

11-钨过渡金属杂多阴离子为配体的 配合物的热稳定性研究

吴庆银

王恩波 刘景福

(沈阳化工学院, 沈阳 110021)

(东北师范大学, 长春 130024)

关键词: 11-钨过渡金属 杂多配合物 热稳定性

通式为 $MW_{11}O_{39}$ 的“不饱和”11-系列杂多阴离子仍然保持了基本的 Keggin 结构, 但失去了其中的一个 W-O 基团。 $MW_{11}O_{39}$ 具有很高的反应活性, 当其他金属离子 (或 3A 主族元素离子) 进入这一空位时, 便形成了三元杂多配合物 ZMW_{11} 和 $Ln(MW_{11})_2$ 。 ZMW_{11} (Z 为 3A 主族金属离子和过渡金属离子) 中, 11-杂多阴离子起着五齿配体的作用, 第六个配位位置被结构水占据, ZMW_{11} 基本保持原来的 Keggin 结构^[1]。 $Ln(MW_{11})_2$ (Ln 为镧系或锕系离子) 中, 11-杂多阴离子起着四齿配体的作用, 其结构为: 两个“不饱和”杂多阴离子配体, 以其空位周围的四个氧原子与 Ln 形成四方反棱柱型配合物^[2]。这种杂多阴离子为配体的配合物具有优异的催化活性^[3]。为此, 我们合成了 $K_m[Z(H_2O)MW_{11}O_{39}] \cdot xH_2O$ 以及 $K_n[Ln(MW_{11}O_{39})_2] \cdot yH_2O$ (M = Cr, Mn, Fe, Co, Cu) 杂多配合物。为简便起见, 将它们分别记为 ZMW_{11} 和 $Ln(MW_{11})_2$ 。本文对其热稳定性进行了系统研究。

实 验

一. 样品制备: ZMW_{11} 和 $Ln(MW_{11})_2$ (M = Cr, Mn, Fe, Co, Cu) 参照吴庆银的方法合成^[4]。通过化学分析、离子交换、电导滴定、X-射线粉末衍射、IR、UV、XPS 对合成产物进行了鉴定。

二. 仪器和测试方法: TG-DTA 在匈牙利产 Q-Derivatograph 热分析仪上进行, $\alpha-Al_2O_3$ 作基准物, 升温速度为 $10^\circ C / min$, TG 灵敏度为 $500\mu V$, DTA 灵敏度为 $1mV$; XPS 在英国 VG 公司产 ESCALAB-MARK-II 型 XPS 仪上进行, 以 $MgK\alpha$ X-射线作激发源 ($E = 1253.6eV$), Cl_{1s} 线作标准, 结合能为 $284.6eV$; IR 在美国 MATTSON 公司产 ALPHA CENTAURI 红外光谱仪上进行。

结 果 与 讨 论

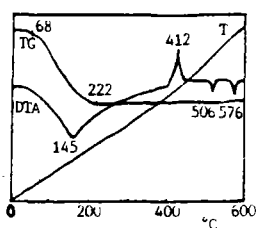
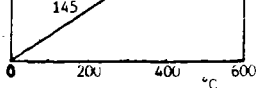
热稳定性是杂多酸型催化剂的一个重要表征, 通常以热分析曲线中 DTA 曲线上的放热峰温作为杂多配合物热稳定性的判据^[5]。

表1列出了样品在DTA曲线上的放热峰温, $\text{Sm}(\text{CuW}_{11})_2$ 和 NiCrW_{11} 的热分析谱图见图1和图2。

表1 样品在DTA曲线上的放热峰温

Table 1 Temperature of Exothermal Peak of Sample in DTA Curve

Z or Ln	Fe ³⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Al ³⁺	Ga ³⁺	La ³⁺	Ce ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺	Dy ³⁺
MW ₁₁														
CrW ₁₁	441	393	400		420		425			430	423			
MnW ₁₁			376	382		390	405			404		404	405	406
FeW ₁₁			453		470					482	485	482	486	490
CoW ₁₁			424		436				451		452	452	451	
CuW ₁₁	425	385	390	386	400	418	407	407	409	406	412	408	406	406

图1 $\text{Sm}(\text{CuW}_{11})_2$ 的热分析谱图Fig.1 Thermal analytical spectrum of $\text{Sm}(\text{CuW}_{11})_2$ 图2 NiCrW_{11} 的热分析谱图Fig.2 Thermal analytical spectrum of NiCrW_{11}

所有的 $\text{Ln}(\text{MW}_{11})_2$ 均为一步失重, 所有的 ZMW_{11} 均为两步失重, 先失结晶水, 后失结构水。

我们知道, $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ 桥键的生成和具有部分双键性质的 $\text{W}=\text{Od}$ 键的存在是杂多配合物及其衍生物形成的重要标志。一般 DTA 曲线上放热峰温值高于其分解温度值。为了确定 $\text{Sm}(\text{CuW}_{11})_2$ 的热分解温度, 我们做了其变温 IR 谱 (见图3)。

由图3可见, 在 380°C 以前, 其 IR 的 $\text{W}=\text{Od}$ 和 $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ 振动与室温下的 IR 相比无明显变化, 只是振动吸收强度减弱, 380°C 受热后的样品仍可部分地溶解, 说明在 380°C 之前 $\text{W}=\text{Od}$ 和 $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ 没完全被破坏, 但已开始分解, 350°C 时受热样品开始出现少量不溶物, 400°C 时受热样品的 IR 谱与室温的 IR 谱有明显的差别, 受热后样品不溶于水, 说明 $\text{Sm}(\text{CuW}_{11})_2$ 已分解, 其 412°C 的放热峰是配合物分解产物结晶化产生的。故 $\text{Sm}(\text{CuW}_{11})_2$ 的热分解温度为 $350^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 。

由表1数据可以得到下列规律:

(1)同一系列的希土三元杂多钨酸盐的热稳定性相近。由于 $\text{Ln}(\text{MW}_{11})_2$ 的热稳定性取决于希土离子与配位氧原子间的键能, 我们可通过测定 Ln^{3+} 的内层电子结合能的变化来考察其键强的变化。研究结果表明: 与 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ 相比, $\text{Ln}(\text{MW}_{11})_2$ 中 Ln 的内层电子结合能降低, 意味着其核附近的电子密度增大, 配键强度增大。这些数据表明, 配体相同 Ln^{3+} 不同时, Ln^{3+} 与 O 原子间 $\text{Ln}-\text{O}$ 键能大小有区别, 但变化不大。

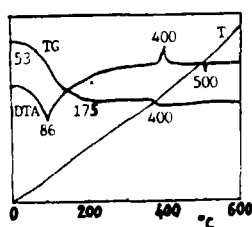
图3 $\text{Sm}(\text{CuW}_{11})_2$ 的变温 IR 谱Fig.3 IR Spectra of $\text{Sm}(\text{CuW}_{11})_2$ after treatment at different temperatures
a. 14°C ; b. 200°C ; c. 300°C ; d. 350°C ; e. 380°C ; f. 400°C ; g. 420°C

表 2 XPS 中 $\text{Ln}3d_{5/2}$ 的能量(eV)Table 2 Energy of $\text{Ln}3d_{5/2}$ in XPS

E Ln MW ₁₁					
	La	Nd	Sm	Gd	Dy
CrW ₁₁		982.2	1083.1		153.6
MnW ₁₁		982.7		143.9	
CuW ₁₁	836.3		1082.9		153.9
$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	836.5	983.8	1084.8	144.1	158.8

(2)同一系列的 ZMW_{11} 的热稳定性随 Z 不同而异, 且 ZMW_{11} 的热稳定性随 Z 电荷增加而递增。

(3) $\text{Ln}(\text{MW}_{11})_2$ 的热稳定性顺序为: $\text{Ln}(\text{FeW}_{11})_2 > \text{Ln}(\text{CoW}_{11})_2 > \text{Ln}(\text{CrW}_{11})_2 > \text{Ln}(\text{CuW}_{11})_2 \sim \text{Ln}(\text{MnW}_{11})_2$ 。 ZMW_{11} 的热稳定性顺序为: $\text{ZFeW}_{11} > \text{ZCoW}_{11} > \text{ZCrW}_{11} > \text{ZCuW}_{11} \sim \text{ZMnW}_{11}$ 。表明影响 ZMW_{11} 和 $\text{Ln}(\text{MW}_{11})_2$ 热稳定性的主要因素是配体 MW_{11} 的热稳定性, 其热稳定性顺序与相应的 Keggin 结构的 $\text{MW}_{12}\text{O}_{40}$ 的顺序相同, 且均高于相应的 $\text{MW}_{12}\text{O}_{40}$ 的热稳定性^[6]。

值得指出的是, 杂多配合物的热稳定性与其阴离子在溶液中的稳定性不同, 在较低 pH 的溶液中 $\text{MW}_{12}\text{O}_{40}$ 较 $\text{Ln}(\text{MW}_{11})_2$ 稳定, 而在较高温度的空气中, 其稳定性顺序恰好相反。

参 考 文 献

- [1] Сергеев В.С., и др., *Ж. Неорг. Хим.*, **30**, 2282(1985).
- [2] Tourne C.M. et al., *Acta Crystallogr.*, **B36**, 2012(1980).
- [3] Газаров Р.А., и др., *Докл. АН СССР*, **255**, 373(1980); 吴志芸等, 高等学校化学学报, **9**, 834(1988).
- [4] 吴庆银, 东北师范大学硕士论文, (1988); 科学通报, **9**, 669(1990).
- [5] 曲淑华等, 科学通报, **16**, 1228(1985).
- [6] 刘景福等, 第三届溶液化学、热力学、热分析论文报告会摘要集, E-19(1986).

STUDIES ON THERMAL STABILITY OF COMPLEXES WITH 11-TUNGSTOMETALATES HETEROPOLYANION AS LIGANDS

Wu Qingyin

(Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110021)

Wang Enbo Liu Jingfu

(Northeast Normal University, Changchun 130024)

The thermal stability of complexes with 11-tungstometalates heteropolyanion as ligands in air was studied by TG-DTA as well as XPS, IR and solubility of different temperatures. It was found that thermal stability of the synthesized heteropolycomplexes was in connection with heteropolycomplexes' corresponding Keggin units.

Keywords: 11-tungstometalate heteropolycomplex thermal stability