化的有机化学家, 以及生物化学家和固态及材料科学家们更广泛的注意.

引言一章是关于简明的历史回顾, 并讨论了实验技术的局限性. 第二章是本领域的一般性综述, 包括合成方法、通常的结构、性质及应用. 第三章和第四章分别是对同多和杂多阴离子的全面评述. 多阴离子的某些特性, 用做配体和穴状配体, 以及其广泛而复杂的氧化还原化学(杂多蓝)在第五章和第六章加以描述. 第七章描述了比较新并正在发展中的分支领域——含有机和有机金属基团的多阴离子. 最后一章提出了对本领域范畴的一些看法以及多阴离子的形成机理.

由于杂多和同多阴离子的文献是庞大的, 因此我并未试图提供一个详尽的文献目录, 但希望包括 1982 年初以前出版的所有重要的或有代表性的论文.

几位朋友直接或间接地参加了本书的编写. 首先我衷心感谢 Louis C. W. Baker, 是他多年前首先向我介绍了杂多阴离子的有趣之处及前景, 是他不断地提供了热情而又鼓舞人心的讨论, 并且不断地向另一位老朋友介绍本领域的进展. 同时我还要特别感谢 Howard T. Evans, Jr., 是他慷慨地制作了本书绝大部分结构插图. 这并非一项轻松的工作, Howard 把自己的结晶学的和艺术的天才都极大地奉献给了本书. 对于牛津的 Robert J. P. Williams 教授, 巴黎的 Yves Jeannin 教授, 柏林的 Joachim Fuchs 教授的殷勤好客表示谢意. 在设计本书的最初阶段, 我在他们的实验室度过了一个休假年. Jeannin 教授和 Michel Fournier 博士提供了本书关于命名法的附录. 巴黎和柏林在多阴离子研究方面有悠久的传统, 我和那里的朋友在进行讨论和合作的过程中受益非浅. 除了已提到的朋友外, 我还要向 Roland Contant 博士, Gilbert Hervé 博士, Jean-Pierre Launay 博士, René Massart 博士及 André Tézé 博士表示感谢. N. Ingri 教授, B. Krebs 教授, Y. Sasaki 教授, A. G. Sykes 教授, A. Bjornberg 博士, G. K. Johnson 博士, L. P. Kazansky 博士, K. Matsumoto 博士, L. Pettersson 博士, C. Rocchiccioli-Deltcheff 博士, V. E. Simmons Baker 博士, R. Thouvenot 博士, G. A. Tsigdinos 博士, T. J. R. Weakley 博士及 C. Weiske 博士等通过邮寄预印本、通信或论文的复件给予我帮助. 我感谢我的所有研究生、博士后及同事们, 在文献目录里出现了他们的名字, 感谢他们对于我们的研究工作及本书所做的共同努力及真知灼见. 我很感激允许我复制一些插图; 具体的引文已在插图说明中指出. 最后, 也是最重要的, 我非常感谢我家庭的理解和支持.

迈克尔·波普

华盛顿 D.C. 1983 年 1 月

目 录

第一章 引言

A. 范围和定义

B. 历史的回顾

C. 溶液中的多阴离子的研究方法

I. 平衡分析	(4)
II. 极谱法和伏安法	(5)
III. 冰点降低测定法	(5)
IV. 扩散法和渗析法	(5)
V. 超速离心法	(5)
VI. X射线散射法	(5)
VII. 电子光谱	(6)
VIII. 振动光谱	(6)
IX. 核磁共振(NMR)	(6)
1. 质子	(7)
2. 氧-17	(8)
3. 配原子核(^{51}V , ^{93}Nb , ^{95}Mo , ^{181}Ta , ^{183}W)	(8)
4. 其它核(^{31}P , ^{19}F , ^{11}B , ^{27}Al)	(9)
X. 电子自旋共振(ESR)	(11)

第二章 制备、结构原理、性质及应用

A. 合成方法

I. 水溶液合成	(12)
1. 以组分为起始原料	(12)
2. 以其它多阴离子为起始原料	(13)
II. 非水溶液合成	(13)

B. 结构

I. 引言	(14)
II. 一些常见结构	(15)
1. 六金属酸盐结构: M_6O_{19}	(15)

2. 八面体杂原子: XM_6 结构	(17)
3. 四面体杂原子: Keggin 结构及其异构体	(17)
4. 四面体杂原子: X_2M_5 和 X_2M_6 结构	(21)
5. 二十面体杂原子: $\text{XM}_{12}\text{O}_{42}$	(23)
C. 性质和应用	
I. 通性	(23)
I. 应用	(24)
1. 分析	(24)
2. 生物化学的应用	(24)
3. 催化	(25)
4. 其它方面的应用	(25)

第三章 同多阴离子

A. 引言

B. 钒酸盐

I. 概述	(26)
I. 单钒酸盐和重钒酸盐	(27)
III. 偏钒酸盐	(28)
IV. 十钒酸盐	(29)
V. 其它多钒(V)酸盐	(29)
VI. 低氧化态多钒酸盐	(30)

C. 铌酸盐

D. 钽酸盐

E. 钼酸盐

I. 概述	(32)
I. 单钼酸盐和重钼酸盐	(33)
III. 多钼酸盐水溶液: $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, $\beta\text{-}[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$, $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{8-}$	(33)
IV. 多钼酸盐非水溶液: $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$, $\alpha\text{-}[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$, $[\text{Mo}_5\text{O}_7\text{H}]^{3-}$	(34)
V. 其它多钼酸盐	(35)
VI. 低氧化态多钼酸盐	(36)

F. 钨酸盐

I. 概述	(37)
I. 单钨酸盐和重钨酸盐	(38)
III. 仲钨酸盐 ($Z \sim 1.1-1.3$)	(38)
IV. 偏钨酸盐 ($Z \sim 1.5$)	(40)
V. 十钨酸盐和六钨酸盐	(41)
VI. 低氧化态多钨酸盐	(41)

G. 混配金属同多阴离子

I. 概述	(42)
Ⅰ. 钼钒酸盐	(42)
Ⅲ. 钨钒酸盐	(43)
Ⅳ. 铌钨酸盐	(44)
V. 钼钨酸盐	(44)

第四章 杂多阴离子

A. 杂原子概述

B. 四面体杂原子

I. 概论	(45)
Ⅰ. 硅和锗	(46)
1. 钨酸盐	(46)
2. 钼酸盐	(49)
3. 钒酸盐和混配物	(50)
Ⅲ. 磷(V)和砷(V)	(50)
1. 钨酸盐	(51)
2. 钼酸盐	(56)
3. 钒酸盐	(60)
4. 混配物	(60)
Ⅳ. 硼	(61)
V. 其它 Keggin 物种	(62)

C. 八面体杂原子

I. Anderson 物种	(63)
Ⅰ. 十钼二钴酸盐	(64)
Ⅲ. 九钼金属酸盐	(64)
Ⅳ. 十三钒金属酸盐和柱水钒钙石	(65)
V. 双金属二高碘酸盐	(65)
Ⅵ. 某些未知结构	(65)

D. 八和十二配位杂原子

I. 十钨金属酸盐 $[XW_{10}O_{36}]^{4-}$	(65)
Ⅰ. 十二钼金属酸盐 $[XMo_{12}O_{42}]^{4-}$	(66)

E. 具有未共用电子对的杂原子

I. 钼酸盐	(67)
1. 具有一对未共用电子对的 X	(67)
2. 具有两个电子对的 X	(67)
Ⅰ. 钨酸盐	(67)

1. 磷(Ⅲ)	(67)
2. 砷(Ⅲ)、锑(Ⅲ)、铋(Ⅲ)	(67)
3. 硒(Ⅳ)、碲(Ⅳ)	(69)
4. 碘(Ⅴ)	(70)

第五章 杂多阴离子配体

A. 引言	
B. 完整或“饱和”的多阴离子配体	
I. 六金属酸盐, M_6O_{19}	(71)
I. 十二钼金属酸盐, $XM_{12}O_{42}$	(71)
C. 缺位型多阴离子配体	
I. 六金属酸盐衍生物	(72)
I. 单空位 Keggin 和 Dawson 衍生物	(72)
D. 多空位缺位型多阴离子配体和多阴离子穴状配体	
I. XW_9 和 X_2W_{21} 阴离子的衍生物	(76)
I. 杂多穴状配体: As_4W_{40} 和 Sb_9W_{21} 络合物	(76)

第六章 氧化还原化学和杂多蓝

A. 引言	
B. 多阴离子结构的可还原性	
C. 化学计量	
I. 钨酸盐	(80)
I. 钼酸盐	(82)
D. “蓝”系列(I—Ⅵ)还原型多阴离子的电子结构	
I. 定义	(83)
I. 电子吸收光谱	(85)
Ⅲ. ESR、NMR 和光电子谱	(87)
1. M_6O_{19} 阴离子	(87)
2. $XM_{12}O_{40}$ 阴离子	(88)
3. $X_2M_{18}O_{62}$ 阴离子	(90)

第七章 有机和有机金属衍生物

A. 含四金属原子的络合物
B. 含五金属原子的络合物

I.	P_2Mo_5 络合物	(93)
I.	P_2W_5 络合物	(93)
III.	$[(\eta-C_5H_5)Ti(Mo_5O_{16})]^3-$ 阴离子	(94)
C.	含六金属原子的络合物	
I.	As_2M_6 络合物	(95)
I.	$[(CH_3AsO_3)Mo_6O_{18}(H_2O)_6]^2-$ 阴离子	(95)
III.	六金属酸盐-金属三羰基络合物	(96)
D.	含八金属原子的络合物	
E.	含十二金属原子的络合物	
F.	由缺位型 Keggin 和 Dawson 结构衍生的有机金属络合物	

第八章 多金属氧酸盐化学, 目前的范畴和遗留问题

A.	同多和杂多阴离子与周期表, 其它可能的配元素	
B.	杂多和同多阴离子中氧的部分取代	
I.	过氧多阴离子	(103)
I.	氟代多阴离子	(104)
III.	硫代多阴离子	(105)
IV.	氮代多阴离子	(105)
C.	结构, 键与机理	

附录. 多阴离子命名法

A.	序言
B.	缩合多阴离子的编号
C.	上述规则的应用

文献

作者索引
主题索引

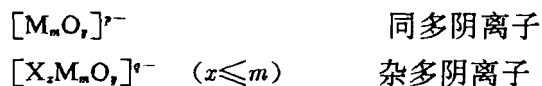
第一章 引言

A. 范围和定义

在形式上,水合金属阳离子、含氧离子以及聚合氧化物可通过一系列水解反应联系起来.

	举例
水合阳离子 $\text{OH}^- \uparrow \downarrow \text{H}^+$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
(多)氧合/羟合阳离子 $\text{OH}^- \uparrow \downarrow \text{H}^+$	$[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}, [\text{Pb}_4(\text{OH})_4]^{4+}$
氧化物/氢氧化物 $\text{OH}^- \uparrow \downarrow \text{H}^+$	$\text{CrO}_3, \text{MnO}(\text{OH})$
(多)氧合/羟合阴离子 $\text{OH}^- \uparrow \downarrow \text{H}^+$	$[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}, [\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{OH})_2]^{6-}$
氧合/羟合阴离子	$\text{WO}_4^{2-}, [\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$

虽然绝大多数金属氧化物和含氧多离子盐不溶于水,只有有限的而无明确意义的溶液化学,但是前过渡元素的同多和杂多含氧阴离子却是一个重要的例外. 这些络合物可用通式表示:



这里 M 通常是钼或钨,有时为钒、铌或钽,或是这些元素的混合,这些元素都是处于最高氧化态(d^0, d^1). 这些多金属氧酸盐阴离子形成了一类结构独特的络合物,这些络合物尽管不是全部地但却主要地是以近八面体配位的金属原子为基础. 虽然上述元素在杂多或同多阴离子中可作为配原子 M,但似乎受到离子的半径和电荷的有利匹配,以及形成 $d\pi-p\pi$ M—O 键的能力的限制(见第八章),然而对杂原子 X 就没有这些限制. 能作杂原子的元素在周期表各族中有六十五种以上(目前,稀有气体是例外). 如果把具有不同 m/x 比值的,含一种以上杂原子以及含混合配原子的各种物种一并计算在内,那么杂多阴离子所构成的领域是庞大的,其数量即使不近千种也有几百种. 过去的廿年里,同多和杂多阴离子这一学科已产生了两篇专论^[644,645]和若干综述^[351,353,479]. 大多数综述都局限在该领域的某一方面,如钒、铌、钽同多阴离子^[540],钒、钼、钨同多阴离子^[295,721],钨同多阴离子^[349,646]和钼、钨同多阴离子^[729]. Baker^[23], Weakley^[742], Kazanskii 等人^[344,662]和 Tsigdinos^[7171,718,719]评论了杂多钼酸盐和杂多钨酸盐. Evans^[159]综述了同多和杂多阴离子结构,并且在 Baes 和 Mesmer^[21]所著的书中对金属阳离子水解有一个精彩的概述. 在一

些标准手册和大全中^[236, 464, 579], 有对杂多和同多阴离子早期文献的全面评述. 多阴离子其它方面的化学也已另有讨论, 在本书的适当之处将引用一些特殊的参考文献. 虽然绝大部分的多金属氧酸盐阴离子具有有限的结构, 但是某些多阴离子具有无限的一维, 二维或三维结构. 绝大多数具有无限结构的多金属氧酸盐是通过高温固态反应或熔融得到的. 为使本书篇幅适当, 我们将仅考虑从溶液中离析的, 或者由熔融得到的, 并且在溶液, 水和其它介质中稳定的物种. 除此以外的多阴离子物种更适于在固态化学中讨论.

这些络合物的分类、命名及表达式是令人头疼的问题, 在以后的章节中将尽可能按结构关系分类. 这样就把我们以前定义的同多杂多阴离子之间的区别弄模糊了. 例如, 考虑同构系列: α - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ (同多阴离子), $[\text{V}_2\text{Mo}_6\text{O}_{26}]^{6-}$ (混配同多阴离子), $[\text{As}_2\text{Mo}_6\text{O}_{26}]^{6-}$ (杂多阴离子). 因此, 多金属氧酸盐或含氧多阴离子这种术语可能更适于描述这个领域. 目前的命名法把多金属氧酸盐作为准配位化合物, 上述引用的三个例子可分别称为 α -八钼酸盐(4-), 六钼二钒酸盐(6-)和六钼二砷酸盐(6-). 在这一命名系统中, 如果存在杂原子, 就把它看作配合物的中心原子, 而把配原子看作配体. 同样, 混配络合物如 β - $[\text{SiW}_9\text{V}_3\text{O}_{40}]^{7-}$, 可命名为 β -九钨三钒硅酸盐. 显然, 这种命名法既不能提供明确的结构判断, 又不能区别混配多阴离子的异构体, 因此从信息反馈的目的来看显然是不理想的. 由 Jeannin 和 Fournier (JF) 发展的多阴离子的系统命名法令人满意地解决了上述困难, 本书在附录中给出了这个命名法. 尽管这个命名法命名的名字冗长而又麻烦, 不适于通常场合, 但是当讨论某些异构体结构时, 使用 JF 系统是很必要的. 不同作者书写杂多阴离子分子式的方式不同. 我们将采用广泛应用的常规的书写方式, 即总是把杂原子放在配原子之前, 例如, $[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ 、 $[\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]^{6-}$, 尽管有时这种方式违反 IUPAC 顺序规则. 在本书中如果配位数是重要的, 那么就指明杂原子的配位数, 例如, $[\text{CoO}_4\text{W}_{12}\text{O}_{36}]^{6-}$ 、 $[(\text{PO}_4)_2\text{Mo}_5\text{O}_{15}]^{6-}$. 与简单含氧阴离子情况一样, 可取代的酸质子放在杂原子之前, 例如: $[\text{HCoW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ 、 $[\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]^{4-}$. 结构氢质子一般放在氧原子之后, 例如, $[\text{PMo}_9\text{O}_{34}\text{H}_6]^{3-}$ 、 $[\text{NiW}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{4-}$. 除非需进一步指明结构信息, 例如, $[\text{PMo}_9\text{O}_{31}(\text{OH})_3]^{3-}$ 、 $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{4-}$. 此规则有一例外, 即十二偏钨酸盐阴离子将写作 $[(\text{H}_2)\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$, 以表明其结构与 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 、 $[\text{ZnW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ 等有关.

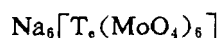
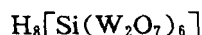
第二杂原子可以占据独特的结构位置, 例如: $[\text{Co}_2\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{76}\text{H}_4]^{10-}$ (第四章), 或取代“母体”杂多结构中的一个或多个配原子. 可比较 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 、 $[\text{PW}_{11}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{5-}$ 和 $[\text{PW}_{11}\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{O}_{39}]^{4-}$ (第七章). 由后一分子式可看出, 这些取代杂原子(与中心杂原子相对应, 有时称为外围杂原子^[719])可连带非含氧配体. 在本书使用的通式中, Z 和 L 分别表示外围杂原子和配体. 正如上例所示, Z 在分子式中总是位于配原子 M 之后. 最后需指出的是, 我们经常利用缩写式, 即略去电荷、括号和氧原子, 例如: $\text{Co}^{111}\text{W}_{12}$ 、 P_2Mo_5 和 $\text{SiW}_{11}\text{Co}^{11}$, 分别是 $[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ 、 $[\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]^{6-}$ 和 $[\text{SiW}_{11}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{6-}$ 的缩写.

B. 历史的回顾

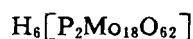
早在 1826 年, Berzelius^[49]就描述了将钼酸铵加到磷酸中能产生黄色沉淀, 这就是现在人们熟知的 12 钼磷酸铵 $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 溶液. 1848 年 Svanberg 和 Struve^[683]将此化合

物应用到分析化学上。但是,直到 1862 年 Marignac^[436]发现了钨硅酸及其盐之后,才精确地测定了这些杂多酸的分析组成。此后,这一领域迅速发展,以致到本世纪头十年为止,已发现了约 60 种不同的杂多酸(衍生出几百种盐)。Rosenheim 和 Jaenicke^[581]对这一早期工作做了综述。最初,试图根据 Werner 配位理论来理解杂多阴离子的构成。1908 年 Miolati 和 Pizzighelli^[472]提出的假设得到了接受,并由 Rosenheim 进一步发展。在后来的 25~30 年间,Rosenheim 很可能是多阴离子化学领域里最多产而又最有影响的研究者。根据所谓的 Miolati-Rosenheim (MR) 理论,杂多酸是以 MO_4^{2-} 或 $\text{M}_2\text{O}_7^{2-}$ 阴离子作配体或桥连基团对杂原子六配位形成的,例如:

Miolati-Rosenheim 式



现代式



应注意某些情况下 MR 式与现代式所示的碱度不同。很显然,象 $\text{Cs}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$ 和 $(\text{CN}_3\text{H}_5)_7[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 这些盐的离析,在早期有助于支持 MR 理论。但是,从缺位阴离子 $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ 和 $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ (见第四章)也可能得到这样的盐。1929 年^[520]Pauling 最早对这一理论提出了严肃批评,当考察由 Rosenheim 提出的关于 6:1 系列络合物的结构时,Pauling 注意到 Mo^{6+} 和 W^{6+} 的晶体半径适于氧的八面体配位,因此提出了关于 12:1 系列络合物的结构,即 12 个 MoO_6 或 WO_6 八面体排列在中心 XO_4 四面体周围。将得到的分子式写为,例如: $\text{H}_4[\text{SiO}_4\text{W}_{12}\text{O}_{18}(\text{OH})_{36}]$,这样就得到了预期的正确(实测的)碱度。虽然这种结构最终在细节上是错误的,因 Pauling 仅考虑了在 MO_6 八面体之间共角的可能性,但是他的见解是一种理性魄力的尝试,并且把人们的注意力引导到杂多阴离子和无限晶格间结构原理的紧密相关性上。大约在 Pauling 提出见解的四年后,Keggin^[345]通过 X-射线衍射解决了 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的结构,证明阴离子确如假设那样,是以 WO_6 八面体单元为基础,但是这些八面体是通过共边及共角来联结的。其后不久,Bradley 和 Illingworth 的研究证实了 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ ^[68]阴离子结构。仅以粉末照相测得的这两个结构其本身就是一个具有特殊意义的成就。X-射线结晶学后来在测定多金属氧酸盐的结构方面发展很慢。继 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 的论文之后,出现了许多同晶型络合物的报道,但是直到 1948 年 Evans^[156]报道了 $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ 的结构以后,才出现另一个新型的多阴离子结构。实际上,12 年前 Anderson^[13]就曾提出 6:1 杂多阴离子和仲(七)钼酸盐阴离子 $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 的这种结构可能性。1950 年 Lindqvist^[410]终于报道了仲钼酸盐阴离子的另一种结构。尽管到目前为止,致力于本领域的研究小组的数量非常有限,但自五十年代初期以来越来越多的技术已应用到多金属氧酸盐的研究上。这一时期的主要研究中心有法国(Souchay),德国(Jahr),罗马尼亚(Ripan),瑞典(Sillén),美国(Baker)和苏联(Spitsyn)。从 1965 年至 1980 年间,研究小组的数量增至近三倍。

C. 溶液中多阴离子的研究方法

多金属氧酸盐体系的复杂性对实验技术和结果分析提出了严格的要求。尽管截至1971年止,已知的高质量的结构工作并不多,但X-射线结构结晶学在本领域发展过程中的确起了很大作用。自从Evans的评论^[159]发表以来,新型多阴离子结构在数量上有相当的增加。但是,主要问题仍然是溶液中物种的鉴别和结构表征,因为可能存在一种以上的络合物,并且络合物有可能经历快速(或慢速)交换或表现出易变性质。此外,溶质物种可能与由此溶液结晶得到的物质的结构毫无关系。因此,在一般情况下,必须有一套不同的实验技术,一定要切实地评估这些技术的局限性。不幸的是,情况并不总是这样。在表1.1中列出了一些广泛应用的,或对于表征多金属氧酸盐溶液最有价值的实验方法。在下述几页里将扼要地谈及每种实验方法。

表 1.1 研究溶液中多金属氧酸盐的精选方法

平衡分析	X-射线散射法
极谱法与伏安法	电子光谱
冰点降低法	振动光谱
扩散与渗析	核磁共振
超速离心法	电子自旋共振

I. 平衡分析

在过去廿年左右的时间里^[624]Sillén及其同事将精确的电动势法(EMF)应用于研究多阴离子的形成。精确的电动势法原则上是测定多阴离子溶液中作为外加酸(或碱)和总金属离子浓度的函数的氢离子浓度。在实际测定中,一定要特别小心确保每次测定达到真正平衡,确保活度系数商基本为一常数(使用支持电解质)和控制液接电位等。在图1.1^[599]中给出了同多钼酸盐体系的典型实验数据。这些数据的分析是根据平衡

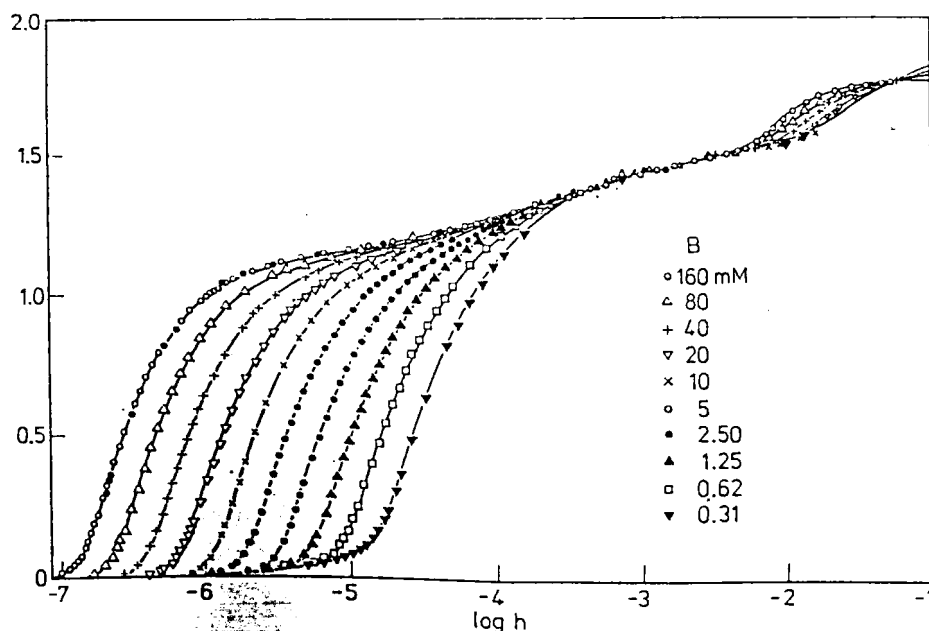
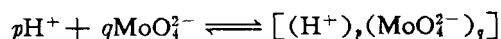


图 1.1 每个 MoO_4^{2-} 结合的 H^+ 的平均数作为酸度 ($\log h$) 及 Mo 的浓度 (B) 的函数。引自文献[599]。平衡曲线的计算见第3章(表3.5)



应用适当的最小二乘法^[625]来逐一地探寻选取 p, q 及形成常数(β_m)的值. 在数据分析中也常常包括同种溶液的分光光度测定, 必须通过偏差的统计分析来决定所建立的一组平衡的正确性, 最后还要与其它实验方法的结果相比较. 用这种方法已研究了同多钒酸盐、同多铌酸盐、同多钼酸盐和同多钨酸盐的各种溶液, 最近又研究了三组分(杂多)体系. 这样又在分析中引入了第三个变量, 因而对精确实验数据的积累^[532]提出了进一步要求. 由于这一原因, 近期的研究总是将 pH 测定或分光光度法的平衡分析与针对结构测定的技术相结合(见下文). 此外, 不言而喻, 但并非总能意识到的是, 平衡分析至多只能鉴别那些在实际操作条件下(溶剂、 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{M}]$ 、 $[\text{X}]$ 、反荷离子、支持电解质和温度)形成的溶质物种.

I. 极谱法和伏安法

Souchay^[640]首创将极谱用于研究多阴离子溶液, 这一方法现已得到广泛采用. 大量的多金属氧酸盐可发生一系列可逆的一、二电子的还原反应(见第六章), 并且这些物种的极谱图可用作指纹鉴定. 多金属氧酸盐极谱中的可逆还原与每个八面体配位的配原子带有一个端基氧^[438]有关. 极谱法/伏安法的其它应用还包括检测杂多阴离子的亚稳态水解碎片^[118], 发现新异构体^[118, 650, 657], 以及还原态多阴离子的研究[见第六章, 杂多蓝]

II. 冰点降低测定法

在外来离子存在下, 水合的低熔共晶盐^[485]或盐的水合物^[418]的熔点下降, 为测定一个电解质的离子量提供了有价值的方法, 因为在浓盐介质中活度变化可减至最小. 此法的热力学已加以讨论了^[172, 517, 701]. 一个常用的体系是 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$. Na^+ 或 SO_4^{2-} 离子的存在不影响转变温度, 摩尔下降值约为 $3.2^\circ/\text{kg}$. 由于实验和理论方面的原因, 应用该法研究同多阴离子已受到限制^[701]. 最大的困难来自于适当地扣除由 H^+ 和 HSO_4^- 引起的下降值, 以及因水解平衡的存在, 外推到无限稀释情况时也不能令人满意. 但是, 对于充分表征了的杂多阴离子的钠盐, 冰点下降测定法可以明确区分单聚和双聚物种^[576, 642, 723].

IV. 扩散法和渗析法

在廿世纪 30 年代 Jander、Brintzinger 及其同事就用测定扩散及渗析速度的方法来测定溶液中同多阴离子的分子量^[299]. 针对这种技术有几种不同意见^[33, 643], 因为这种技术假定“Riecke 定律” $D \sqrt{M} = \text{常数}$ 是正确的^[562]. 从本质上说, 离子量不影响扩散系数 D , 这已由 $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ ($M=1819$) 和 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ ($M=2874$)^[33]测得的相同的 D 值得到了证明. 然而, 借助于其它参数如沉积系数(由超速离心法得到), 或溶质的偏比体积, 在有利条件下^[628]是能够利用扩散系数测得分子量的.

V. 超速离心法

应用沉积平衡^[18, 19, 54, 67, 317, 534, 674, 731], 沉积速度^[36, 67, 232, 233, 735]或所谓的 Archibald^[14, 233, 735]技术, 已测定了多金属氧酸盐阴离子的摩尔质量和表观离子电荷. 在适宜条件下, 即溶质是稳定的, 单分散的, $M > \sim 3000$, 得到的分子量精确度在 $10 \sim 15\%$ 之内. 由于测定是在中等浓度支持电解质中进行的, 在分析结果时一定要考虑反荷离子结合作用影响.

VI. X-射线散射法

含氧多阴离子的浓溶液的大角 X-射线散射(LAXS)产生径向分布曲线,这些曲线可与假定溶质物种的已知结晶学数据计算得到的曲线相比拟. 虽然这个技术没有得到广泛应用,但研究水溶液中 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 、 $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 、 $[\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]^{6-}$ 、 $[\text{PMo}_9\text{O}_{31}(\text{OH}_2)_3]^{3-}$ 和 $[\text{AsMo}_9\text{O}_{31}(\text{OH}_2)_3]^{3-}$ 阴离子,得到的结果是令人满意的^[308,309,310,404]. 对于晶体的和水溶液的七钼酸盐及 P_2Mo_5 离子, $\text{Mo}\cdots\text{Mo}$ 距离变化不超过 0.01 Å.

VI. 电子光谱

多金属氧酸盐的荷移光谱,是由氧到金属,或由金属到金属的价态跃迁产生的^[638],一般不传达结构信息,但显然可作为分析手段. 含有部分充满的 d 或 f 电子层的杂原子的杂多阴离子将出现配体场光谱,这些光谱对于分析位置对称性和杂原子氧化态^[34,429,691,742]很有价值. 发射光谱也已应用于此目的^[521].

VII. 振动光谱

在多金属氧酸盐化学中广泛使用的红外和拉曼光谱法可用于指认之目的,在适宜条件下,可用于分析结构^[573,574]和测定力常数. 光谱的最佳特征区在 $1000\sim 400\text{cm}^{-1}$ 左右,产生的吸收是由金属-氧的伸缩振动所致. 如果两个络合物的谱带位置,形状及相对强度类似,就有力地说明它们具有相同的结构. 结晶的和溶解的多阴离子的光谱吻合一致,证明溶质阴离子的结构与在晶体中观察到的结构一样. 由于水是多阴离子最常见的溶剂,因此在这方面拉曼光谱相当有用^[18,19,205,730,731]. 多阴离子的红外光谱不但在非水溶剂中,而且在 D_2O 中都有文献记载^[358,385,755].

IX. 核磁共振(NMR)

在脉冲傅利叶变换(FT)技术出现以前,应用于多金属氧酸盐的 NMR 光谱,仅局限于宽线 ^1H 的固态测定,以及非常灵敏的一些核(^1H 、 ^{31}P 、 ^{51}V)的高分辨率光谱. 由于多核高场 FT 光谱仪的应用,这种情况现在已经发生了改变. 可以肯定地说, NMR 光谱的应用对于多金属氧酸盐的研究,特别是对于它们的溶液结构及动力学方面的研究将有深远的影响,尽管含氧多阴离子的杂核 NMR 光谱的可靠性及实用性很大程度上取决于多阴离子的不稳定性. 正象任何其它实验技术一样, NMR 光谱可能并且已经得出了一些被其它测试手段所否定的错误结论.

表 1.2 列出了与杂多和同多阴离子研究可能有关的重要而又有价值的某些核的性质. 到目前为止,在多阴离子溶液中已观察到了大约八个核的共振. 但是,这一领域的进展速度是非常快的,毫无疑问人们必将研究其它的核. 读者可参阅一本书^[261],此书综述了 NMR 在周期表大多数元素中的应用.

表 1.2 中的核可分成: $I=1/2$ (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P , ^{183}W) 和 $I>1/2$ (^{11}B , ^{17}O , ^{27}Al , ^{51}V , ^{93}Nb , ^{95}Mo , ^{181}Ta) 两组. 后一组核具有电四极矩 Q , 并且通常存在 Q 与核电场梯度相互作用为主的弛豫时间. 在低粘度溶剂中,在自由转动分子中的这些核相应的 NMR 线宽由公式 1.1 计算:

$$W_{1/2} = \frac{3}{10} \frac{(2I+3)}{I^2(2I-1)} \left(\frac{e^2 q_{zz} Q}{h} \right)^2 (1 + 1/3 \eta^2) \tau_c \quad (1.1)$$

式中 $W_{1/2}$ 是自旋为 I , 四极矩为 Q 的核在所定义的电场梯度 q_{zz} 和不对称参数 $\eta (=q_{xx} - q_{yy}/q_{zz})$ 环境下的半高宽. τ_c 是分子转动的各向同性的相关时间, 对于一个已知的分子及其

核,它是公式 1.1 中可通过实验修正的因子. 根据 Stokes-Einstein 式:

$$\tau_c = \frac{4\pi r^3 \eta_s}{3kT} \quad (1.2)$$

τ_c 与分子半径 r , 溶液粘度 η_s 及温度 T 有关. 为使线宽最小, 如果化合物稳定性允许, 应在高温及低粘度的溶剂中记录光谱. 对于多阴离子, 它们经常含有几种结构不同的核, 四极核的 NMR 线宽在指认方面可能非常有用.

表 1.2 对于多金属氧酸盐的 NMR 研究可能有用的一些核*

核	丰度 %	自旋	四极矩	NMR 频率 ^a	相对吸收率 ^c	在多阴离子中
			Q/10 ⁻²⁸ m ²	MHz		的实测结果
¹ H	99.98	1/2	—	100.00	1.000	测到
¹⁷ O	0.04	5/2	-0.026	13.56	1.08×10 ⁻⁶	测到
⁵¹ V	99.75	7/2	-0.052 ^d	26.29	0.381	测到
⁹³ Nb	100	9/2	-0.2	24.44	0.482	未测到
⁹⁵ Mo	15.78	5/2	0.12	6.52	5.07×10 ⁻⁴	测到
¹⁸¹ Ta	100	7/2	3	11.97	3.6×10 ⁻²	未测到
¹⁸³ W	14.28	1/2	—	4.16	1.04×10 ⁻⁵	测到
¹¹ B	81.17	3/2	0.036	32.08	0.133	测到
¹³ C	1.11	1/2	—	25.15	1.76×10 ⁻⁴	测到
¹⁹ F	100	1/2	—	94.09	0.833	测到
²⁷ Al	100	5/2	0.149	26.06	0.206	测到
²⁹ Si	4.67	1/2	—	19.87	3.69×10 ⁻⁴	测到
³¹ P[译注]	100	1/2	—	40.48	6.63×10 ⁻²	测到
⁵⁹ Co	100	7/2	0.40	23.61	0.277	未测到

a. 数据摘自参考文献[261]表 1.1 和表 1.2, 注明者除外.

b. 将 Me_4Si 中的 ¹H 的值定为 100.00MHz 后的相对值.

c. 这些数值考虑到了核的自然丰度及旋磁比并粗略地指明了获得测量信号的难易.

d. Childs, W. J.; Goodman, L. S., Phys. Rev., 1967, 156, 65, 71.

下述几节简要地总结了 NMR 在多金属氧酸盐化学中的应用.

1. 质子

由于在多数情况下, 质子和溶剂质子发生快速交换, 因此使整个无机含氧多阴离子的高分辨率质子 NMR 的使用受到限制. 但是, 还是有一些抑制交换的例子, 并且观察到了溶剂质子和多阴离子质子的各自的信号. 最早的例子是偏钨酸盐阴离子 $\alpha\text{-}[(\text{H}_2)\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$, 实测光谱在相对于溶剂水大约 1.5ppm 处显示了对应于两个中心质子的信号. 从那以后报道了许多结构上相关的多钨酸盐的类似信号, 见表 1.3.

表 1.3 杂多阴离子中稳定的 OH 和 FH 质子的化学位移

阴离子	溶剂, 抗衡离子	化学位移 δ	文献
$\alpha\text{-}[(\text{H}_2)\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$	$\text{D}_2\text{O}, \text{Na}^+$	6.1	[547]
$\alpha\text{-}[\text{H}_2(\text{H}_2)\text{W}_7\text{V}_5\text{O}_{40}]^{6-}$	$\text{D}_2\text{O}, \text{Na}^+$	5.5	[547]
$\alpha\text{-}[\text{H}_8(\text{H}_2)\text{W}_7\text{V}_5\text{O}_{40}]^{6-}$	$\text{D}_2\text{O}, \text{Li}^+$	7.2	[396]
$\alpha\text{-}[(\text{H})\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$	$\text{D}_2\text{O}, \text{Li}^+$	6.3	[396]
$\beta\text{-}[(\text{H}_2)\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$	$\text{D}_2\text{O}, \text{Li}^+$	5.9	[396]
$\alpha\text{-}[(\text{H}_2)\text{W}_{11}\text{VO}_{40}]^{7-}$	$\text{D}_2\text{O}, \text{K}^+$	6.08	[184]

[译注]: 原书误为 ²⁹Si 和 ³¹P.

阴离子	溶剂, 抗衡离子	化学位移 δ^a	文献
$\alpha\text{--}[(\text{H}_2)\text{W}_{12}\text{O}_{39}(\text{O}_2)]^{6-}$	$\text{D}_2\text{O}, \text{Li}^+$	6.25	[396]
$\alpha\text{--}[(\text{H}_2)\text{W}_{12}\text{O}_{39}\text{F}]^{5-}$	$\text{D}_2\text{O}, \text{D}^+$	5.45(d) ^b	[99]
$\alpha\text{--}[(\text{H}_2)\text{W}_{12}\text{O}_{38}\text{F}_2]^{4-}$	$\text{D}_2\text{O}, \text{D}^+$	4.87(t)	[99]
$\alpha\text{--}[(\text{H})\text{W}_{12}\text{O}_{38}\text{F}_2]^{5-}$	$\text{D}_2\text{O}, \text{D}^+$	5.58(q)	[99]
$\alpha\text{--}[(\text{H})\text{W}_{12}\text{O}_{37}\text{F}_3]^{4-}$	$\text{D}_2\text{O}, \text{D}^+$	5.65(q)	[99]
$[(\text{H}_2)\text{W}_{18}\text{O}_{56}\text{F}_6]^{4-}$	$\text{D}_2\text{O}, \text{D}^+$	4.72(q)	[100]
$[(\text{H}_2)\text{AsW}_{18}\text{O}_{60}]^{7-}$	$\text{D}_2\text{O}, \text{Na}^+$	5.2	[305]
$\psi\text{-偏钨酸盐}^c$	$\text{D}_2\text{O}, \text{Li}^+$	5.6	[396]
$[(\text{CH}_3)_2\text{AsMo}_4\text{O}_{15}\text{H}]^{2-}$	$\text{CD}_2\text{Cl}_2, \text{Bu}_4\text{N}^+$	1.98 ^d	[41]

a. 以 DDS(4,4-二氨基二苯基砷)或 TMS(四甲基硅烷)为标准的低场 ppm

b, d—双峰, t—三重峰, q—四重峰, $J_{\text{FH}}=12\text{Hz}$.

c. 近似经验表达式 $[\text{HW}_{12}\text{O}_{39}]^{7-}$. 信号强度相当于 0.85H/12W.

d. 甲基共振在 2.19ppm 处.

含氧多阴离子有机部分中稳定质子的积分共振,以及抗衡阳离子的积分共振常用于分析目的. 已用 ^1H NMR 跟踪了由水的交换引起的多钨酸盐构象变化的速度^[739].

2. 氧-17

尽管由于 ^{17}O 的自然丰度低且有四极矩(表1.2)而难以观察到,但是其化学位移区域广阔^[357]则弥补了上述不足. 目前,要得到分辨良好的光谱,一般需将同位素富集到适当量(1~35原子%). 但是,随着高磁场光谱仪的应用,这种要求开始变得不那么严格了. 除了化学交换或转动缓慢的大的多阴离子以外,线宽通常也不是严重

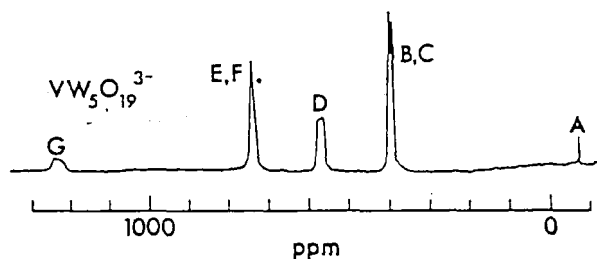


图1.2 $(\text{Bu}_4\text{N})_3\text{VW}_5\text{O}_{19}$ 的氧-17 NMR 光谱,引自文献^[360], D 和 G 是与 V(分别为 OVW 和 OV)键合的氧的共振,并显示出 ^{51}V ($I=7/2$)的偶合作用.

的问题. 图1.2说明了在低粘度溶剂中较小的多阴离子 ^{17}O 光谱目前达到的分辨程度. 对于简单的含氧阴离子 MoO_4^{2-} 和 VO_4^{3-} , ^{95}Mo 和 ^{51}V 的自旋-自旋偶合可清楚地分辨^[421,736],在多阴离子中,对 ^{51}V 的偶合以反常的谱线形状表现出来(见图1.2). 正如许多研究表明的那样^[174,177,336,354],化学位移在很大程度上由金属-氧键级决定,因而经常可以通过考察阴离子结构来指认共振. 在多阴离子中,与八面体的 Mo(VI) 和 W(VI) 结合的氧的化学位移范围已有报道^[177,336]. 在一般情况下,桥连程度较大的氧原子有较小的(较高场)化学位移,见图1.3. 因为化学位移主要以顺磁贡献为主,所以 δ 和含氧多阴离子中的第一荷移谱带能量间的预期联系^[173]已观测到了^[328]. 到目前为止,已成功地应用 ^{17}O NMR 说明了氧的慢选位交换过程^[167,359],测定了 $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ 和 $[\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$ ^[359,360]的质子化位置,以及测定或核实了多阴离子的结构^[176,360,361]. 动力学的 ^{17}O NMR 光谱及其机理分析^[141]和顺磁多阴离子的 ^{17}O NMR 光谱^[333,335,336]也都已见诸报道.

3. 配原子核(^{51}V , ^{95}Nb , ^{95}Mo , ^{181}Ta , ^{183}W)

除 ^{183}W 以外,多金属氧酸盐配原子的所有磁核都有四极矩. 对 ^{51}V 测定得最多^[262,279,280,334,341,422,427,504,767]. ^{51}V 核具有相对高的吸收率,在抗磁性多阴离子中产生的光谱线宽范围为~10到~800Hz. 在杂多和同多钒酸盐中的化学位移(参考 VOCl_3)为~400