

双-11 钨钛希土三元杂多化合物的合成与性质研究

王 炜

(大连铁道学院应化系, 大连 116022)

刘景福 王恩波*

(东北师范大学化学系, 长春 130024)

本文报道了双-11 钨钛希土三元杂多化合物 $K_{13}[Ln(TiW_{11}O_{39})_2] \cdot xH_2O$ ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Y, Ce(IV)$) 的合成方法, 溶液性质, 红外光谱, 紫外光谱, X 光电子能谱, 热分析等的研究结果。

关键词: 钛 钨钛杂多化合物 杂多化合物 希土

近年来, 杂多化合物已应用于工业催化领域, 过渡金属杂多化合物有着更好的催化活性。因此, 含钛杂多化合物的出现有着重要意义。我们合成了未见文献报道的双-11 钨钛希土杂多化合物 $K_{13}[Ln(TiW_{11}O_{39})_2] \cdot xH_2O$ ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Y, Ce(IV)$), 并推测了它们的结构, 研究了它们的一些性质。

实 验 部 分

1. 合成

合成原料: $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (A.R.), $TiCl_4$ (A.R.) 希土硝酸盐或氧化物 (A.R. 以上)。

合成方法: 36.3g $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (含 W 0.11mol) 溶于 200ml 水, 10.99ml $TiCl_4$ (含 Ti 0.01mol) 水稀至 50ml, 二者混和搅拌, 冰乙酸调 $pH \approx 5.5$, 70℃ 温热至澄清, 回流 30 分钟, 分步滴入温热的 Ln^{3+} 溶液 20ml (含 Ln 0.005mol), 煮沸, 回流 2 小时, 维持 $pH = 5.5 \sim 6.0$, 冷却, 加乙醇使产物的钠盐析出, 用少量水溶解, 加 100ml 饱和 KCl 溶液, 冷冻析出油状物, 分别用 5% KCl 溶液和温水重结晶 3 次, 乙醇固化, 干燥备用。

2. 元素组成分析

碱解试样, 滤液做 W 分析, 沉淀用热的 $2mol \cdot l^{-1} H_2SO_4$ 溶解, 做 Ti 和 Ln 分析。W 采用 8-羟基喹啉-丹宁酸-甲基紫重量法分析, Ti 的分析用 H_2O_2 光度法, Ln 的分析用草酸盐重量法 (抗坏血酸掩蔽 Ti), K 的分析用四苯硼钠重量法, 结晶水分析用重量法, 分析结果见表 1。

3. $K_{13}[Ln(TiW_{11}O_{39})_2] \cdot xH_2O$ 的性质测试

仪器: ALPHA CENTAURI 红外光谱仪; DU-8B 紫外可见分光光度计; Q-Derivatograph 热分析仪; ESCALAB-MK II 光电子能谱仪; DDS-11A 型电导率仪。

实验数据及谱图见表 2, 3, 4 和图 4。

4. 碱度、摩尔比的测定及离子交换实验

本文于 1988 年 6 月 29 日收到。

* 通讯联系人。

碱度采用 AgNO_3 电导法^[1]测定, Ln^{3+} 与 $\text{TiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$ 的摩尔配比采用摩尔光度法测定^[2]。制备一定浓度的杂多化合物水溶液, 进行 H^+ 型和 K^+ 型离子交换实验, 结果见图 1, 2, 3。

表 1 $\text{K}_{13}[\text{Ln}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的化学分析数据Table 1 Elemental Analysis of $\text{K}_{13}[\text{Ln}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$

compound	component	K%	W%	Ti%	Ln%	H ₂ O%
$\text{K}_{13}[\text{La}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$		7.86(7.82)	62.51(62.37)	1.47(1.48)	2.11(2.14)	6.90(6.94)
$\text{K}_{13}[\text{Ce}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$		7.84(7.82)	62.50(62.35)	1.47(1.48)	2.15(2.16)	6.91(6.94)
$\text{K}_{13}[\text{Pr}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$		7.84(7.82)	62.39(62.34)	1.48(1.48)	2.15(2.17)	6.93(6.94)
$\text{K}_{13}[\text{Nd}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$		7.84(7.82)	62.42(62.31)	1.46(1.48)	2.18(2.22)	6.93(6.93)
$\text{K}_{13}[\text{Sm}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$		7.75(7.74)	61.81(61.74)	1.46(1.46)	2.29(2.30)	7.68(7.69)
$\text{K}_{13}[\text{Eu}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$		7.78(7.74)	61.85(61.72)	1.45(1.46)	2.27(2.30)	7.69(7.69)
$\text{K}_{13}[\text{Gd}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$		7.78(7.73)	61.79(61.68)	1.46(1.46)	2.36(2.39)	7.60(7.68)
$\text{K}_{13}[\text{Tb}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$		7.75(7.73)	61.72(61.66)	1.44(1.46)	2.39(2.42)	7.63(7.69)
$\text{K}_{13}[\text{Dy}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$		7.76(7.73)	61.67(61.63)	1.45(1.46)	2.47(2.48)	7.65(7.68)
$\text{K}_{13}[\text{Ho}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$		7.76(7.81)	62.45(62.28)	1.45(1.47)	2.50(2.54)	6.62(6.65)
$\text{K}_{13}[\text{Er}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$		7.74(7.81)	62.33(62.26)	1.47(1.47)	2.56(2.57)	6.64(6.65)
$\text{K}_{13}[\text{Yb}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$		7.82(7.80)	62.30(62.21)	1.47(1.47)	2.65(2.66)	6.65(6.65)
$\text{K}_{13}[\text{Y}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$		7.92(7.88)	62.90(62.85)	1.46(1.48)	1.34(1.38)	7.03(6.99)
$\text{K}_{12}[\text{Ce}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$		7.87(7.86)	62.81(62.73)	1.48(1.48)	2.16(2.17)	7.00(6.98)

Note: Data out of parentheses are experiment values and in parentheses are calculated values.

结果与讨论

1. 合成

本合成受酸化顺序和加料顺序的影响, 考虑到加热促进 Ti^{4+} 的水解, 所以采用先于室温混合 WO_4^{2-} 和 Ti^{4+} 而后酸化再升温的方法。考虑到同时混合 WO_4^{2-} , Ti^{4+} , Ln^{3+} , 有副反应产物 $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}$ 等生成, 故采用分步加料法, 先生成 $\text{TiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$ 后再加入 Ln^{3+} , 实现预期反应。

2. 溶液性质与杂多化合物组成

通过研究碱度, 摩尔比, 电荷迁移, 离子交换等溶液性质, 确定了阴离子电荷及中心原子的价态, 杂原子 Ln^{3+} 与 $\text{TiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$ 的配比, Ln^{3+} 及 Ti^{4+} 在阴离子中的位置。

(1) 碱度和摩尔比 根据碱度测定实验, 测得 $1/R \sim V_{\text{AgNO}_3}$ 曲线, 如图 1。滴定终点时体系中 Ag 与 W 的摩尔比为 12.82Ag : 22W, 故 $[\text{Ln}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{n-}$ 的碱度 n 为 13。根据摩尔比实验做图 A ~ Ce / $\text{TiW}_{11}\text{O}_{39}$, 如图 2。在 Ce / $\text{TiW}_{11}\text{O}_{39} = 0.5 : 1$ 时出现拐点, 意味本系列化合物中 Ln^{3+} 与 $\text{TiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$ 的组成比为 1:2, 即这类化合物组成可确定为 $[\text{Ln}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{13-}$ 。

(2) 电荷迁移和离子交换结果 有色化合物的电荷迁移实验发现有色离子移向阳极, 表明 Ln^{3+} 在杂多阴离子内部。离子交换实验发现, 经 K^+ 型树脂交换前后, 溶液颜色, 紫外特征峰, 化学分析结果几乎无变化。而 H^+ 型交换后, 流出液 pH = 2, 原子吸收检测不含 K^+ , 流出液无色, 紫外光谱及化学分析结果变化较大, 见图 3, 交换 15 分钟后紫外为一宽峰, 化学分析结果 Ln:Ti:W = 0.18:1:11.35, 可能为 $[\text{Ln}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{13-}$ 和 $[\text{TiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 的混合物。交换 30 分钟后紫外为强吸收峰, 峰值 266.7nm 比交换前向长波移了 12nm 左右, 峰强度增加。化学

分析结果 $\text{Ln}:\text{Ti}:\text{W}=0:1:11.96$, 与文献^[3]的结果一致。该实验结果充分证明, $\text{Ti}-\text{O}$ 键强度比 $\text{Ln}-\text{O}$ 大, 在酸攻击下 $\text{Ln}-\text{O}$ 断裂而 $\text{Ti}-\text{O}$ 键保持不变, 从 $\text{Ln}-\text{O}$ 键断裂后形成 $\text{TiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ 来看, Ln 原子可能是处于一个 W 原子的位置, 可以被 W 原子替代。

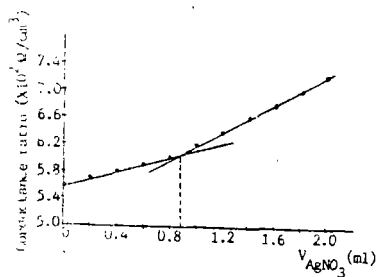


图1 $[\text{Ce}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{3-}$ 离子电导滴定曲线

Fig.1 Conductometric titration curve of $[\text{Ce}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{3-}$

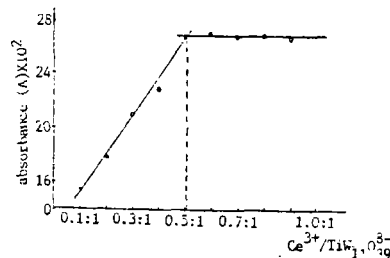


图2 Ce^{3+} 与 $\text{TiW}_{11}\text{O}_{39}^{3-}$ 摩尔比滴定曲线

Fig.2 Mole ratio titration curve of Ce^{3+} and $\text{TiW}_{11}\text{O}_{39}^{3-}$ ($\lambda=480\text{nm}$, $\text{pH}=5.5$ $t=0.5\text{hour}$)

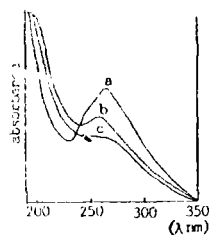


图3 $[\text{Ce}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{13-}$ 的 UV 谱

Fig.3 UV Spectra of $[\text{Ce}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{13-}$

a—after exchange 30 minutes

b—before exchange

c—after exchange 15 minutes

3. 光谱性质与结构

表2 $\text{K}_{13}[\text{Ln}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的 IR 谱

Table 2 IR Spectrum of $\text{K}_{13}[\text{Ln}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$

distribution of spectral peak compound	$\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_d)$	$\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_b-\text{W})$	$\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_c-\text{W})$	$\nu_{\text{as}}(\text{Ti}-\text{O})$	$\delta(\text{O}-\text{Ti}-\text{O}, \text{O}-\text{W}-\text{O})$
$\text{K}_{13}[\text{La}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2]$	945.1(s)	875.6(s)	787.9(s), 760.1(sh)	701.1(m)	517.9(w) 442.5(w)
$\text{K}_{13}[\text{Ce}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2]$	947.0(s)	874.7(s)	788.8(s)	686.5(m)	517.9(w) 440.3(w)
$\text{K}_{13}[\text{Pr}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2]$	947.0(s)	877.6(s)	789.8(s)	689.3(m)	516.9(w) 439.2(w)
$\text{K}_{13}[\text{Nd}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2]$	944.1(s)	878.6(s)	785.0(s)	685.7(m)	517.9(w) 439.5(w)
$\text{K}_{13}[\text{Sm}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2]$	948.0(s)	885.3(s)	795.6(s), 769.5(sh)	701.3(m)	517.9(w) 440.3(w)
$\text{K}_{13}[\text{Eu}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2]$	943.1(s)	872.7(s)	793.7(s)	685.6(m)	518.8(w) 441.5(w)
$\text{K}_{13}[\text{Gd}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2]$	946.0(s)	874.7(s)	791.7(s), 775.2(sh)	699.9(m)	516.9(w) 439.5(w)
$\text{K}_{13}[\text{Tb}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2]$	948.0(s)	875.6(s)	795.6(s), 785.4(sh)	702.0(m)	516.9(w) 439.5(w)
$\text{K}_{13}[\text{Dy}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2]$	948.9(s)	877.8(s)	796.5(s)	689.8(m)	518.8(w) 442.3(w)
$\text{K}_{13}[\text{Ho}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2]$	949.9(s)	886.2(s)	801.4(s)	696.3(m)	518.8(w) 440.3(w)
$\text{K}_{13}[\text{Er}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2]$	952.8(s)	878.5(s)	794.6(s), 778.6(sh)	699.5(m)	517.9(w) 440.3(w)
$\text{K}_{13}[\text{Yb}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2]$	948.5(s)	876.6(s)	792.7(s), 787.3(sh)	701.1(m)	517.9(w)
$\text{K}_{13}[\text{Y}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2]$	948.9(s)	875.6(s)	788.8(s), 760.3(sh)	696.8(m)	516.9(w)
$\text{K}_{12}[\text{Ce}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2]$	947.0(s)	877.6(s)	816.3(sh), 792.7(s)	698.8(m)	517.9(w) 442.1(w)

表2给出了 $K_{13}[Ln(TiW_{11}O_{39})_2]$ 的IR数据和谱峰指认。根据其相似的IR性质可认为它们具有相似结构,表2中各键的伸缩振动有以下变化趋势: $W-O_d$ 和 $W-O_b-W$ 振动峰波数随Ln原子变化呈双峰波动,并有 $La \rightarrow Yb$ 增大趋势; $W-O_c-W$ 桥键的反对称伸缩振动谱带较宽,变形性较大,甚至劈裂为肩峰,这与 $Ln-O_c$ 键的形成有关。

表3给出了 $K_{13}[Ln(TiW_{11}O_{39})_2]$ 的UV谱特征峰数据。该特征峰在254nm附近,按文献⁽⁴⁾,这是 O_b , $O_c \rightarrow W$ 的荷移跃迁的结果,也可发现,随Ln的变化其特征峰也呈双峰波动变化, $La \rightarrow Yb$,该峰值略有增加的趋势,这与IR的结果一致。

$K_{13}[Ln(TiW_{11}O_{39})_2]$ 的组成元素的内层电子结合能列于表4。可发现 $La3d_{5/2}$ 在形成配合物后电子结合能降低0.7eV,说明有 $La-O$ 键的形成,且为 σ 配键。对Ce, Pr, Nd, Sm在配合物中电子结合能降低幅度不大。但我们的实验和测试已表明有 $Ln-O$ 键形成,由此可以确认除La外, $Ln-O$ 键不是单纯的 σ 配键,而存在一定的程度的反馈配键成份,这与镧系元素4f电子参加作用有关。

表3 $K_{13}[Ln(TiW_{11}O_{39})_2]$ 的UV谱

Table 3 UV Spectrum of $K_{13}[Ln(TiW_{11}O_{39})_2]$ ($C = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

compound	characteristic peak(nm)	compound	characteristic peak(nm)
$K_{13}[La(TiW_{11}O_{39})_2]$	254.6	$K_{13}[Tb(TiW_{11}O_{39})_2]$	254.2
$K_{13}[Ce(TiW_{11}O_{39})_2]$	254.2	$K_{13}[Dy(TiW_{11}O_{39})_2]$	254.6
$K_{13}[Pr(TiW_{11}O_{39})_2]$	253.3	$K_{13}[Ho(TiW_{11}O_{39})_2]$	255.0
$K_{13}[Nd(TiW_{11}O_{39})_2]$	254.6	$K_{13}[Er(TiW_{11}O_{39})_2]$	255.4
$K_{13}[Sm(TiW_{11}O_{39})_2]$	255.0	$K_{13}[Yb(TiW_{11}O_{39})_2]$	255.0
$K_{13}[Eu(TiW_{11}O_{39})_2]$	254.2	$K_{13}[Y(TiW_{11}O_{39})_2]$	252.9
$K_{13}[Gd(TiW_{11}O_{39})_2]$	253.3	$K_{12}[Ce(TiW_{11}O_{39})_2]$	256.3

表4 $K_{13}[Ln(TiW_{11}O_{39})_2]$ 与 $Ln(NO_3)_3$ 的X光电子能谱数据(eV)

Table 4 XPS of $K_{13}[Ln(TiW_{11}O_{39})_2]$ and $Ln(NO_3)_3$ (eV)

compound	elemental component	$Ln3d_{5/2}$	$W4f_{7/2}$	$O1s_{1/2}$	$Ti2p_{3/2}$
$K_{13}[La(TiW_{11}O_{39})_2]$		835.8	36.1	530.9	458.5
$K_{13}[Ce(TiW_{11}O_{39})_2]$		886.8	35.8	530.7	458.6
$K_{13}[Pr(TiW_{11}O_{39})_2]$		934.5	35.7	530.7	458.6
$K_{13}[Nd(TiW_{11}O_{39})_2]$		983.7	35.4	530.6	458.7
$K_{13}[Sm(TiW_{11}O_{39})_2]$		1084.8	35.3	530.4	458.9
$La(NO_3)_3$		836.5			
$Ce(NO_3)_3$		887.0			
$Pr(NO_3)_3$		934.8			
$Nd(NO_3)_3$		983.8			
$Sm(NO_3)_3$		1084.8			

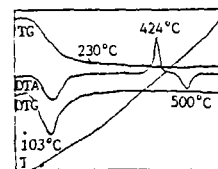


图4 $K_{13}[Ce(TiW_{11}O_{39})_2]$

热分析曲线

Fig.4 Thermal analytical curve of $K_{13}[Ce(TiW_{11}O_{39})_2] \cdot 25H_2O$

根据光谱性质的讨论以及溶液性质的研究结果,可以推测我们合成的这系列新化合物,其结构为畸变Keggin结构,与 $[U(GeW_{11}O_{39})_2]^{12-}$ ⁽⁵⁾的结构相似。

4.热稳定性

图4为 $K_{13}[Ce(TiW_{11}O_{39})_2] \cdot 25H_2O$ 的热分析曲线,失水一步进行,说明只存在一种结晶

水, 420℃ 出现分解放热峰, 500℃ 以后出现晶相转变峰。根据不同温度下样品的溶解度和 IR 实验发现该化合物最终分解温度为 400℃ 左右。同系物的实验结果表明, 该系列化合物热分解温度为 390~420℃。

参 考 文 献

- [1] Rodica, V. et al., *Rev. Roum. Chim.*, **26**(6), 851(1981).
- [2] Peacock, R.D. et al., *J. Chem. Soc., A* 1836(1971).
- [3] Weakley, T.J.R. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 2935(1967).
- [4] Pope, M.T. et al., *Inorg. Chem.*, **9**, 662(1970).
- [5] Tourne, C.M. et al., *Acta. Crystallorgr. Sett*, **B36**, 2012(1980).

STUDY ON SYNTHESSES AND PROPERTIES OF HETEROPOLY COMPOUNDS OF BIS-11-TUNGSTOTITANATES WITH RARE-EARTH ELEMENT

Wang Wei

(Department of Applied Chemistry, Dalian Railway Institute, Dalian 116022)

Liu Jingfu

Wang Enbo

(Department of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024)

In this paper, the synthesis and properties of $K_{13}[Ln(TiW_{11}O_{39})_2] \cdot xH_2O$ ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Y, Ce(IV)$) were reported. Their composition were determined by chemical analysis. Their charge, molar ratio, and property of ion exchange were determined. Their thermogravimeter analysis were determined also. They were characterized by XPS, IR, UV etc.

Keywords: titanium heteropoly-tungstotitanate heteropoly compound rare-earth