

白 钨 酸 研 究

VII. $K_3W_2Cl_9$ 的制备及反应

顾翼东 金松林 孙晓伟*

(复旦大学化学系 上海)

用粉状白钨酸作原料, 在一般条件下制备 $K_3W_2Cl_9$, 产率达 53%, 证明白钨酸是比黄钨酸优越的钨化学试剂。

研究了 $K_3W_2Cl_9$ 经离子交换转化为酸的形态后与 $Nd_2(CO_3)_3$ 的反应。得到了新的化合物 NdW_2Cl_9 , 提出了一条新的制备溶解度大的各种金属离子与 $W_2Cl_9^{3-}$ 的化合物的途径。

对 $K_3W_2Cl_9$ 和 NdW_2Cl_9 进行了紫外可见光谱和 X 射线粉末衍射的测定。

关键词 白钨酸 制备 $K_3W_2Cl_9$

早在 1913 年 O. Olsson⁽¹⁾ 就制得了化合物 $K_3W_2Cl_9$ 。1935 年 C. Brosset⁽²⁾ 用 X 射线法测定了它的结构。当时虽然发现化合物中两个 W 原子之间的距离短得反常, 但没有得到解释也没有引起人们的重视。到六十年代才认识到这个几乎被人遗忘的化合物就是一个最简单的簇状化合物, 通过它可以制备其他 W(III) 的簇合物⁽³⁾ 及深入研究金属—金属键的性质, 因而受到了重视。近二十年来, 除制备研究⁽³⁾ 外, 还有各种波谱的测定^(3, 7, 10) 及量子力学的计算⁽¹¹⁾ 等工作。

过去以黄钨酸为原料经与 K_2CO_3 、浓盐酸反应并还原后制得 $K_3W_2Cl_9$ 。由于黄钨酸化学活性差, 反应条件苛刻, 产率仅为 30% 左右。除钾盐 $K_3W_2Cl_9$ 外, 还制备了其他碱金属、铵和季胺离子的化合物。

我们采用活性较大的粉状白钨酸⁽¹²⁾ 较简便地制备了 $K_3W_2Cl_9$ 并研究了它经离子交换转化为酸的形态 ($H_3W_2Cl_9$) 后与 $Nd_2(CO_3)_3$ 的反应, 制得了新的化合物 NdW_2Cl_9 。

实 验 部 份

1. 白钨酸制备

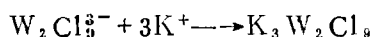
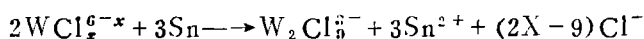
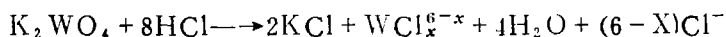
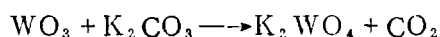
按照顾翼东⁽¹²⁾ 提出的方法制备。

2. $K_3W_2Cl_9$ 制备

(1). 反应:

本文于 1985 年 7 月 5 日收到。

* 复旦大学化学系八四届毕业生。



(2). 步骤 将 15g K_2CO_3 (A.R) 溶于 15ml 蒸馏水中, 边搅拌边加入 14g 在 100°C 烘干过的白钨酸, 得到一稠而几乎透明的白色浆液。用冰水冷至 0°C 后, 在强烈搅拌下逐步加入到已冷至 0°C 并通入用氯化氢气体饱和的 300ml 浓盐酸溶液中。浆液加入时会出现白色絮状沉淀, 搅拌后这些沉淀会逐渐溶解并放出二氧化碳气体。待沉淀全部溶清后, 继续加入浆液。浆液加完后 (一般需两个小时) 再加 50ml 浓盐酸, 继续搅拌半小时左右, 在冰水浴中放置。二小时后滤去析出的 KCl , 在滤液中加入适量的金属锡粒并在 50°C 左右的恒温水浴中加热约 45 分钟。此时溶液逐渐经兰色、酒红色变为黄绿色。用乙醇法^[6]检知其还原完全后将清液滤出并冷却至 0°C , 在清液中加入二倍体积的无水乙醇或通入氯化氢气体都能使产物析出。产率为 53%。

按 R. Saillewt 的方法^[3]进行重结晶, 可得到相当纯的黄绿色晶体。

(3). 组成分析 将准确称量的 $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ 溶于适量蒸馏水中, 加入过量的硝酸并在 80°C 水浴中加热使钨以黄钨酸的形式充分沉淀。过滤后将沉淀灼烧成 WO_3 并称重来分析钨; 滤液用 AgNO_3 滴定分析氯。分析结果为:

实验值	WO_3	$45.46 \pm 0.08\%$	Cl	$40.05 \pm 0.10\%$
理论值		45.73		39.70

3. NdW_2Cl_9 制备

按照 Hawkins^[13]提出的方法使 $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ 溶液通过一氢型阳离子树脂交换柱即转变为 $\text{H}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$, 与 $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$ 反应即得到 NdW_2Cl_9 。

将 0.5g $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ 溶于 5.5ml 已赶掉空气后冷却至 0°C 左右的蒸馏水中。该溶液滴入离子交换柱中后, 将交换柱上、下二个活塞都关闭。在交换柱下部的三颈瓶中加入 0.1g 在 100°C 下烘干过的 $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$ 并用水泵抽真空。然后打开交换柱下部的活塞使经过离子交换并吸去部份水份的深绿色溶液缓慢滴入三颈瓶中与 $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$ 反应。反应中放出的 CO_2 气体被水泵抽走。当深绿色溶液不再滴出后, 将交换柱下部活塞关闭, 继续抽真空至 CO_2 不再产生。滤去没有完全反应的 $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$ 。用机械泵将滤液中水份抽干得到草绿色夹杂有黑色的固体混合物。用无水乙醇洗涤二次可将黑色杂质洗去, 再用乙醚洗涤后在真空干燥器中低温保存。得到的产物为草绿色粉末状固体。其极易溶于水, 能溶解于含少量水份的乙醇等有机溶剂中。热稳定性很差, 固体状态时室温下即逐渐分解, 水溶液中的稳定性更差, 尚未得到可供结构分析的单晶。钨与氯的分析同 $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ 。在分离钨后的溶液, 用 EDTA 配位滴定法 (六次甲基四胺溶液缓冲剂, 二甲酚醇作指示剂) 分析, 结果为:

Nd , 16.33%; W , 44.81%; Cl , 38.86%

三者的摩尔比为 $N_{\text{Nd}}:N_{\text{W}}:N_{\text{Cl}} = 0.95:2.04:9.20$ 。这与理论值 1:2:9 基本相符。

结 果 讨 论

1. 采用白钨酸为制备 $K_3W_2Cl_9$ 的原料比黄钨酸作原料要好得多。黄钨酸与 K_2CO_3 不能充分反应, 即使加热搅拌也不能全部转化为 K_2WO_4 。而白钨酸与 K_2CO_3 在室温下就能充分反应。在与浓盐酸反应时, 只要把料液温度控制在 $5^\circ C$ 以下就不会出现黄色钨酸沉淀。假如把还原剂由锡粒换成文献中使用的锡粉将可能进一步提高得率。以白钨酸制备 $K_3W_2Cl_9$ 可以再一次证明粉状白钨酸是一种化学活性很大的钨化学反应试剂。

我们测得 $K_3W_2Cl_9$ 水溶液的紫外可见光谱在 $340nm$, $456nm$, $629nm$ 及 $766nm$ 处有特征吸收, 这与文献值^[3]是基本一致的。

我们也测得了重结晶后的 $K_3W_2Cl_9$ 的粉末衍射图。证明为六方晶系, 晶胞参数 $a = 7.171\text{\AA}$, $c = 16.258\text{\AA}$ ^[14] 我们将此粉末衍射图中的每根谱线指标化, 结果表明重结晶后的 $K_3W_2Cl_9$ 中不含 $K_2W(OH)Cl_5$ 等杂质, 是相当纯的。

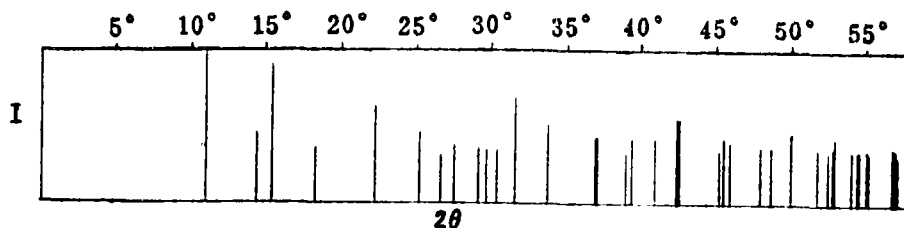


图1 $K_3W_2Cl_9$ 的粉末衍射图 $I \sim 2\theta$

2. Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ 及季胺离子与 $W_2Cl_9^{3-}$ 都生成溶解度小的化合物, 故很容易从 $K_3W_2Cl_9$ 溶液中沉淀出来。然而要制备其他溶解度不那么小的化合物这方法就不行。我们发展了 Hawkins 将 $K_3W_2Cl_9$ 转化为 $H_3W_2Cl_9$ 的方法, 提出了一条新的可行的合成途径, 这个方法的好处在于 (一) 反应过程中只生成 H_2O 和 CO_2 , 不存在与 K^+ 分离的问题; (二) 边抽真空边进行反应既能将产物 CO_2 除去, 加速反应过程又能减缓 $W_2Cl_9^{3-}$ 的氧化。由于 $W_2Cl_9^{3-}$ 中 W 的表观氧化态为 III, 即使在高真空或惰性气氛下, $W_2Cl_9^{3-}$ 仍会与溶剂——水反应, 氧化成高价^[15]。所以反应产物中仍混有黑色杂质, 必须用无水乙醇洗去。

我们测得了 NdW_2Cl_9 水溶液的紫外可见光谱, 在 $344nm$, $458nm$, $629nm$, $766nm$, $794nm$ 处有吸收, 最后的 $794nm$ 为 Nd^{3+} 的吸收峰, 其他峰值与 $K_3W_2Cl_9$ 的相比基本一致, 只是 $458nm$ 比文献值大 $2nm$ 。这证明其确为 Nd^{3+} 和 $W_2Cl_9^{3-}$ 的化合物, 吸收峰向长波方向偏移表示 Nd^{3+} 对 $W_2Cl_9^{3-}$ 基团的电子能级有少许影响, 使能级差降低。

在 $K_3W_2Cl_9$ 中 $W_2Cl_9^{3-}$ 可以看作由两个共面的 WCl_6 八面体组成, 其中端氯 $W-Cl$, 键长 $2.40\text{\AA}$, 桥氯的 $W-Cl$ 键长为 $2.48\text{\AA}$, $W-W$ 键长为 $2.49\text{\AA}$ (金属中 $W-W$ 键为 $2.74\text{\AA}$)^[14]。关于 $W-W$ 键的性质众说纷纭, 未有定论。在 $K_3W_2Cl_9$ 中三个较小的 K^+ 离子可以对称分布在大阴离子 $W_2Cl_9^{3-}$ 的周围, 故在晶体中 $W_2Cl_9^{3-}$ 仍保持高的对称性。而 NdW_2Cl_9 中正电荷集中在一个较小的 Nd^{3+} 上, 不可能均匀地分布, 因而周围电荷分布的不均匀引起大阴离子 $W_2Cl_9^{3-}$ 的变形。紫外光谱中只看到一些不明显的变化, 但从 X 射线粉末衍射图 (图 2) 可以看到 NdW_2Cl_9 不再具有 $K_3W_2Cl_9$ 那种六方晶系的高对称性,

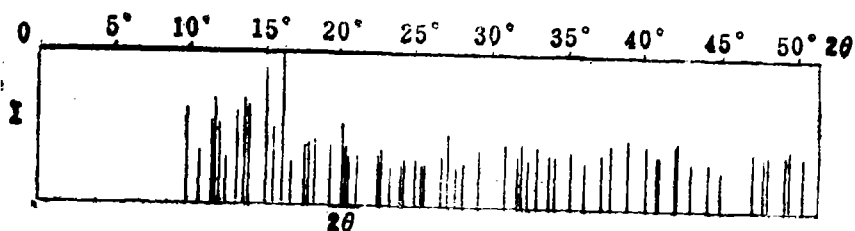


图2 NdW_2Cl_9 的粉末衍射图 $I \sim 2\theta$

但由于没能得到可供结构分析的单晶,目前尚不能对 NdW_2Cl_9 中 $\text{W}-\text{W}$ 和 $\text{W}-\text{Cl}$ 键的变化进行讨论。

从 NdW_2Cl_9 的粉末衍射图中没有发现 $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ 的衍射谱线,可以认为反应过程中 K^+ 与 H^+ 的交换是完全的。

参 考 文 献

- [1] Olsson, O., *Ber.*, **46**, 566 (1913).
- [2] Brosset, C., *Nature*, **135**, 874 (1935).
- [3] Hawkins, G.L. and Garnar, C.S., *Inorg. Chem.*, **6**, 1497 (1967).
- [4] Jonassen, H.B., Tarsey, A.R., Cantor, S. and Helfrich, G.F., *Inorg. Synth.*, **5**, 139 (1959).
- [5] Laudise, R.A. and Young, R.C., *Inorg. Synth.*, **6**, 149 (1960).
- [6] Heinfz, E.A., *Inorg. Synth.*, **7**, 142 (1962).
- [7] Ziegler, R., *Inorg. Chem.*, **11**, 2796 (1972).
- [8] Jonassen, H., *Rec. Trav. Chim.*, **75**, 609 (1956).
- [9] Hayden, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5291 (1968).
- [10] Ebner, J.R., McFadden, D. L., Tyler D.R. and Walton R.A., *Inorg. Chem.*, **15**, 3014 (1976).
- [11] Cotton, F.A. and Kalbacher B.J., *Inorg. Chem.*, **16**, 2386 (1977).
- [12] 顾翼东, 朱思三, 高校化学学报 **3**, 137 (1982).
- [13] Hawkins, G.L. and Garnar C.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2946 (1958).
- [14] Waston, W.H., *Acta Cryst.*, **11**, 689 (1958).
- [15] Young, R.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 4515 (1932).

STUDIES ON WHITE TUNGSTIC ACID PREPARATION AND REACTION OF $K_3W_2Cl_9$

Gu Yidong (Y.T.Ku) Jin Songlin Sun Xiaowei

(Chemistry Department, Fudan University)

Using powdery white tungstic acid as raw material, $K_3W_2Cl_9$ has been prepared under ordinary conditions with 53% yield confirming that white tungstic acid as a chemical reagent of tungsten is superior to the yellow species. By the use of H-form cation exchanger, $K_3W_2Cl_9$ is readily converted to the corresponding acid which reacts with $Nd_2(CO_3)_3$ giving NdW_2Cl_9 . This is a general method for the preparation of metal salts of enneachloroditungstate.

Visible and UV spectra and X-ray powder diffraction of $K_3W_2Cl_9$ and NdW_2Cl_9 have been determined.

Keywords white tungstic acid preparation $K_3W_2Cl_9$