

无机过氧化物的研究

II. 从粉状白钨酸制备过氧钨酸铈*

谢高阳 纪冠珍 马士明 顾翼东

(复旦大学化学系 上海)

应用倒滴加法制备的粉状白钨酸, 制备了两个新的不同组成的过氧钨酸铈:
 $\text{NH}_4\text{NdW}_2(\text{O}_2)_3(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1)和 $\text{NH}_4\text{NdW}_3(\text{O}_2)_3\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2)并对化合物
的一些性质进行了表征。

关键词: 粉状白钨酸 过氧钨酸铈

无机过氧化物作为过氧化氢发生源或活性氧源在有机合成中使用, 比有机过氧化物要稳定和安全。我们用过氧钨酸盐和过氧碳酸钠在烯烃环氧化反应中作氧化催化剂, 得到满意的结果**。本文报道从粉状白钨酸^[1]制备两种未见于文献的过氧钨酸铈及其性质表征, 至于过氧钨酸铈及其他稀土过氧钨酸盐在有机氧化催化方面的作用以及它们在其他方面的应用, 当另文报道。

一、过氧钨酸铈(1)的制备

将约7克粉状白钨酸用15ml 30% H_2O_2 溶液溶解, 在水浴中用浓氨水调 pH 至 7, 搅拌下滴加 50ml 0.3M 硝酸铈溶液, 得澄清溶液, pH 3~4, 放 4℃ 冰箱中过夜, 沉淀完全, 抽滤, 用无水乙醇、乙醚洗涤沉淀后, 真空干燥, 得化合物约 8 克。化合物(1)的组成分析结果列于表 1。

表 1 化合物(1)的组成分析结果

Table 1 Elementary Analysis Data for Composition of Compound(1)

compound		analysis data				
		W	Nd	O_2^{2-}	N	H
NH_4NdH_2 $(\text{WO}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	exp.	43.04	16.67	18.26	1.45	1.79
	cal.	44.44	17.39	19.32	1.69	1.69

本文于1987年3月24日收到。

* 国家自然科学基金资助课题。

** 将在“化学学报”上发表。

二、过氧钨酸铵(2)的制备

将约7克粉状白钨酸用15ml 30% H_2O_2 溶液溶解, 在水浴中用浓氨水调至pH7, 搅拌下滴加10ml 1M硝酸钨溶液, pH6, 在25℃室温放置, 待沉淀完全后, 抽滤, 用无水乙醇、乙醚洗涤, 真空干燥, 得化合物约6克。化合物(2)的组成分析结果列于表2。

表2 化合物(2)的组成分析结果

Table 2 Elementary Analysis Data for Composition of Compound(2)

compound (2)	analysis data					
		W	Nd	O_2^{2-}	N	H
$NH_4NdW_3(O_2)_3O_8 \cdot 6H_2O$	exp.	52.70	13.76	8.79	1.46	1.25
	cal.	50.00	13.77	9.18	1.34	1.53

化合物中的钨含量用辛可宁重量法测定, 钨含量用EDTA 滴定, 过氧根 O_2^{2-} 用高锰酸钾法测定, 氮和氢由元素分析测定, 结晶水量由差热及热重分析测定。

溶液酸度对化合物的生成和稳定性有关, 在 H_2O_2 溶解白钨酸的溶液中, 慢慢加入浓氨水, 在pH 4左右, 溶液从无色变为浅绿色, 随氨水的加入, 绿色变深, pH 6时, 虽加入氨水, pH保持平稳, 直到pH 7后, 随氨水的加入, pH迅速上升, 当 $pH > 9$, 发生过氧根的分解, 绿色消失。过钨酸的生成, 始于pH 4, pH 6—7是形成过钨酸的最适宜酸度。

硝酸钨含量少时, 溶液中形成的过钨酸铵与钨离子交换反应较慢, 须较长时间放置才能生成沉淀, 由于硝酸钨对过氧根的分解有催化作用, 当硝酸钨含量少时, 不易生成高含量过氧化合物, 硝酸钨量增多时, 过氧钨酸与钨的反应迅速, 沉淀立即生成, 其速度大大超过了过氧钨酸的分解, 在硝酸钨含量较多时, 形成高含量过氧化合物。

三、红外光谱

使用的仪器是 Nicolet 5DX Fourier 红外光谱仪, 图1a的实验条件是KBr压片, 图1b的样品用丙酮吸附在盐片上, 波数范围都是 $4000-400cm^{-1}$, 最大分辨率为 $2.000cm^{-1}$ 。图1中, $820-833cm^{-1}$ 处有过氧根 O_2^{2-} 的特征吸收峰⁽²⁾, 在 $1400cm^{-1}$ 处有 NH_4^+ 的N-H伸缩振动特征峰⁽³⁾, $1630cm^{-1}$ 和 $3200cm^{-1}$ 分别是结晶水的弯曲和伸缩振动峰⁽⁴⁾, $940, 872$ 和 $770cm^{-1}$ 处的吸收峰, 反映了W-O键的伸缩和弯曲振动⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

四、紫外光谱

使用 Hitachi 557 紫外光谱仪, 波长范围选择在 $190-400nm$ (紫外区), 扫描速度 $120nm/分$ 。在紫外区没有出现吸收峰, 反映两个化合物中都没有发生钨酸的高聚现象⁽⁷⁾, 这和 Rolf Stomberg⁽⁸⁾ 制备的过氧四钨酸钾的情况相同。

五、差热和失重曲线

使用 Lct-2 型高温微分差热天平。从图3可见化合物在 $85^\circ C$ 有一失水吸热峰, $150^\circ C$ 有过氧根的放热分解峰。化合物(1)的放热分解峰特别高, 升温速度为 $10^\circ C/分$ 时, 则

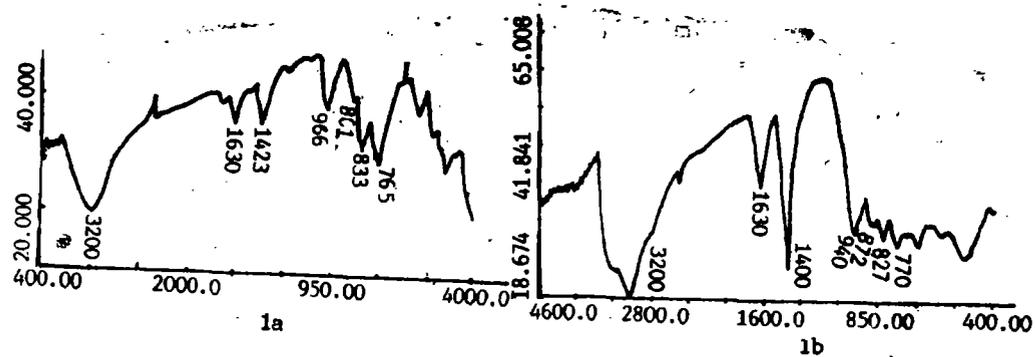


图1 化合物(1)的红外光谱
Fig. 1 IR spectrum of compound (1)

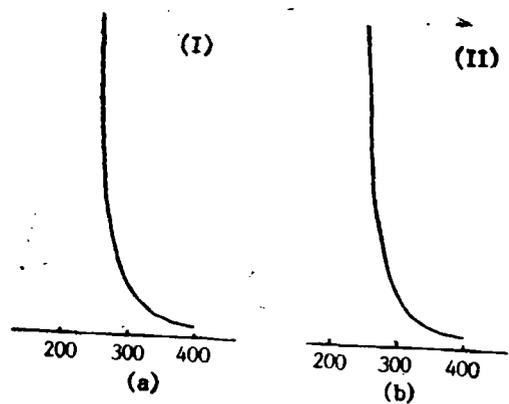


图2 化合物(1)和(2)的紫外吸收光谱
Fig. 2 UV spectrum of compounds(1), (2)

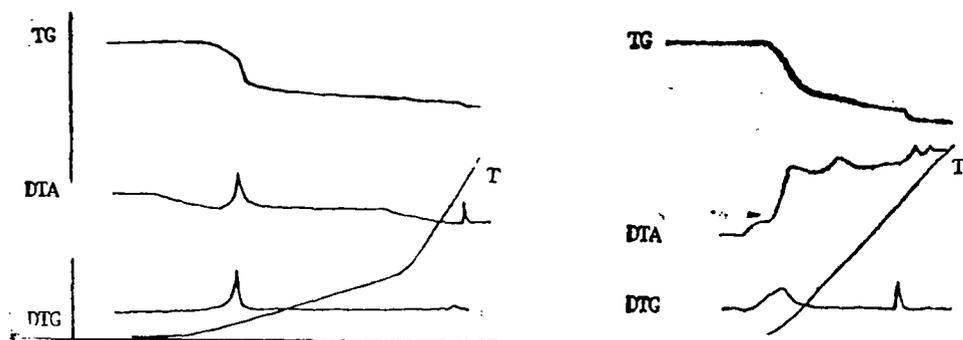


图3 a 化合物(1)的差热分析
Fig.3a Thermal analysis data for compound (1)
图3 b 化合物(2)的差热分析
Fig.3b Thermal analysis data for compound (2)

发生喷样。DTA 曲线表明化合物失水与过氧根的分解在失重过程中是同时发生的。550℃的失重峰是铵盐的分解，在600℃左右有一个相变峰。结晶水是由结晶水失重与过氧根分解失重的总和（第一个失重量）减去过氧根分解失重量（已知样品中过氧根量）而确定。

参 考 文 献

- [1] 顾翼东、朱思三, 高等学校化学学报, 3, 137(1982).
 [2] Асеева, Б.Л. и ДР., Журнал Структурной Химии, 13(4), 634(1972).
 [3] Sharpless, Norman E. and Munday, Janet S., *Anal. Chem.*, 29, 1619(1957).
 [4] Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds 3rd* (1977).
 [5] Glemeer, O. et al., *Z. Naturforsch* B20 725(1965).
 [6] Nyquist, R. A. and Kagel, R. O., *Infrared Spectra of Inorganic Compounds* (1971).
 [7] Michael, Thor. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates* p53.
 [8] Stomberg, Rolf, *Acta Chemica Scandinavica*, 39, 507(1985).

STUDY ON INORGANIC PEROXY COMPOUND

I. PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NEODYMIUM PEROXYTUNGSTATE

Xie Gaoyang Ji Guanzhen Ma Shimin
Gu Yidong(Ku Yih-Tong)

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai)

Neodymium peroxytungstates $\text{NH}_4\text{NdW}_2(\text{O}_2)_6\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_4\text{NdW}_3(\text{O}_2)_2\text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were prepared by the method of dropping neodymium nitrate solution with stirring at pH 7 into a 30% H_2O_2 solution dissolving white powdery tungstic oxide hydrate. Both the peroxytungstates were characterized by chemical analysis, UV absorption spectra, DTA, TG and IR spectrometry.

Keywords neodymium peroxytungstate white powdery tungstic oxide hydrate