

粉状白钨酸的研究

VI. 多种偏钨酸盐的PMR谱研究

冯安春 宋 沅 黄景凡 顾翼东

(复旦大学化学系)

本文采用PMR技术,研究了由粉状白钨酸制得的偏钨酸钾、钠、铵以及有机铵($[\text{C}_2\text{H}_5\text{-NH}_3]^+$ 、 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]^+$)的阴离子结构;通过测定分子中不可交换氢的数目和氢峰的化学位移,肯定了它们都具有Keggin结构,并讨论了影响化学位移的因素。

关键词: 白钨酸 偏钨酸盐 PMR谱

利用粉状白钨酸的活性^[1],将碱金属盐、铵盐或有机铵盐加到白钨酸的水溶液中,很容易获得一系列偏钨酸盐^[2,3]。通过元素分析和热分析,确定它们的组成为十二聚同多酸盐,又通过红外、紫外光谱测定,证明其中的多钨酸阴离子都具有与文献报导的偏钨酸阴离子相类似的吸收峰^[4,5]。

偏钨酸阴离子与十二聚杂多阴离子一样具有Keggin结构,在它们的杂多阴离子中应含有两个氢,其分子式可写为 $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{8-}$,而不是 $[\text{W}_{12}\text{O}_{38}]^{8-}$;然而,在偏钨酸盐中除含有阴离子中的氢外,还含有结构水中的氢,用一般的测试方法只能测得这些化合物组成的经验式,而不能区别这两种不同环境下的氢。Pope^[6]和Launay^[4]等采用PMR测试技术成功地解决了这个问题。为了进一步确定我们所制得的偏钨酸盐的结构,本文采用PMR技术,测得了前文^[2,3]报导的多种偏钨酸盐分子中不可交换氢的数目,并讨论了氢峰的化学位移,从而对这些偏钨酸盐的Keggin结构提供了有力的佐证。

实 验 部 分

1. 试剂与仪器

重水(D_2O):北京化工三厂核磁试剂。

JNM-PMX 60S1核磁共振仪,日本电子公司,标准频率60MHz,工作温度36°C,分辨率0.4Hz,积分精度 $\leq 2\%$ 。

PHs-3型酸度计,上海第二分析仪器厂。

2. 偏钨酸盐的制备

偏钨酸钾、钠、铵和有机铵按文献^[2,3]方法制备。

本文于1985年7月11日收到。

酸式偏钨酸钠($\text{Na}_4\text{H}_2[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 29\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_5\text{H}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$)晶体是将偏钨酸钠与盐酸按1:2, 1:1比例混合反应制得。在水溶液中用NaOH进行pH滴定, 可确定分子中易于解离的质子即阴离子外部氢的数目。

3. PMR测试的方法原理与试样制备

偏钨酸盐的通式为 $\text{M}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, M可为 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 或 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3]^+$ 、 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]^+$ 。偏钨酸阴离子中的两个氢处于Keggin结构的内部, 与溶剂 D_2O 或 H_2O 中的氢都不易发生明显的交换作用; 又由于这两个氢所处的化学环境与分子中其他质子不同, 因此, 这两个质子峰的化学位移不同于其他质子, 能独立出峰, 这部分氢可称为不可交换氢。

偏钨酸与酸式偏钨酸盐分子中, 除含有偏钨酸阴离子中的两个氢外, 还含有可解离的外部氢, 这部分氢与溶剂中的氢发生快速交换, 在PMR谱中就与溶剂中的质子峰合并在一起而不能独立出峰。

以 D_2O 或 H_2O 作溶剂, 醋酸钾作内标物的偏钨酸盐溶液在一定条件下扫出PMR谱。因为不可交换氢峰和内标物醋酸钾中氢峰的积分强度比与它们的质子浓度比相等, 由下式就可求出偏钨酸盐多阴离子中不可交换氢的数目 n :

$$n = 3m_{\text{KAc}} \cdot S_1 / m_{\text{MMT}} \cdot S_2$$

式中 S_1 、 S_2 分别为PMR谱中不可交换氢和醋酸钾中氢峰的积分强度; m_{KAc} 、 m_{MMT} 分别为被测液中醋酸钾和偏钨酸盐的重量摩尔浓度; 系数3是醋酸钾中含氢数目。实验中每个样品都配制了两种不同浓度的溶液进行测试, 结果一致; 表中仅列出一组数据。

结 果 与 讨 论

1. 偏钨酸盐中不可交换氢的数目

表1和表2分别列出几种偏钨酸盐在二次蒸馏水和重水中的PMR谱。由于不可交换的氢对 H_2O 或 D_2O 中的氢都不交换, 因此, 两种溶剂所得的结果相同。偏钨酸盐中不可交换氢的数目都接近于2, 而仲钨酸盐的PMR谱未呈现不可交换氢的质子峰。这说明由白钨酸制得的几种偏钨酸盐都具有Keggin结构, 它们的同多阴离子中含有两个不可交换的氢, 分子式可写为 $\text{M}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$; 而仲钨酸盐的多阴离子结构中虽然也含有两个氢, 但它们易与溶剂中氢发生交换, 因此, 不能独立出峰。文献^[7,8]也有类似的报导。

表1 偏钨酸盐的PMR数据(水为溶剂)

Table 1 PMR Data of Metatungstates (Water as Solvent)

compound	molecular formula	concn. of polyanion $m_{\text{MMT}} \times 10$	concn. of KAc $m_{\text{KAc}} \times 10^2$	chemical shift of H^1	n
diethylammonium metatungstate	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	9.457	4.27	4.18	1.8
ammonium metatungstate	$(\text{NH}_4)_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1.580	7.65	4.13	2.0
potassium metatungstate	$\text{K}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	1.680	7.22	4.13	1.8

表2 偏钨酸盐的 PMR 数据 (D_2O 为溶剂)
Table 2 PMR Data of Metatungstates (D_2O as Solvent)

compound	molecular formula	concn. of polyanion $m_{MMT} \times 10$	concn. of KAc $m_{KAc} \times 10^2$	chemical shift of H^1	η
potassium metatungstate	$K_6[H_2W_{12}O_{40}] \cdot 18H_2O$	1.557	6.60	4.13	1.8
potassium metatungstate (110°C dehydrate)	$K_6[H_2W_{12}O_{40}] \cdot 9H_2O$	1.741	7.39	4.13	1.8
potassium metatungstate (250°C dehydrate)	$K_6[H_2W_{12}O_{40}]$	1.528	9.15	4.13	1.8
sodium metatungstate	$Na_6[H_2W_{12}O_{40}] \cdot 28H_2O$	1.643	7.23	4.13	1.9
sodium hydrogen meta- tungstate	$Na_5H[H_2W_{12}O_{40}] \cdot 28H_2O$	1.890	7.74	3.88	1.8
sodium hydrogen meta- tungstate	$Na_4H_2[H_2W_{12}O_{40}] \cdot 29H_2O$	1.045	5.50	3.85	1.8
metatungstic acid	$H_6[H_2W_{12}O_{40}] \cdot 25H_2O$	1.246	4.36	3.69	1.7
ammonium metatungstate	$(NH_4)_6[H_2W_{12}O_{40}] \cdot 12H_2O$	1.655	8.78	4.13	1.9
ethylammonium meta- tungstate	$[(C_2H_5)NH_3]_6[H_2W_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$	1.136	5.22	4.13	1.8
diethylammonium meta- tungstate	$[(C_2H_5)_2NH]_6[H_2W_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$	0.7226	5.81	4.20	1.7
potassium sec-tungstate	$K_{10}[H_2W_{12}O_{42}] \cdot 16H_2O$	1.306	7.95	—	—
ammonium sec-tungstats	$(NH_4)_{10}[H_2W_{12}O_{42}] \cdot 5H_2O$	0.1587	5.01	—	—

2. 偏钨酸盐中不可交换氢峰的化学位移

图1表明碱金属偏钨酸盐中不可交换氢峰与水中氢峰相比处于低端, 即前者相对于醋酸钾内标的 $\delta = 4.13\text{ppm}$, 后者的 $\delta = 2.67\text{ppm}$, 它们之间相对化学位移为 1.46ppm , 与文献值 1.5ppm 相近^[9]。Keggin结构空穴中的氧受到邻近三个钨原子较大程度的极化, 以及整个结构原子间感应场的影响, 使这两个氢相对于水中的氢是“去屏蔽”的, 因此, 化学位移就向低场方向移动。



图1 碱金属偏钨酸盐的PMR谱(重水为溶剂, 醋酸钾作内标)

Fig. 1 PMR spectra of alkali metatungstate (D_2O as solvent and KAc as internal standard)

偏钨酸乙基铵、二乙基铵与碱金属偏钨酸盐中不可交换氢的 δ 值相近, 而酸式偏钨酸盐和偏钨酸的 δ 值较小, 并且Keggin结构外部氢的数目越多, pH值越小, 其 δ 值也越小。它们的不可交换氢虽然都处于Keggin结构中, 但所处的环境不同, 前者是偏钨酸根阴离子的Keggin结构, 后者虽也是Keggin结构, 但还连结未解离的氢, 因此, 所表现的 δ 值有所不同。

3. 偏钨酸钾经脱水处理后的PMR谱

表2数据说明偏钨酸钾有两个不可交换的氢, 它们的结构可写为 $\text{K}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 同时经 110°C 和 250°C 脱水处理, 从它们的PMR谱看, n 值与 δ 值没有变化。由热分析可知, 样品经 250°C 处理后, 尚未到达偏钨酸钾的分解温度 (408°C), 但结构水已完全脱去, 因此, PMR谱的结果说明, 在这样的温度下, 即 110°C 与 250°C 时, 偏钨酸钾阴离子 $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ 中仍具有两个不可交换的氢, 保留了Keggin结构。

4. 偏钨酸铵的PMR谱

比较偏钨酸铵(图2)和偏钨酸钾(图1)的PMR谱, 它们除在 $\delta = 4.13\text{ppm}$ 处都有两个不可交换的氢峰外, 前者水峰比后者水峰宽, 说明铵基中与氮相连的四个氢和溶剂中的氢发生

快速交换, 从而使水峰变宽。



图2 偏钨酸铵PMR谱(重水为溶剂, 醋酸钾作内标)

Fig.2 PMR spectra of ammonium metatungstate
(D_2O as solvent and KAc as internal standard)

参 考 文 献

- [1] 顾翼东、朱思三, 高等学校化学学报, 3 137 (1982)。
- [2] 顾翼东、宋沅, 朱思三、鲍俊, 高等学校化学学报, 5, 116—119 (1984)。
- [3] 顾翼东、宋沅, 化学学报, 43, 827—831 (1985)。
- [4] Launay, J.P., Boyer, M., Chauveau, F, J., *Inorg. Nucl. Chem.*, 38, 243 (1976)。
- [5] Kenji Nomiya, Mokalo Miwa, Ryoichi Kobayashi and Masahiro Aiso, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 54, 2983 (1981)。
- [6] Pope, M.T., Varga, G.M., Jr., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 653 (1966)。
- [7] Allmann, R., *Acta Crystal.*, 1327, 1393 (1971)。
- [8] Evans, H.T., Jr, *Perspec. Struct. Chem.*, 4, 1 (1971)。
- [9] Pope, M.J., *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg P.10 (1983)

STUDIES ON WHITE POWDERY TUNGSTIC ACID

VI. PMR STUDY OF SEVERAL METATUNGSTATES

Feng Anchun Song Yuan Huang Jingfan

Gu Yidong (Yih-tong Ku)

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai)

The structure of several metatungstates, such as alkali metatungstates (K^+ , Na^+), ammonium metatungstate and alkylammonium metatungstates ($C_2H_5NH_3^+$, $(C_2H_5)_2NH_2^+$) prepared from white powdery tungstic acid, have been studied by means of PMR spectra. The Keggin structure of these metatungstates has been identified by determination of the number of non-exchangeable protons in their structure, and the values of chemical shift have been estimated. The effect of various structure upon the chemical shift of PMR has also been discussed.

Keywords: white tungstic acid metatungstate PMR spectrum