

1 杂多化合物的历史回顾

从第一个杂多化合物的生成至今已经有一百多年的历史了，在这一百多年的发展进程中，众多化学家为杂多化合物领域的发展作出了卓越的贡献，取得了大量非常有意义的成果。从杂多化合物的历史发展进程看，可以把它的发展史分作两个时期。

1.1 萌生时期

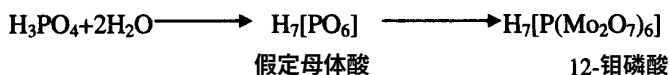
1826年，Berzelius 报道^[1]，将钼酸铵加到磷酸中可以得到一种黄色沉淀，该化合物被认为是人类发现的第一个有文字记载的杂多化合物，这就是我们今天所熟知的 12-钼磷酸铵 $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，但当时并未确定该化合物的组成。1848年 Svanberg 和 Struve 将制备该化合物的反应应用到分析化学上，使之成为重量法和容量法分析磷的基础^[2]。

1854年 Struve 报道了基于金属杂原子 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 和 Cu^{2+} 的六钼杂多化合物^[3]。1862到1863年 C. Mariqnac 制得了钨硅酸及其盐^[4-6]，并用化学分析法对钨硅酸的组成进行了精确的测定，得到其组成为 $\text{SiO}_2 : \text{WO}_3 = 1 : 12$ ，并指出该化合物存在两种几何异构体，这就是我们今天所熟知的 α -型和 β -型 12-钨硅酸 $(\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O})$ 。1872年，C. Scheibler 制得了 12-钨磷酸(但其组成由 W. Gibbs 和 M. Sprengen 在 1910 年确定)，1880年，D. Klein 和 F. Mauro 制得了 12-钨硼酸(其正确组成在 1909 年由 H. Copaux 确定)。尽管杂多化合物合成在当时得到了发展，并准确地确定了化合物的组成，但当时人们对这些化合物的结构却众说纷云。

1906年 Copaux 提出^[7]，杂多化合物在结构上与同多化合物基本相似，后来，他又假定基于 H_4O_2 单元(由两个水分子形成)，用杂原子含氧酸来取代，该设想一直没有在杂多化合物的结构理论中占主导地位，但却为 13年后 Rosenheim 解释同多化合物提供了核心思想。当时，Werner 的配位理论已经获得了广泛的接受并在无机化学研究中起指导作用。1907 年，Werner 本人着手解释 12-杂多化合物的结构^[8]。例如，对 12-钨硅酸钾，他提出中心硅氧四面体与四个 MW_2O_6^+ 基团(M = 单一正离子)通过“主价”相连，整个离子由两个通过“剩余副价”相连的 $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 基团包围。这一解释显然适用于含有四价杂原子中心四面体的 12-杂多阴离子，但对其他物种则无效。

到 1908 年已有 250 位作者报道并分析了近 750 种杂多化合物^[9,10]。在这些作者中最活跃的有 P. Chretien, H. Copaux, H. von Euler-Chelpin, C. Friedheim, W. Gibbs, R. D. Hall, E. Marckwald, O. Pufahl, A. Rosenheim, E. F. Smith 和 H. Struve 等。Rosenheim 和 Jaenicki 对这些早期工作进行了综述^[11]。

人们通过广泛地研究已知杂多化合物，注意到在众杂多化合物中，配位原子和杂原子最常见的比例是 6 : 1 或 12 : 1。1908 年 Miolati 把这一现象和最常见的事实结合起来^[12]，提出了一个基于配位理论的结构假说。其建议的主要内容如下：首先考虑杂原子最常见氧化态的酸，然后把水分子加到酸的分子式上，直到酸的分子式中含有 6 个氧原子，Miolati 假定杂原子为八面体。这就形成了“假定母体酸”，然后假定母体酸中的氧可由 MoO_4^{2-} ， $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ ， WO_4^{2-} 和 $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$ 逐步配位到杂原子上而被取代，如



6-钼磷酸的分子式为 $\text{H}_7[\text{P}(\text{MoO}_4)_6]$ 。如果假定母体酸中所有的六个氧都被取代，就形成“极限”或“饱和”的化合物。如果部

分氧被取代,化合物则为“不饱和”的,如 $\text{H}_7[\text{AsO}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_5]^{[13]}$ 。不饱和的阴离子(现在称为缺位基团)通常可以和钼酸根、钨酸根及钽酸根反应形成饱和离子。

当 Miolati 的建议提出的时候, Rosenheim 已经从事杂多化合物研究大约 14 年,在该建议提出以后的 24 年中, Rosenheim 作为多酸研究的领导者,在研究中投入了巨大的热情,来证明该理论并用来解释杂多化合物的物种和性质, Rosenheim 在他 1921 年的综述中对该理论的应用进行了详细的说明^[14]。此后一直到 1950 年,“Miolati-Rosenheim 理论”在杂多化合物的研究中一直占据主导作用。

Pauling 在 1929 年的文章中提出“配合物离子晶体结构规则”同样适用于杂多阴离子^[15]。在他的文章中, Pauling 接受了 $[\text{Cr}(\text{MoO}_4)_6]^{9-}$ 的 Miolati-Rosenheim 分子式和结构,并且提出了 12-杂多阴离子的结构和异构体以及 1:9 和 2:18 杂多阴离子的结构。尽管后来证明 Pauling 提出的 12-杂多阴离子的结构也不正确,但却是当时最接近正确的结构,在该结构中杂原子为四面体构型,位于阴离子的中心,由 12 个共角的八面体包围,这共需要 58 个氧,外界的 36 个氧必须加上氢来降低电荷以满足阴离子电荷与阳离子电荷的平衡。按照 Pauling 的结构模式钨硅酸、钨磷酸的分子式分别为 $\text{H}_4[\text{SiO}_4\text{W}_{12}\text{O}_{18}(\text{OH})_{36}]$ 和 $\text{H}_3[\text{PO}_4\text{W}_{12}\text{O}_{18}(\text{OH})_{36}]$, 这就意味着每一个杂多化合物至少要有 18 个结构水,后来研究发现杂多化合物中结构水的数目要少于 Pauling 分子式中水的数目。

1.2 成长时期

1933 年, Kegglin 报道了立方‘ $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ’的晶体研究^[16](最近的 X-射线和单晶中子衍射研究表明该晶体分子式实际

上是六水合的 $(\text{H}_5\text{O}_2)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{[17]}$ ，该结构是由 X-射线粉末衍射得到的(图 1-1)。该结构的提出在杂多化合物的历史上具有划时代的意义，使杂多化合物的研究逐步进入结构清晰时代。1936 年，又用 X-射线粉末衍射法研究了 $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ 的结构^[18]，进一步确定了 Keggin 提出的结构,这类结构现在即称为 Keggin 结构。

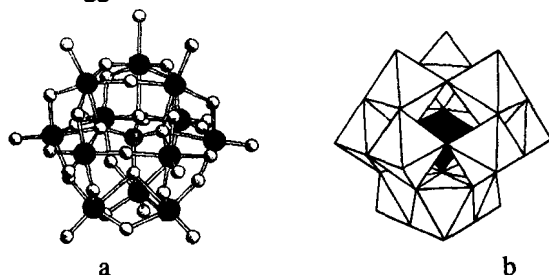


图 1-1 Keggin 结构图

a 原子连接图；b 多面体图

1937年，Anderson 按照 Pauling 规则提出了 6-钼碘离子及其他一些 1：6 杂多阴离子的结构^[19](图 1-2)。该结构由 6 个共平面的 MoO_6 八面体共边呈环状排列，杂原子位于环中心的八面体空穴中。

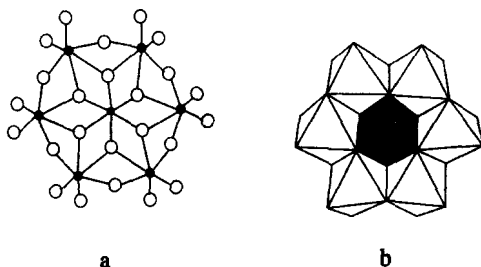


图 1-2 Anderson 结构图

a 原子连接图；b 多面体图

该结构直到 1948 年才由 Evans 用单晶 X-射线衍射确定 $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ 盐的结构得以证明^[20, 21]，这类结构现在称为

Anderson-Evans 结构, 又简称为 Anderson 结构。

1915 年, Rosenheim 和 Traube 报道了二聚的 9-钼磷酸铵的制备(即 2 : 18 钼磷酸盐)^[22]。1920 年, Wu 用 Miolati-Rosenheim 分子式对该离子进行了广泛的研究^[23], 并且证明该阴离子有两种几何异构体(现在分别称为 α -型和 β -型)。1945 年 A. F. Wells 根据 Pauling 规则和 Keggin 对 12-钨杂多化合物表明的结构提出了同构的钨的二聚 9-钨磷酸 (2 : 18) 盐离子(图 1-3)的详细结构^[24]。Dawson 在 1953 年用单晶 X-射线研究确定的 $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ 中 W 原子的位置与 Wells 提出的一样^[25]。Strandberg^[26] 在 1975 年和 D'Amour^[27] 在 1976 年报道了完整准确的 α - $[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ 和 α - $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ 的 X-射线晶体结构, 这些结果表明钼的化合物存在手性, Garvey 和 Pope 在 1978 年用旋光性说明该二聚的钼杂多化合物在溶液中也存在手性^[28]。钨化合物没有表现出手性^[26-28]。可能是由于钨化合物骨架的刚性较强。这类结构现在称为 Wells-Dawson 结构或简称为 Dawson 结构。

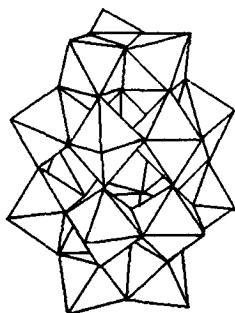
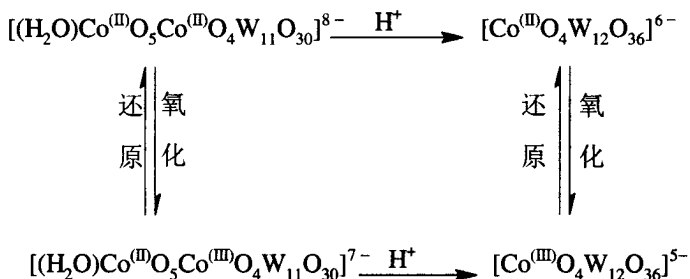


图 1-3 Dawson 结构多面体图

在 1959 年以前,所有杂多化合物的 X-射线晶体结构研究均仅确定了重原子的位置。在当时,在大量重原子存在下确定较轻原子的位置难度很大。 $\text{K}_5[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ 是第一个由 X-射线单晶分析直接定位分子内所有氧原子的杂多化合物^[29-31]。

1956 年 Baker 和 McCutcheon 报道了四个相关的钨钴杂多化合物^[32]，其分子式如下：



后来的研究表明，二钴取代衍生物是低价金属取代杂多阴离子结构上配原子的一个新的重要分支的例子^[33]。这不仅是由 d-过渡金属作杂原子的杂多化合物的早期例子，同时，还为重新确立该领域为配位化学的一个分支作出了贡献。在上述的二钴化合物中，实际上是其中的一个钴原子取代了 Keggin 结构上的一个 W 原子，但这一事实直到 1966 年才被人们认识到。二钴杂多化合物的制备是将红色的 Co^{2+} 溶液加到沸腾的无色钨酸盐溶液中，溶液很快变成深绿色的 $Co^{(III)}-Co^{(III)}$ 化合物。1961 年 Simmons 用一个大学生从废钨酸盐中回收的无色 “ Na_2WO_4 ” 晶体进行了相似的制备工作，将钴溶液加入后不是所期望的经常观察到的绿色溶液而是变成了深红色(这是由于在回收 Na_2WO_4 时用了大量的碱，烧杯上的硅溶了进去，硅酸的钠盐和 Na_2WO_4 同时结晶出来并作为原料使用，酸化时生成了无色的 $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$)，红色化合物以铵盐结晶出来。这是第一个含有两种不同元素作为杂原子的杂多化合物，Simmons 在 1962 年的国际配位化学会议 (International Conference on Coordination Chemistry, 简称为 ICCC.) 上对此进行了报道^[34]。该红色化合物的结构在 1966 年的 ICCC 上报道^[35]，它是 11-钨硅化合

物,其中 Keggin 结构中的一个 W 原子被 Co^{2+} 取代。Baker 等人确定了该化合物及其他四个类似物的结构^[36, 37]。接下来, Weakley 和 Malik^[36-39], Tournes^[40-42], Ripan 和 Puscasu^[43], Fournier, Massart 和 Souchay^[44, 45]以及其他一些工作者报道了大量的含有不同杂原子和不同低价八面体金属配原子取代钨、钼的 Keggin 结构和 Dawson 结构的 11-钨, 17-钨, 11-钼, 17-钼杂多化合物^[46-55]。1970 年 Figgis 证实取代的低价金属上的非共用氧的位置通常由配位到金属上的水分子占据^[56], 并且该水分子可以由其他配体取代或通过加热完全失去。双齿配体可以把两个杂多单元连接起来。

1.3 近代几个主要研究中心的工作

在 Keggin 结构确定以后,随着研究工作的深入,在国际上形成了几个以著名化学家为首的研究中心,这些研究中心在杂多化合物的不同侧面做了深入系统的研究工作。他们所做的主要工作现分别介绍如下:

1 Souchay 及其合作者

从 1943 年到 1975 年, Pierre Souchay 和他的学生及合作者在杂多化合物领域做了大量的工作。主要工作可概括为: 1943 年报道了钨磷酸盐、钨硼酸盐和偏钨酸杂多阴离子的极谱^[57]; 1945 年报道了基于 12-杂多酸醚萃取方法对 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ - H_2SO_4 - H_2O -乙醚体系的详细研究和不同杂多钨磷酸, 钨砷酸, 钨硅酸, 钨硼酸形成和碱解的极谱研究^[58, 59]; 1946 年报道了钨锗酸和钼锗酸的极谱^[60]; 1948 年报道了不同钨磷酸和钼磷酸的吸收光谱^[61]; 1949 年澄清了钼锰(IV)酸盐的混乱状态, 表明仅有 9-钼锰酸盐存在并报道了同构的钼镍酸盐^[62]; 1951 年研究了钼磷酸盐的溶液化学, 表明了 $\text{P}:\text{Mo}$ 为 1:1, 2:5, 1:12 和 1:11 基团的存在, 并报道了熔融

水合盐中冰点降低法的应用^[63-66]；1959年对一些钒钨酸盐提出了解释并研究了酸作用下杂多基团的降解^[67,68]；1961年用电解还原法制得了 $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 的2电子和4电子杂多蓝^[69]；1963年报道了 α -12-钼硅酸盐2电子、4电子杂多蓝的制备和研究及它们游离酸晶体的制备， α -和 β - $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 2电子、4电子、6电子还原极谱研究和 β -异构体制备，同时制得了 $[\text{W}_5\text{VO}_{19}]^{3-}$ 和 $[\text{Mo}_5\text{VO}_{19}]^{3-}$ 型钒钨酸盐和钒钼酸盐^[70-72]；1964年报道了 $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 2电子电解还原，用光谱、电位和电导法确定了产物和异构体并由 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 制得了三钒取代化合物^[73,74]；1965年用控制电位电解法制得了钨硅酸的1电子和2电子杂多蓝^[75]；1966年报道了杂多阴离子固定在离子交换树脂上作为新型电子交换树脂和钒取代 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 的结构研究，并指出四价钒离子只能单取代，但五价钒离子可以多个取代^[76,77]；1967年报道了Si, P, As, Ge杂多钨酸和钼酸的极谱研究^[78]，通过控制电位电解还原了 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 和 $[\text{AsMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ^[79]，用极谱和伏安法测定了 α -和 β - $[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ 异构体^[80]，用控制电位电解法制得了杂多蓝^[81]，并研究了 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 在 $\text{pH} = 10$ 时7, 12, 14电子三种新还原产物的区分和性质^[82]；1968年报道了用 Sn^{2+} , Cr^{2+} 或 Ti^{3+} 做还原剂还原杂多钼酸，并用该金属取代骨架上的一个或两个钼，研究了钼钒磷酸在酸介质中的行为，提出用 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 电解还原揭示 α -和 β -异构体并得到了 α -异构体的2, 3, 4, 5, 6电子还原产物和 β -异构体的2, 3, 4, 5电子还原产物，测定了这些杂多蓝的电离常数^[83-86]；1969年报道了 $\text{K}_6[\text{Cr}^{(\text{III})}\text{W}_{11}\text{O}_{38}\text{H}]$ 的制备，极谱表明2电子和4电子可逆还原；研究了 $[\text{V}^{(\text{IV})}\text{W}_5\text{O}_{19}]^{6-}$ 和 $[\text{HV}_2^{(\text{IV})}\text{W}_4\text{O}_{18}]^{3-}$ 的制备和性质；通过控制电位电解还原制得了 $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ 2电子杂多蓝，并表明该杂多蓝缓慢转化为 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 。 $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ 也会缓慢转化，而还原 $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ 得到 $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{12-}$ 和 $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{14-}$ ^[87-89]；1970年报道了钨铋(III)酸盐和钨铋(III)酸盐 $[\text{XW}_{11}\text{O}_{38}\text{H}]^{6-}$ 的制备和由离子交换

法制酸, Keggin 结构上由 Al^{3+} , Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 取代的 11-钨硅酸盐的 2 电子杂多蓝制备以及 $\text{K}_5[\text{PV}_6(\text{Mo} \text{ 或 } \text{W})_6\text{O}_{38}]$ 和 $\text{K}_7[\text{PV}_{10}(\text{Mo} \text{ 或 } \text{W})_2\text{O}_{37}]$ 的制备^[90-92]; 1971 年报道了 4 电子还原钼锡硅杂多化合物的制备和性质, 电解还原 $[\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 制得 α 和 β -构型的 2 和 4 电子杂多蓝, 通过控制电位法在 0°C 制得了室温不稳定的钨铈和钨铋杂多蓝, 并进行了极谱研究^[93-95]; 1972 年报道了 α 和 β -钨硅酸盐和钨锆酸盐的制备, 11-钨和 12-钨衍生物(α 和 β)的转化和制备及 α 和 β - $[\text{MW}_{11}(\text{Si} \text{ 或 } \text{Ge})]^{n-}$ 化合物的制备, 研究了 VO^{2+} 同 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 和 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 反应生成 $[\text{XVW}_{11}\text{O}_{40}]^{n-}$ 的动力学和机理^[96, 97]; 1973 年报道了 $\text{H}_8[\text{As}_4\text{Mo}_{12}\text{O}_{50}]$ 的制备和性质, $[\text{SiW}_{11}\text{M}^{(\text{III})}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{6-}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Mn}$) 的制备, 研究了 $\text{H}_5[\text{SiW}_{11}\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$ 的结晶化, $[\text{SiW}_{11}\text{Fe}^{(\text{III})}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{5-}$ 稳定常数测定, 碱溶液中 Fe^{3+} 化合物二聚体的形成, $\text{K}_6[\text{SiW}_{11}\text{Fe}^{(\text{III})}(\text{OH})\text{O}_{39}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的分离并提出其稳定性顺序为 $\text{Co} > \text{Ni} = \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Mn}$ ^[98, 99]; 1974 年报道了 α 和 β - $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ 碱解过程中极谱和吸收光谱随时间的变化, 阐明了 9-钨硅酸根 α 和 β -异构体的形成及 α -异构体铯盐的分离^[100], 12 钼(钨)磷(硅)在含氧溶剂中的红外和拉曼光谱确定 $[\text{X}(\text{Mo} \text{ 或 } \text{W})_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ 化合物在溶液中的存在^[101], 研究了用极谱和伏安法及 Sn^{2+} , Cr^{2+} 和 Ti^{3+} 还原 α 和 β - $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, 通常的还原途径表明两系列衍生物具有不同的氧化还原性质^[102], 对 $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 及相关化合物进行了电化学还原; 研究并报道了氧化还原和化学性质(稳定性和歧化作用)及 α 和 β -异构体间的关系; 对高还原阶段, 具有不同性质的新衍生物的形成^[103], 过氧盐 $\text{Cs}_4\text{H}_2[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}(\text{O}_2)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的制备并还原制得 $\text{Cs}_3\text{H}[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ^[104] 含有两个 F 原子的 12-钨化合物的制备和极谱研究^[105]。1975 报道了 $[\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 在强酸介质中的降解和反应机理^[106]。

2 Ripan 及其合作者

Raluca Ripan 工作于 Babes-Bolyai 大学和罗马尼亚科学院化学实验室,在从事杂多化合物研究以前已经从事了 20 年有关无机化学的研究工作。1947 年开始,她着手研究杂多化合物。从那时到 1972 年发表了 70 余篇有关杂多化合物的文章。她的大部分关于杂多化合物的研究工作集中于 12-杂多阴离子在不同条件下溶液中的情况,从接受 Miolati-Rosenheim 分子式开始并不断修正分子式来支持她的研究结果和现代结构理论,她的大部分结论已经过时。

Ripan 广泛使用了电导滴定、电位滴定、光度分析和极谱分析技术^[107~130]。她开始发展并广泛使用了纸电色谱法和纸放射色谱法来阐明杂多阴离子的结构与反应机理^[131~144]。1957 年她评价了硅钼酸的制备^[145]。从 1959 年到 1961 年 Ripan 等人在熔融的 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (即饱和硫酸钠溶液) 中用 NaOH 做了游离的钨磷酸、钨硅酸、钼磷酸及钼硅酸的冰点降低滴定^[146~148]。这些工作确认了酸的碱度并表明了杂多化合物的降解阶段。将不溶性杂多酸盐作为填料,在离子交换柱中进行了研究^[149~151]。1960 年她对钨的同多和杂多化合物的研究作了总结^[152]。从 1960 年, Ripan 把放射性同位素应用到杂多化合物化学中,测量了不同条件下同位素的交换速率,建立了分子式及跟踪色谱法^[153~155]。她报道了几个相关杂多化合物^[156, 157]。阐明了 $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ 的形成和稳定性^[158]。

从 1966 到 1970 年, Ripan, Todorut 和 Botar 报道了新杂多化合物 $[\text{U}^{(\text{IV})}\text{W}_8\text{O}_{28}]^{4-}$ 的制备和性质^[159, 160], 但是后来 Weakley 等人表明该化合物的同构物实验式是 $[\text{CeW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ ^[161, 162]。该结构由两个 W_5O_{18} 单元 ($\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ 去掉一个 WO) 配位到中心原子上形成 (图 1-4)。这类结构的化合物以 U^{4+} , Ce^{4+} , Th^{4+} , Zr^{4+} , Ce^{3+} , Y^{3+} , Ln^{3+} 及大部分三价稀土离子为中心原子制得。

1971 年, Ripan 和 Botar 报道了 $[\text{UThW}_{18}\text{O}_{61}]^{6-}$ 酸和盐的制备及

性质^[163, 164]。Ripan 重新研究了多钨钼酸盐体系^[165], 得到了和 Baker 在 1956 年得出的相同的结论。按照 Baker 在 1956 年提出的: “[Co^(II)Co^(II)W₁₂O₄₂]⁸⁻”和 “[Co^(II)Co^(III)W₁₂O₄₂]⁷⁻”, Ripan 等人报道了 “[ZnZnW₁₂O₄₂]⁸⁻” “[Ni^(II)ZnW₁₂O₄₂]⁸⁻”, 和 “[Ni^(II)Te^(III)W₁₂O₄₂]⁷⁻”^[166]。

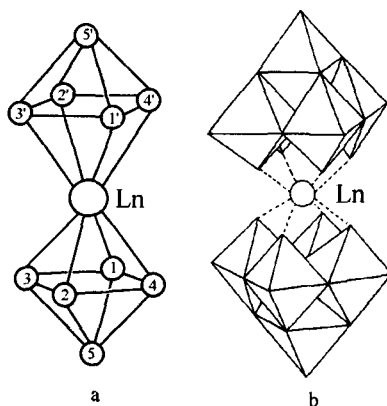


图 1-4 $[\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}]^{n-}$ 结构

a 原子连接图: b 多面体图

根据 Simmons 等人在 1966 年提出的杂多化合物 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_5\text{SiO}_4\text{W}_{11}\text{O}_{30}]^{6-}$ 的分子式以及 Baker 等人在 1966 年的文章中建立的一类低价金属取代 Keggin 结构上一个配原子的杂多化合物, Ripan 等人将他们提出的分子式修正为 NiZnW_{11} , NiTeW_{11} 及 ZnZnW_{11} ^[167, 168], 并报道了由离子交换法制 $\text{K}_6[\text{NiSiW}_{11}\text{O}_{40}\text{H}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_5[\text{NiPW}_{11}\text{O}_{40}\text{H}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ^[169]。磁化率及吸收光谱表明 Ni 在 NiZnW_{11} 中是八面体配位^[170, 171]。DTA、热重、X-射线和 IR 证明 $\text{K}_6(\text{H}_2\text{O})\text{NiSiW}_{11}\text{O}_{39} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 在 570°C 完全脱水而结构没有破坏^[172]。1971 年用热重、DTA、X-射线及 IR 光谱等方法研究了 12-钼磷化合物^[173]。1972 年研究了一些含有过渡金属杂原子的杂多钨化合物的热分解^[174]。

3 Pope 及其合作者

Pope 作为 Baker 的博士后,在完成三篇文章以后^[37,175,176],开始在 Georgetown 大学建立自己的研究小组。

Pope 和 Varga 用 ^1H 核磁说明了偏钨酸根离子 $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ 中存在于两个中心质子^[177]。在 1966~1970 年间报道了电解制备杂多蓝^[178~181]。1967 年报道了 12-钼锰杂多化合物^[182],两年后详细阐明了含有锰的杂多钼和钽化合物^[183]。1968 年阐明了用电位滴定和光谱法确定杂多化合物中 W 和 V 的方法^[184]。1970 年报道了 13-, 11-, 4-钼钽(IV 杂多化合物^[185, 186]。在 ICCS 上描述了杂多蓝的 ESR 谱^[187]。

4 Tournes 夫妇

Cluad Tourne 和她的丈夫 Gilbert Tourne 从 1966 年开始杂多化合物的研究工作。1967 年报道了一些杂多蓝的检验^[188]。在 1968 到 1970 年间报道了大量低价过渡金属取代的 Keggin 结构和 Dawson 结构杂多化合物^[41~43, 189],扩展了钼杂多化合物的制备。

5 Souchay 研究组的其他主要成员

从 1961 年, Rene Massart 同 Souchay 合作作了大量工作^[70, 71, 72, 74, 79, 80, 94, 103, 104, 190]。在 1968~1970 年间,他与其他人合作发表 7 篇文章,其中有 6 篇与 α -和 β -12-钼或 12-钨杂多化合物连续还原阶段的详细研究相关^[191~193],第 7 篇发表于 1969 年,报道了 Keggin 结构中一个配原子被 Fe^{3+} 取代的 11-钼硅杂多化合物和同构的含有 Co^{2+} , Mn^{2+} 和 Ni^{2+} 的 11-钼硅杂多化合物,并表明与同构的杂多钨化合物和 M^{3+} 取代的类似化合物相比, Co^{2+} , Mn^{2+} 和 Ni^{2+} 取代的 11-钼硅杂多化合物稳定性较差^[194]。

从 1965 年开始, Gilbert Heve 和 Souchay 合作开展了一些研究工作^[76, 79, 83, 91, 98]。在 1966~1970 年间,他们发表了 4 篇文章,这些文章涉及 12-杂多化合物还原的详细研究,包括高还原阶段和在碱性介质中的还原^[191, 193, 195]。

6 其他研究工作者

柏林自由大学的 K. F. Jahr 和 J. Fuchs 等人在进行广泛的同多化合物研究的同时, 在 1966 年证实了 $[\text{H}_n\text{IMo}_6\text{O}_{24}]^{(5-n)-}$ 的存在^[196]。1969 年 Radul, Polotebnova 和 Bardin 报道了 $\text{H}_5[\text{AsW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{39}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的制备和研究^[197], 同一年 Spitsyn 等人证实了 Pope 用 NMR 观测到的偏钨酸根中存在两个质子这一事实, 同时也在仲钨酸根中检测出两个质子^[198]。

参 考 文 献

- 1 Berzelius J. J Pogg Ann, 1826, 6: 369, 380
- 2 Svanberg L, Struve H. J Prakt Chem, 1848, 44: 257, 291
- 3 Struve H. J Parkt Chem, 1854, 61: 449
- 4 Marignac C. C R Acad Sci, 1862, 55: 888
- 5 Marignac C. Ann Chim, 1862, 25: 362
- 6 Marignac C. Ann Chem Phys, 1863, 69: 41
- 7 Copaux H. Ann Chim Phys, 1906, 7: 118
- 8 Werner A. Ber Dtsch Chim Ges, 1907, 40: 40
- 9 Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 1933, 54: 324-397
- 10 Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 1935, 53: 312-393
- 11 Rosenheim A, Jaenicke H. Z Anorg Chem, 1917, 100: 304
- 12 Miolati A, Pizzighelli R. J Parkt Chem, 1908, 77: 417
- 13 Rosenheim A. Z Anorg Chem, 1916, 96: 139
- 14 Rosenheim A. Handbuch der Anorganischen Chemie; Abegg R, Auerbach F, Hirzel Verlag: Leipzig, 1912, Vol IV Part 1, ii: 977-1064
- 15 Pauling L. J Am Chem Soc, 1929, 51: 2868
- 16 (a) Keggin J F. Nature, 1933, 131: 908; Proc R Soc, 1934, A144: 75
(b) Illingworth J W, Keggin J F. J Chem Soc, 1935, 575
- 17 Brown G M, Noe-Spirlet M R, Busing W R, et al. Acta Crystallogr, 1977, B33: 1038
- 18 Bradley A J, Illingworth J W. Proc R Soc, 1936, A157: 113
- 19 Anderson J S. Nature, 1937, 140: 850
- 20 Evans H T Jr. J Am Chem Soc, 1948, 70: 1291

- 21 Evans H T Jr. *Acta Crystallogr Sect B*, 1974, B30: 2095
- 22 Roenheim A, Traube A. *Z Anorg Chem*, 1915, 91: 75
- 23 Wu H. *J Biol Chem*, 1920, 43: 183
- 24 Wells A F. *Structural Inorganic Chemistry*, 1st Ed; Oxford University Press: Oxford, 1945, 344
- 25 Dawson B. *Acta Crustallogr*, 1953, 6: 113
- 26 Strandberg R. *Acta Chem Scand Sect A*, 1975, 29: 350
- 27 D'Amour H. *Acta Crystallogr Sect B*, 1976, B32: 729
- 28 Garvey J F, Pope M T. *Inorg Chem*, 1978, 17 : 1115
- 29 Baker L C W. *Advance in the Chemistry of the Coordination Compound*.
Krischner S. Macmilan New York, 1961, 608
- 30 Eriks K, Yannoni N F, Agarwala U C, et al. *Acta Crystallogr*, 1961, 13: 1139
- 31 Shimura Y, Tsuchida R. *Bull Chem Soc Jpn*, 1957, 30: 502
- 32 Baker L C W, McCutcheon T P. *J Am Chem Soc*, 1956, 78: 4503
- 33 Baker L C W, Baker V E S, Eriks K, et al. *J Am Chem Soc*, 1966, 88: 2329
- 34 Simmons V E, Baker L C W. *Proc VII ICCC Stockholm 1962*, 195
- 35 Baker L C W, Simmons V E, et al. *Proc IX ICCC St Moritz, 1966*, 421
- 36 Baker L C W. *J Am Chem Soc*, 1966, 88: 2329
- 37 Weakely T J R, Malik S A. *J Inorg Nucl Chem*, 1967, 29: 2935
- 38 Malik S K, Weakely T J R. *Chem Commun*, 1967, 1094
- 39 Malik S K, Weakely T J R. *J Chem Soc A*, 1968, 2647
- 40 Tourne C. *C R Acad Sci Ser C*, 1968, 266: 702
- 41 Tourne C M. *C R Acad Sci Ser C*, 1968, 266: 1363
- 42 Tourne C M, Tourne G. *Bull Soc Chim Fr*, 1969, 1124
- 43 Ripan R, Puscasu M. *Z Anorg Allgem Chem*, 1968, 358: 83
- 44 Massart R, Fournier M, Souchay P. *C R Acad Sci Ser C* , 1968, 267: 1805
- 45 Fournier M, Massart R, Souchay P. *C R Acad Sci Ser C*, 1971, 272: 451
- 46 Baker L C W, Figgis J S. *J Am Chem Soc*, 1970, 92: 3794
- 47 Beltyukova S V, Poluektov N S, Kvavchenko T B, et al. *Dokl Phys Chem*,
1978, 238: 165
- 48 Fuchs J, Jahr K F. *Z Naturforsch*, 1968, 23b: 1380
- 49 Meiklejohn P T, Pope M T, Prados R A. *J Am Chem Soc*, 1974, 96: 6779
- 50 Salamon-Bertho G, Lefebvre J. *C R Acad Sci Ser C*, 1975, 280: 1199
- 51 Teze A, Herve G. *J Inorg Nucl Chem*, 1977, 39: 2151
- 52 Brown D H. *J Chem Soc*, 1962, 3322

- 53 Fournier M, Massart R. C R Acad Sci Ser C, 1973, 276: 1517
- 54 Weakely T J R. J Chem Soc Daltan Trans, 1973, 341
- 55 Herve G, Teze A, Leyrie M. J Coord Chem, 1979, 9: 245
- 56 Baker L C W, Figgis J S. J Am Chem Soc, 1970, 92: 3794
- 57 Souchay P. Ann Chim, 1943, 19: 102
- 58 Souchay P. J Chim Phys, 1945, 42: 61
- 59 Drechsel E. Ber Dtsch Chem Ges, 1887, 20: 1452
- 60 Souchay P. Ann Chim, 1945, 20: 73, 96
- 61 Tchakirian A, Souchay P. Ann Chim, 1946, 1: 232, 249
- 62 Souchay P, Dubois S. Ann Chim, 1948, 3: 105
- 63 Schaal R, Souchay P. Ann Chim Acta Chim, 1949, 3: 1
- 64 Souchay P. Research (London), 1951, 4: 11
- 65 Souchay P, Faucherre J. Bull Soc Chim Fr, 1951, 355
- 66 Soucchay P. Bull Soc Chim Fr, 1951, 932
- 67 Teyssedre M, Souchay P. Bull Soc Chim Fr, 1951, 945
- 68 Chauveau F, Souchay P. C R Acad Sci Ser C, 1959, 248: 238
- 69 Chauveau F, Souchay P, Scchaal R. Bull Soc Chim Fr, 1959, 1190
- 70 Soucchny P, Maassart R. C R Acad Sci Ser C, 1961, 253: 1699
- 71 Massart R, Souchay P. C R Acad Sci Ser C, 1963, 256: 4671
- 72 Massart R, Souchay P. C R Acad Sci Ser C, 1963, 257: 1297
- 73 Chauveau F, Souchay P. Bull Soc Chim Fr, 1963, 561
- 74 Souchay P, Massart R, Biquard, M. Proc Int Conf Coord Chem (St Moritz), 1964, 9: 394
- 75 Courtin P, Chauveau F, Souchay P. C R Acad Sci Ser C, 1964, 258: 1247
- 76 Soucchny P, Herve G. C R Acad Sci Ser C, 1965, 261: 2486
- 77 Souchay P, Charreton B. Proc Meet Chromatogr Methods Immed Sept, 1966, 2: 225
- 78 Soucchay P, Bertho G. C R Acad Sci Ser C, 1966, 262: 42
- 79 Soucchay P, Massart R, Herve G. Rev Polarogr, 1967, 14: 270
- 80 Soucchay P, Contant R, Fruchart J M. C R Hebd Seances Acad Sci Ser D, 1967, 264: 976
- 81 Soucchay P, Contant R, Fruchart J M. C R Acad Sci Ser C, 1967, 264: 976
- 82 Soucchay P, Contant R. C R Acad Sci Ser C, 1967, 265: 723
- 83 Herve G, Souchay P. C R Acad Sci Ser C, 1967, 265: 805
- 84 Massart R, Fournier M, Souchay P. C R Acad Sci Ser C, 1968, 267: 1805

- 85 Fournier M, Massart R, Souchay P. C R Acad Sci Ser C, 1968, 267: 451
- 86 Souchay P, Chauveau F, Courtin P. Bull Soc Chim Fr, 1968, 2384
- 87 Fruchart J, Souchay P. C R Acad Sci Ser C, 1968, 266: 1571
- 88 Souchay P, Charreton B, Salamon-Bertho G. Bull Soc Chim Fr, 1969, 1574
- 89 Souchay P, Charreton B, Salamon-Bertho G. Bull Soc Chim Fr, 1969, 1574
- 90 Souchay P, Teze A. C R Acad Sci Ser C, 1969, 268: 804
- 91 Souchay P, Leray M, Herve G. C R Acad Sci Ser C, 1970, 271: 1337
- 92 Teze A, Souchay P. Rev Chim Miner, 1970, 7: 539
- 93 Souchay P, Courtin P. C R Acad Sci Ser C, 1970, 270: 1714
- 94 Fournier M, Massart R, Souchay P. C R Acad Sci Ser C, 1971, 272: 451
- 95 Biquard M, Souchay P. Bull Soc Chim Fr, 1971, 437
- 96 Michelin M, Souchay P. C R Acad Sci Ser C, 1971, 273: 1117
- 97 Souchay P, Salamon-Bertho G. C R Acad Sci Ser C, 1972, 274: 1677
- 98 Souchay P, Teze A, Herve G. C R Acad Sci Ser C, 1972, 275: 1013
- 99 Souchay P, Contant R. Bull Soc Chim Fr, 1973, 3287
- 100 Teze A, Souchay P. C R Acad Sci Ser C, 1973, 276: 1552
- 101 Souchay P, Le Meur B, Chaveau F. C R Acad Sci Ser C, 1974, 279: 1031
- 102 Thouvenot R, Rocchiccioli-Deltcheff C, Souchay P. C R Acad Sci Ser C, 1974, 278: 455
- 103 Launay J P, Massart R, Souchay P. Proc Conf Uses Mo (London), 1973
- 104 Launay J P, Massart R, Souchay P. J Less-Common Metals, 1974, 36: 139
- 105 Dabbi M, Boyer M, Souchay P. C R Acad Sci Ser C, 1974, 278: 1047
- 106 Biquard M, Souchay P. Ann Chim, 1975, 10: 163
- 107 Ripan R, Liteanu C. C R Acad Sci Ser C, 1974, 224: 196
- 108 Ripan R. C R Acad Sci Ser C, 1948, 227: 174
- 109 Ripan R, Popper E. Bull Soc Stiinte Cluj, 1948, 10: 85
- 110 Ripan R, Liteanu C. Acad Repub Pop Romaine Bul Stiint The Chim, 1952, 4: 479
- 111 Ripan R, Liteanu C. Rev Chim, 1952, 2: 37
- 112 Ripan R, Zsako I. Acad Repub Pop Romaine Fil Cluj, Stud Cercet Chim, 1956, 7: 23
- 113 Ripan R, Zsako I. Acad Repub Pop Romaine Fil Cluj, Stud Cercet Chim, 1957, 8: 7
- 114 Ripan R, Calu N. Acad Repub Pop Romaine Fil Cluj, Stud Cercet Chim, 1960, 11: 207; 1960, 11: 221

- 115 Ripan R, Duca A, Puscasu M, et al. Bull Soc Chim Fr, 1961, 765
- 116 Ripan R, Duca A, Puscasu M. Acad Repub Pop Romane, Fil Cluj, Stud Cercet Chim, 1961, 12: 209
- 117 Ripan R, Calu N. Stud Univ Babes-Bolyai, Chem, 1962, 7: 39
- 118 Ripan R, Kiss G. Acad Repub Pop Romane FilCluj, Stud Cercet Chim, 1962, 13: 131
- 119 Ripan R, Calu N. Stud Univ Babes-Bolyai, Chem, 1962, 7: 31
- 120 Ripan R, Calu N. Bull Soc Chim Fr, 1964, 2902
- 121 Ripan R, Calu N. Stud Univ Babes-Bolyai, Chem, 1964, 9: 17
- 122 Calu N, Ripan R. Stud Univ Babes-Bolyai, Chem, 1964, 9: 115
- 123 Ripan R, Suteu A. Stud Univ Babes-Bolyai, Chem, 1965, 10: 115
- 124 Ripan R, Calu N, Tautu G. Chim Anal, 1965, 47: 299
- 125 Ripan R, Calu N. Stud Univ Babes-Bolyai, Chem, 1965, 10: 135
- 126 Ripan R, Calu N. Talanta, 1967, 14: 887
- 127 Ripan R, Cordis V. Rev Roum Chim, 1969, 14: 197
- 128 Ripan R, Manok F. Stud Univ Babes-Bolyai, Chem, 1969, 14: 3
- 129 Ripan R, Manok F. Stud Univ Babes-Bolyai, Chem, 1971, 16: 79
- 130 Ripan R, Cordis V. Rev Roum Chim, 1971, 16: 1711
- 131 Ripan R, Duca A, Paladi R, et al. Naturwiss, 1957, 44: 421
- 132 Ripan R, Duca A, Stanescu D, et al. Bull Soc Chim Fr, 1958, 1507
- 133 Ripan R, Duca A, Stanescu D. Bull Soc Chim Fr, 1959, 569
- 134 Ripan R, Marcu G. Acad Repub Pop Romane Fil Cluj, Stud Cercet Chim, 1959, 10: 201
- 135 Ripan R, Duca A, Stanescu D. Bull Soc Chim Fr, 1959, 1984
- 136 Ripan R, Duca A, Puscasu M. Bull Soc Chim Fr, 1961, 773; 778
- 137 Ripan R, Duca A, Mager A. Rev Chim Acad Repub Pop Roum, 1961, 6: 51
- 138 Ripan R, Duca A. Acad Repub Pop Romane Fil Cluj, Stud Cercet Chim, 1961, 12: 17
- 139 Ripan R, Marcu G, Murg G. Acad Repub Pop Romane Fil Cluj, Stud Cercet Chim, 1962, 7: 1221
- 140 Ripan R, Marcu G, Tomus M. Stud Univ Babes-Bolyai, Chem, 1963, 8: 93
- 141 Ripan R, Duca A. Rev Roum Chim, 1964, 9: 177
- 142 Ripan R, Suteu A. Stud Univ Babes-Bolyai, Chem, 1968, 13: 117
- 143 Botar A, Ripan R. Rev Roum Chim, 1971, 16: 807
- 144 Ripan R, Cordis V, Botar A. Rev Roum Chim, 1971, 16: 1717