

粉状白钨酸的研究

XV. 利用粉状白钨酸的离子交换性能 直接制备一价阳离子的十聚钨酸盐*

朱思三 崔玉红** 顾翼东

(复旦大学化学系, 上海)

以粉状白钨酸为原料, 利用它的离子交换性能制得了碱金属及铵的酸式十聚钨酸盐 $M_3HW_{10}O_{32} \cdot 11H_2O$ ($M = NH_4, Li, Na, K$)。测定了它们的差热分析、X-射线粉末衍射、IR和UV光谱, 在水溶液中的稳定性以及光致变色等性质。

关键词: 粉状白钨酸 十聚钨酸盐 离子交换

钨的同多酸研究, 长时期来侧重于十二聚钨酸盐。十聚和六聚钨酸盐直至六十年代后期才发展起来, 它们的性质和应用正在研究和开发。

十钨酸盐最早是在1965年, Glemser⁽¹⁾将酸加到钨酸盐溶液中, 当 H^+/WO_4^{2-} 大于1.5时发现的; 它在320nm处有一最大紫外吸收峰。1976年, Fuchs等⁽²⁾在新鲜制备的十钨酸盐水溶液中沉淀出它的三丁基胺盐 $[(n-C_4H_9)_3NH]_4W_{10}O_{32}$, 并测定了它的晶体结构。1978年, Termes和Pope⁽³⁾通过还原态的电子吸收光谱研究, 随后 Filowits⁽⁴⁾和 Федотов⁽⁵⁾分别通过¹⁷O和¹⁸³W NMR谱的测定, 进一步验证了十聚钨酸盐。最近, Lorente等⁽⁶⁾报道了在N, N-二甲基甲酰胺中2, 4, 6-三甲基吡啶的十钨酸盐的制备。由于十钨酸盐在有机介质中具有显著的光致现象, 因此对它们的光化学性能已引起了广泛的注意⁽⁷⁻⁹⁾。

本文报道利用粉状白钨酸的离子交换性能直接制备一系列十钨酸的一价阳离子盐。用倒滴加法在常温及低酸度下得到的粉状白钨酸⁽¹⁰⁾, 具有较大的化学活泼性, 在水中稍能溶解(伴随着微弱的胶化现象), 形成十聚钨酸。我们曾用离子交换法测定了粉状白钨酸中与钨原子相联的OH基团数⁽¹¹⁾。OH基团中的质子可被一些阳离子取代。利用

本文于1987年5月13日收到。

* 国家自然科学基金资助课题。

** 复旦大学化学系86届毕业生。

这种性质,我们将一价阳离子 NH_4^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 和 K^+ 与粉状白钨酸交换,得到了相应离子的“白钨酸盐”。根据它们的元素分析结果、水溶液的紫外吸收光谱,可证明这些“白钨酸盐”即是上述离子的酸式十钨酸盐。它们的水溶液与正四丁基溴化铵反应,得到与文献报道完全一致的 $[(n-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ ^[4,8,9]。

实验部分

一、制备

1. 粉状白钨酸(简作WPTA)的制备:按文献[10]提出的原则,具体制备方法如下:将300ml钨酸钠溶液(含 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 50克)滴加到450ml 1 M HNO_3 溶液中,即有微黄色沉淀产生。滴加结束后,放置半小时,随即抽气过滤。沉淀依次用1000 ml 0.05M HNO_3 、200ml 95%乙醇、100ml 99.5%乙醇和100ml乙醚洗涤。100℃下烘4小时,得白色或微黄色的WPTA($\text{WO}_3 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$,含钠量小于0.002%) 37.5克,以 WO_3 计,产率为97%。

2. 铵的酸式十钨酸盐 $[(\text{NH}_4)_3\text{HDT}]$, DT代表 $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ 的制备。称取5克WPTA,加入40ml 1 M NH_4NO_3 溶液,剧烈搅拌半小时。静置分层后,离心分离,弃去上层清液。再加入40ml 1 M NH_4NO_3 溶液,重复以上操作15—20次(若次数太少,WPTA内OH基团中的质子与 NH_4^+ 的交换将不完全),直至上层清液的pH值不变为止(pH3.0—3.2)。抽气过滤,滤饼依次用50ml 1:1乙醇—水溶液和50 ml 95%乙醇洗涤,直至用二苯胺检不出 NO_3^- 为止。100℃下烘1小时,得白色粉末 $(\text{NH}_4)_3\text{HDT}$ 5克。

3. 锂、钠和钾的酸式十钨酸盐(Li_3HDT 、 Na_3HDT 和 K_3HDT)的制备:制备方法同 $(\text{NH}_4)_3\text{HDT}$,只是与WPTA一起搅拌的溶液分别是1 M的 LiCl 、 NaNO_3 和 KNO_3 溶液。上层清液的最终pH在3.3—3.5之间。

4. 四丁基铵的十钨酸盐 $[(n-\text{Bu}_4\text{N})_4\text{DT}]$ 的制备:利用已制得的酸式十钨酸铵盐,或者直接以粉状白钨酸为原料,均可制得与文献一致的十钨酸四丁基铵盐。

(1) 用 $(\text{NH}_4)_3\text{HDT}$ 制备 $(\text{Bu}_4\text{N})_4\text{DT}$ (方法I):将0.5克 $(\text{NH}_4)_3\text{HDT}$ 溶于20 ml热水,然后把该水溶液滴加到稍过量的 $(n-\text{Bu})_4\text{NBr}$ 水溶液中,产生白色絮状沉淀。待沉淀完全后,抽气过滤,再依次用水、乙醇和乙醚洗涤,空气干燥。在 CH_2Cl_2 或DMSO中重结晶,得到0.4克微黄色针状晶体。使用 Li_3HDT 、 Na_3HDT 和 K_3HDT 同样也可制得 $[(n-\text{Bu})_4\text{N}]_4\text{DT}$ 。

(2) 用WPTA制备 $(\text{Bu}_4\text{N})_4\text{DT}$ (方法II):将新鲜制备的未经乙醇洗涤的湿的或干燥的白钨酸与多量的水剧烈搅拌半小时,离心分离,吸取上层清液,加到过量的 $(n-\text{Bu})_4\text{NBr}$ 水溶液中,产生白色絮状沉淀,重结晶也得到完全相同的少许黄色晶体。

二、分析

钨:盐酸—辛可宁重量法; $(\text{NH}_4)_3\text{HDT}$ 中的钨可直接灼烧测定。锂、钠、钾:原子吸收光谱法。氮、碳、氢:碳氢分析法; $(\text{NH}_4)_3\text{HDT}$ 中的氮用克氏定氮法。水:差

三、性质测试

由于 $(\text{NH}_4)_3\text{HDT}$ 、 Li_3HDT 、 Na_3HDT 和 K_3HDT 在性质上的相似,因此我们以 $(\text{NH}_4)_3\text{HDT}$ 为代表,测定它和WPTA的热失重及它们的X—射线粉末衍射;测定了它们和 $[(n-\text{Bu})_4\text{N}]_4\text{DT}$ 的IR和UV光谱;通过UV光谱的变化观察了 $(\text{NH}_4)_3\text{HDT}$ 在不同pH的水溶液中的稳定性;测定了 $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ 在甲醇介质中光氧化还原性质。

主要仪器: LCT—20型热分析仪、7400—型红外分光光度仪、Hitachi 557紫外及可见分光光度仪。

结果和讨论

一、铵、锂、钠及钾的酸式十钨酸盐组成式的确定

表1和表2分别列出各种酸式十钨酸盐和 $[(n-\text{Bu})_4\text{N}]_4\text{DT}$ 的化学分析结果。配合

表1 铵、锂、钠、钾的酸式十钨酸盐的组成(%)

Table 1 Composition of Ammonium, Lithium, Sodium and Potassium Hydrogen Decatungstates(%)

		WO_3	M_2O^*	H_2O	$\text{WO}_3/\text{M}_2\text{O}$ (mol ratio)
$(\text{NH}_4)_3\text{HDT}$	found	89.40	2.90	7.70	6.91
	calcd.**	89.06	3.00	7.95	6.67
Li_3HDT	found	90.01	1.84	8.15	6.30
	calcd.**	90.21	1.74	8.05	6.67
Na_3HDT	found	88.98	3.70	7.32	6.42
	calcd.**	88.55	3.55	7.90	6.67
K_3HDT	found	87.50	5.57	7.93	6.38
	calcd.**	86.94	5.30	7.76	6.67

* $\text{M} = \text{NH}_4, \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$

** According to $\text{M}_3\text{HW}_{10}\text{O}_{32} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ or $1.5\text{M}_2\text{O} \cdot 10\text{WO}_3 \cdot 11.5\text{H}_2\text{O}$

表2 $[(n-\text{Bu})_4\text{N}]_4\text{DT}$ 的组成(%)

Table 2 Composition of $[(n-\text{Bu})_4\text{N}]_4\text{DT}$ (%)

	method I		method II	
	found	calcd.*	found	calcd.*
W	55.20	55.41	55.15	55.41
C	23.40	23.14	23.31	23.14
N	1.50	1.69	1.50	1.69
H	4.18	4.34	4.40	4.34

* according to $[(n-\text{Bu})_4\text{N}]_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$

其他性质测试, 可以确认这些酸式十钨酸盐的组成式为: $M_3HW_{10}O_{32} \cdot 11H_2O$ ($M = NH_4, Li, Na, K$)。

二、热失重和差热分析

$(NH_4)_3HDT$ 和 $WPTA$ 的热失重及差热曲线如图 1 所示。

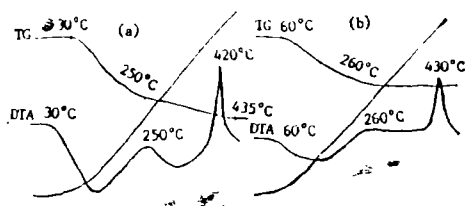


图 1 $(NH_4)_3HDT$ (a)和 $WPTA$ (b)的差热及热重分析曲线
Fig. 1 DTA and TG curves of $(NH_4)_3HDT$ (a) and $WPTA$ (b)
atmosphere: air
speed of raising temperature: $10^\circ C/min$

$(NH_4)_3HDT$ 和 $WPTA$ 的热谱图很相似。分别在 250° 和 $260^\circ C$ 基本完成脱水过程, 只是 $(NH_4)_3HDT$ 在 $250-435^\circ C$ 间还有一个脱氨阶段, 脱氨量与化学分析结果相近。 420° 和 $430^\circ C$ 分别有明显的放热峰, 这可能都是由无定形向晶型转化时的热效应^[12]。

三、X—射线粉末衍射

$(NH_4)_3HDT$ 、 Li_3HDT 、 Na_3HDT 和 K_3HDT 的 X—射线粉末衍射图均与 $WPTA$ 相似, 没有任何衍射尖峰出现。这表明 $WPTA$ 与 NH_4^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 和 K^+ 的离子交换反应仅发生在 OH 基团上, 所得的各酸式十钨酸盐仍维持与 $WPTA$ 基本相同的无定形结构。由于 $[(n-Bu)_4N]_4DT$ 不是酸式盐, 因此它与其他某些过渡金属 (如铜、锰、锌、钴、镍及钒(V) 酰等) 十钨酸盐均可以晶体形式析出, 后者的晶体结构数据将另文报告。

四、红外光谱

$(NH_4)_3HDT$ 和 $WPTA$ 的IR图谱 (图 2) 很相似, 只是在前者的图谱上增加了 $N-H$ 键的振动频率 (1400 和 $3460 cm^{-1}$), 这也表明它们具有基本相同的 $W-O$ 骨架。

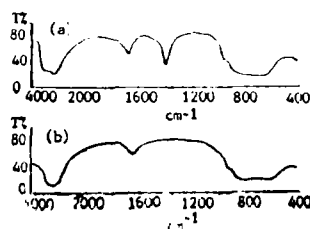


图 2 $(NH_4)_3HDT$ (a)和 $WPTA$ (b)的IR光谱图
Fig. 2 IR spectra of $(NH_4)_3HDT$ (a) and $WPTA$ (b)

用两种方法制得的 $[(n-Bu)_4N]_4DT$ 的IR数据与文献^[8]报道的基本一致(表3),这进一步证实了它们的组成式符合 $[(n-Bu)_4N]_4W_{10}O_{32}$ 。

表3 $[(n-Bu)_4N]_4DT$ 的红外光谱数据(KBr, cm^{-1})

Table 3 Infrared Spectral Data of $[(n-Bu)_4N]_4DT$ (KBr, cm^{-1})

method I	method II	literature[8]
1000(vw) 580(w)	995(w) 580(w)	991(vw)582(vw)
960(vs) 440(m)	958(vs) 435(m)	958(vs) 434(m)
946(s) 430(sh)	945(s) 425(sh)	942(s) 425(sh)
890(vs) 410(s)	890(s) 408(s)	890(s) 405(s)
805(vs)	800(vs)	802(vs)

五、紫外吸收光谱

$(NH_4)_3HDT$ 和WPTA在水或甲醇溶液中的UV光谱与文献^[1]报道的相同,在320nm处有吸收峰,吸收系数 $\epsilon = 1.19 \times 10^4 dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ (在水中)和 $1.31 \times 10^4 dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ (在甲醇中)。

六、在水及有机溶剂中的稳定性

当WPTA所含OH基团中的质子被 NH_4^+ 等离子取代后,在水中的溶解度有显著增加。以 WO_3 计,20℃时,在100克水中可溶解WPTA 0.13克,但 $(NH_4)_3HDT$ 可溶解0.5克(均有胶化现象);在80℃时,WPTA溶解0.80克,而 $(NH_4)_3HDT$ 则可溶8.2克,且溶液澄清。只是由于十钨酸盐在水溶液中不很稳定^[13]通过重结晶以获得 $(NH_4)_3HDT$ 的晶体未能成功。

当水溶液的pH值不同,十钨酸盐的稳定性有相当的差别,文献也未给予详细的报道。我们以在320nm处的光吸收强度的半衰期 $t_{1/2}$ 来表示十钨酸盐在水溶液中的不稳定性。表4列出了在不同pH值时 $(NH_4)_3HDT$ 的 $t_{1/2}$ 值。

表4 不同pH值水溶液中 $(NH_4)_3HDT$ 的 $t_{1/2}$ 值

Table 4 $t_{1/2}$ Values of $(NH_4)_3HDT$ Aqueous Solution at Different pH

$(t = 25.0 \pm 0.5^\circ C; C_{w10} = 5.4 \times 10^{-5} M)$	
pH	$t_{1/2}$
2.0	~6days
3.1	~3.5days
3.6	~2.5days
4.9	~10hours

由此可见,在较低pH的水溶液中, $(NH_4)_3HDT$ 比较稳定,但当 $pH \leq 1$ 时,大约12小时后,会析出黄色钨酸沉淀。

在有机溶剂中,常温下,十钨酸盐相当稳定。在乙腈或二甲基亚砜中,25℃时,14天后,320nm处的吸光度的减弱还不到5%;在甲醇或乙醇中,大约7天后,320nm处

的吸光度降低50%，同时在276nm处逐渐出现新的吸收峰。这表明常温下在甲醇或乙醇中十钨酸可缓慢地向六钨酸盐转化（将另文发表）。

七、光化学性能

我们早就发现WPTA对光很灵敏⁽¹²⁾，易变兰，置于暗处又会慢慢退色。然而， $(\text{NH}_4)_3\text{HDT}$ 粉末曝光则不易变兰，但是它的水溶液用甲醇或乙醇大量稀释后，对光的灵敏性就大为提高。图3表示 $(\text{NH}_4)_3\text{HDT}$ 的甲醇—水溶液（体积比100:1）在不同的光照射时间下的吸收光谱。紫外光照射1小时后的兰色溶液经ERS检查，未出现讯号，用气相色谱及化学分析，证实在兰色溶液中有少量甲醛存在，这与文献⁽⁸⁾的结果也相符。

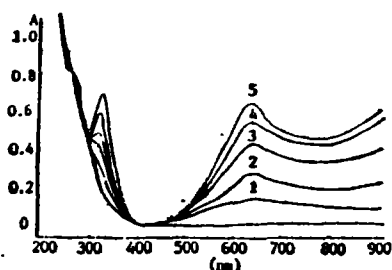


图3 不同照射时间下 $(\text{NH}_4)_3\text{HDT}$ 甲醇—水溶液（已驱氧）的吸收光谱

Fig. 3 Absorption spectrum of $(\text{NH}_4)_3\text{HDT}$ methanol-aq. solution (O_2 driven out) at different irradiation time
ultraviolet lamp: 12W, 340nm
system: $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ (100:1, volume), $C_{w10} = 5.4 \times 10^{-5} \text{M}$
scan speed: 600 nm/min
irradiation time:

(0) 0; (1) 5 min; (2) 10 min; (3) 15 min;
(4) 20 min; (5) 60 min

参 考 文 献

- [1] Glemser, O., *Z.Naturforsch.*, **20b**, 492(1965).
- [2] Fuchs, J., Hartl, H., Sbhiller, W., Gerlach, U., *Acta Crystallogr.*, Sect. B, **B32**, 740(1976).
- [3] Terms, S.C., Pope, M.T., *Inorg.Chem.*, **17**, 500(1978).
- [4] Filowilts, M., Ho, R.K.C., Klemperer, W.G., Shum, W., *Inorg.Chem.*, **18**, 93(1979).
- [5] М.А.Федомов, идр., АН Т272, 1179(1983).
- [6] Lorente, L., Martinez, M.A., Arrieta, J.M., Santiago, C., Araaiz, A., *Thermochimica Acta*, **98**, 89(1986).
- [7] Yamase, T., *Inorg.Chim.Acta Lett*, **76**, L 25(1983).
- [8] Chemseddine, A., Sanchez, C., Livage, J., Launay, J.P., Fournier, M., *Inorg.Chem.*, **23**, 2609(1984).

- [9] Yamase, T., Takabayashi, M., Kaji, M., *J.Chem.Soc.*, (A)793(1984).
[10] 顾冀东、朱思三, 高等学校化学学报, 3, 138(1982).
[11] 朱思三、杨勇、顾冀东, 高等学校化学学校, 8, (1987).
[12] 朱思三, 硕士论文, (1981).
[13] Pope, M.T., *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, p. 53(1983).

STUDIES ON WHITE POWDERY TUNGSTIC ACID

XV. PREPARATION OF AMMONIUM, LITHIUM, SODIUM AND POTASSIUM HYDROGEN DECATUNGSTATES THROUGH ION EXCHANGE PROPERTY OF WPTA

Zhu Sisan Cui Yuhong Gu Yidong

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai)

The title compounds were prepared through ion exchanges of NH_4^+ , Li^+ , Na^+ and K^+ with H^+ of white powdery tungstic acid. Elemental analyses, IR and UV spectra show that the title compounds have a general formula, $\text{M}_3\text{HW}_{10}\text{O}_{32}\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{NH}_4$, Li , Na and K). The X-ray powder diffraction, thermal analyses, IR and UV spectra, stabilities in aqueous and non-aqueous solutions, and photochromism have also been studied.

Keywords white powdery tungstic acid decatungstate ion exchange