

研究简报

粉状白钨酸的研究

XII. 六聚钨酸二甲基亚砷加合物的制备*

朱思三 顾翼东

(复旦大学化学系)

关键词: 粉状白钨酸 六聚钨酸 二甲基亚砷加合物

1968年, Fuchs等^[1]首次用控制水解法从 $\text{WO}(\text{CH}_3)_4$ 中获得了六聚钨酸盐, 它的阴离子 $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ 结构也已被测定^[2]。迄今六钨酸盐主要还是局限于几个多碳有机胺盐^[3,4]。以粉状白钨酸为原料, 在二甲基亚砷(DMSO)中制得了一系列DMSO配位的多价金属的六钨酸盐晶体, 并测定了其中部分盐类的晶体结构^[5,6]。但六聚钨酸仍未见文献报道。本文报道了六聚钨酸的制备及它的某些性质。

一、六聚钨酸的制备及组成

将13克新鲜制得、并已烘干的粉状白钨酸($\text{WO}_3 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$)^[7]加到100ml DMSO中, 搅拌下加热回流半小时, 白钨酸基本溶解。冷至室温后, 滤去少量不溶物, 得到浅黄色溶液(每毫升溶液含 WO_3 约0.1克)。然后将溶液减压浓缩, 也可在常压下小火慢慢蒸发, 直至溶液呈褐色并略带粘稠状为止(体积约为原体积的1/10)。加入200ml 99.5%乙醇或丙酮, 即析出浅黄色粉末。用乙醇、乙醚洗涤, 在空气中干燥。得到组成为 $\text{H}_2\text{W}_6\text{O}_{19} \cdot 3.1\text{DMSO} \cdot 2.0\text{H}_2\text{O}$ 的化合物11克。但随溶液浓缩程度不同, 析出物中DMSO及 H_2O 的含量不同, 颜色和得率也不同。因此析出物的组成式可写成为: $\text{H}_2\text{W}_6\text{O}_{19} \cdot m\text{DMSO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (简写作HTA·DMSO, $m = 1-4$; $n = 1, 2$ 。见表1)。DMSO含量由C、H分析确定; WO_3 由盐酸—辛可宁重量法分析; 含水量由差减法并结合热重分析计算。

从HTA·DMSO的DMSO溶液制得的铜盐及锰盐的晶体结构测定^[5]表明它们具有六聚态的阴离子 $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$, 结合紫外、红外光谱及电位滴定等性质, 可以认为HTA·DMSO是一种含有阴离子 $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$, 其DMSO和水的量并不固定的六聚钨酸亚砷加合物。但结构中质子的位置及它们与DMSO的键合性质还有待确定。

二、紫外及红外吸收光谱

HTA·DMSO易溶于DMSO、DMF, 在乙腈、硝基苯及二氯甲烷中也有少量溶解,

本文于1987年7月17日收到。

* 国家自然科学基金资助课题

表1 HTA·DMSO的组成
Table 1 Compositions of HTA·DMSO

sample		No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
isolation condition		concd.to initial volume 5%	concd.to initial volume 10%	concd.to initial volume 25%	concd.to initial volume 50%	concd.to initial volume 100%
color		drab	pale yellow	pale yellow	pale yellow	white
WO ₃ (%)	found	81.02	83.91	88.20	90.51	92.03
	calcd.	80.72	83.36	87.94	90.83	92.57
DMSO (%)	found	15.59	14.18	10.07	7.78	6.59
	calcd.	15.84	14.49	10.35	7.64	6.23
H ₂ O(%)	found	3.39	1.91	1.73	1.71	1.38
	calcd.	3.45	2.16	1.71	1.53	1.20
chemical formula		H ₂ W ₆ O ₁₁ · 3.5DMSO· 2.0H ₂ O	H ₂ W ₆ O ₁₁ · 3.1DMSO· 2.0H ₂ O	H ₂ W ₆ O ₁₁ · 2.1DMSO· 1.5H ₂ O	H ₂ W ₆ O ₁₁ · 1.5DMSO· 1.3H ₂ O	H ₂ W ₆ O ₁₁ · 1.2DMSO· 1.0H ₂ O
yields(WO ₃ %)		~97	~93	~85	~75	~55

微溶于甲醇、乙醇及丙酮。

HTA·DMSO 的甲醇或乙腈溶液的紫外光谱在276nm处有特征吸收峰, $\varepsilon = 1.22 \times 10^4$ 。这与六钨酸的金属盐类的情况一致^[5]。Boyer等在酸化Na₂WO₄的甲醇溶液形成六钨酸盐阴离子的过程中也曾发现在275nm处有吸收峰^[8]。

HTA·DMSO 及它的DMSO溶液的红外吸收光谱如图1所示。不同类型W-O键的振动频率与六钨酸的盐类^[1,5]一致, 见表2(表中带*者为DMSO的吸收)。

三、热稳定性

HTA·DMSO 可溶于水, 特别是易溶于热水。但它在水溶液中却很不稳定, 很快转化为十聚钨酸^[9]。但六钨酸的粉末在加热时还是相当稳定的, 它的热失重及差热分析如图2所示。

从DTG线上明显看出有4个失重阶段: 30—90℃失去吸附水; 90—180℃及180°—280℃失去DMSO; 280℃开始脱去六聚钨酸中的一个结构水, 对应于DTA线上一个宽的吸热峰, HTA随之而分解。对于其他组分的HTA·DMSO, 实验表明, 都在280℃左右失掉结构水, 失重量均十分接近于1摩尔的水。为验证这一点, 我们将样品置于280℃下烘1小时, 发现HTA略呈灰褐色, 仍易溶于DMSO和热水中, 仍显示出较强的酸性。此时, 它的IR图谱和数据(见图1和表2)表明, 它仍维持阴离子W₆O₁₁²⁻中的W-O键的振动, 只是DMSO的吸收频率基本消失。若将样品加热至400—450℃样品

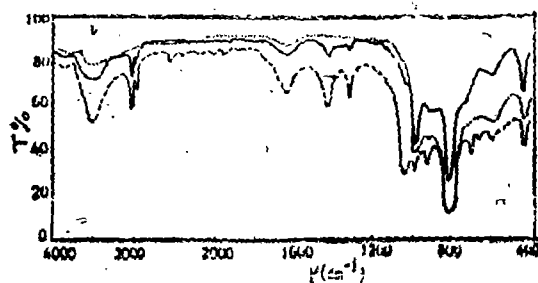


图1 HTA·DMSO的IR光谱

Fig.1 IR spectrum of HTA·DMSO

—HTA·DMSO powder(dried at r.t.).

.....HTA·DMSO powder(heated at 280°C for 1h)

---HTA—DMSO solution

表2 HTA·DMSO的IR光谱

Table 2 IR Data of HTA·DMSO

sample	$\nu_{w.o} (cm^{-1})$
HTA-PMSO soln.	1020*(s), 977(s), 955*(s), 899*(w), 816(vs), 702*(s), 670*(m), 588(m), 445(s)
HTA·DMSO (dried r.t.)	1030*(w), 980(s), 945*(m), 818(vs), 705*(m), 590(m), 450(s)
HTA·DMSO (heated at 280°C for 1h)	982(s), 815(vs), 586(m), 448(s)
$(n-Bu_4N)_2W_6O_{19}(C^+)$	978(vs), 815(vs), 588(m), 447(s)
$[(DMSO)_2Cu]W_6O_{19}(C^+)$	1028*(s), 972(vs), 955*(w), 810(vs), 712*(m), 670*(w), 584(m), 440(vs),

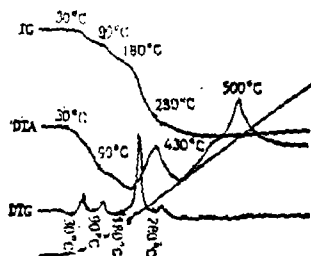


图2 HTA·DMSO 的热分析谱图

Fig.2 Thermo analysis curves of HTA·DMSO
sample: No.2

转为黄色,不再溶于热的DMSO和水中,这说明HTA已经分解为 WO_3 。随后的一个放热峰($\sim 500^\circ\text{C}$),可能是 WO_3 的构型改变所致(此时并不伴随失重)。

四、HTA-DMSO溶液的电位滴定

在DMSO介质中,我们用乙醇钠溶液对HTA的DMSO溶液进行电位滴定(图3)。

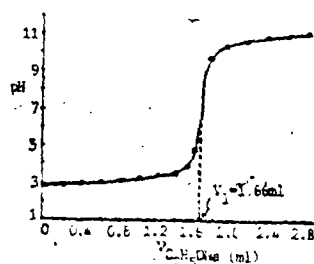


图3 HTA-DMSO溶液的电位滴定曲线

Fig. 3 Potential titration curve of HTA-DMSO solution

0.1076 g HTA-DMSO (No. 2) — 10.00 ml DMSO

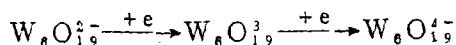
$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} = 0.0808 \text{ M}$

$t = 25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$

从它明显的滴定终点,计算求得在HTA-DMSO中,钨原子与质子的摩尔比为3:1 (6:2)。对于其他组分的样品,电位滴定的结果也是完全一致的,这进一步证实了HTA-DMSO确实具有 $\text{H}_2\text{W}_6\text{O}_{19}$ 的组成。它之所以易于以粉末形式制得,很可能是由于 $\text{H}_2\text{W}_6\text{O}_{19}$ 与弱碱性溶剂DMSO结合成了“盐”。

五、电化学性质

我们用经典极谱法测得HTA-DMSO溶液具有两个半波电位: $E_{1/2} = -0.72\text{V}$ 和 -1.04V (对于Ag-AgCl参比电极, 0.02M HTA-DMSO溶液)。这与Boyer等^[6]报道的只有一个半波电位 (-1.25V , 甘汞电极) 不一致。我们还用循环伏安法测得了两个不可逆的阳极峰, 它们对应于还原电位 $E = -0.66\text{V}$ 和 -0.92V (Ag-AgCl 电极)。因此, $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ 的还原过程很可能是分两步进行的, 而且它的还原形态很不稳定:



六聚钨酸的其他性质还在研究之中。

参 考 文 献

- [1] Fuchs, J., Jahr, K.F., *Z.Naturforsch.*, **23 b**, 1380(1968).
[2] Fuchs, J., Filfried, W., Hartl, H., *Acta Cryst.*, **B 34** 1764(1978).
[3] Fuchs, J., *Z.Naturforsch.*, **28 b**, 389(1973).
[4] Sanchez, C., Livage, J., Launay, J.P., Fournier, M., *J.Amer.Chem. Soc.*, **105**, 6817(1983).
[5] Zhu, S.S., Chen, M.Q., Gu, Y.D.(Ku, Y.T.), Abstracts of Papers, XXV International Conference on Coordination Chemistry, **C**, 2518(1987).
[6] Zhu, S.S., Gu, Y.D.(Ku, Y.T.), *ibid*, **C 2**, 523(1987).
[7] 顾翼东、朱思三, 高等学校化学学报, **3**, 137(1982).
[8] Boyer, M., LeMeur, C.R., *Acad.Sci.*, **Ser.C**, 281, 59(1975).

STUDIES ON WHITE POWDERY TUNGSTIC ACID

XVII. PREPARATION OF HEXATUNGSTIC ACID
ADDUCT WITH DIMETHYL SULFOXIDE

Zhu Sisan Gu Yidong(Yih-Tong Ku)

(Department of Chemistry, Fudan University)

The title compound, $H_2W_6O_{18} \cdot mDMSO \cdot nH_2O$ ($m=1-4$; $n=1, 2$), has been prepared by the solution of white powdery tungstic acid in DMSO media. The experimental results indicated that the title compound is a hexatungstic acid with anion $W_6O_{17}^-$, identified by crystal structure, UV, IR and potential titration. The thermal stability and the electrochemical behavior have also been studied.

Keywords white powdery tungstic acid hexapolytungstic acid
dimethyl sulfoxide adduct

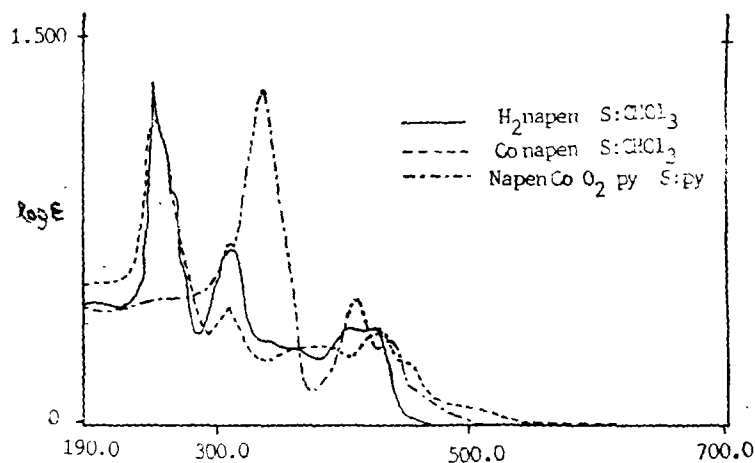


图1 H_2napen 、 $Conapen$ 以及 $NapenCoO_2py$ 的
紫外光谱(所用溶剂已在图中标出, 参比与溶剂相同)

Fig. 1 UV spectra of H_2napen , $Conapen$ and $NapenCoO_2py$
(the solvents used are indicated on the figure, and
the references used are the same solvents indicated)

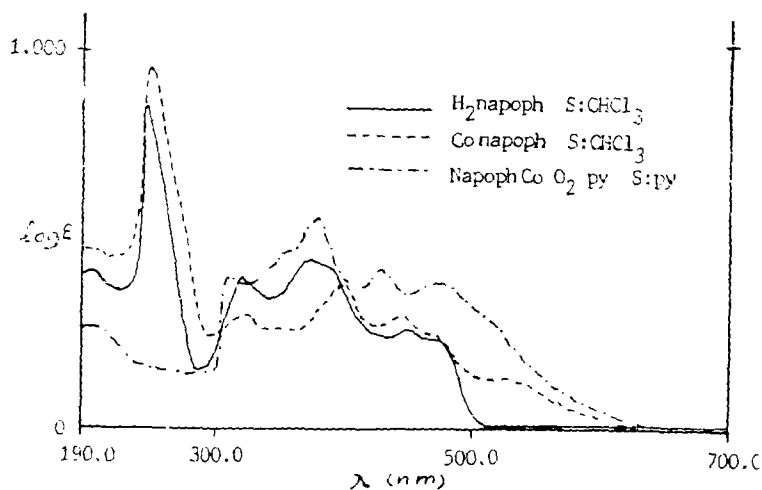


图2 $H_2napoph$ 、 $Conapoph$ 以及 $NapophCoO_2py$ 的
紫外光谱(所用溶剂已在图中标出, 用相同溶剂为参比)

Fig. 2 UV spectra of $H_2napoph$, $Conapoph$ and $NapophCoO_2py$
(the solvents used are indicated on the figure, and
the references used are the same solvents indicated)

补正: 因疏忽漏印1988年第4卷第1期第65页文中插图1, 2, 特此补正。

编 者