

希土元素钼钨硅多元杂多配合物的合成、结构和性质研究

周百斌 单永奎* 刘宗绪 张锡龙

(哈尔滨师范大学化学系, 哈尔滨 150080)

本文报道了标题系列配合物 $K_{10}H_3[Ln(SiMo_{11-n}W_nO_{39})_2] \cdot mH_2O$ ($n=2, 4$; $Ln=La^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Dy^{3+}, Yb^{3+}$) 的合成、热解性质、氧化还原性以及某些波谱特性。测定了 $K_{10}H_3[La(SiMo_9W_2O_{39})_2] \cdot 27H_2O$ 的单晶结构: $a=17.224(6)\text{\AA}$, $b=26.952(11)\text{\AA}$, $c=21.158(7)\text{\AA}$, $\beta=103.76(3)^\circ$, $Z=4$, $V=9540.17(6)\text{\AA}^3$, $F(000)=8663$, 此晶体属于单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群。

关键词: 杂多配合物 合成 希土元素 钼 钨

引言

Peacock 和 Weakley^[1] 合成出希土杂多配合物后, 在配位化合物中出现了无机高分子配体。近年来, 国内外的研究十分活跃, 特别是吴志芸^[2] 等有关希土杂多配合物催化性能的研究, 表明这类配合物具有广阔的应用前景。但是, 所报道的多数希土杂多配合物中, 配体只含有两种元素^[3,4], 多于两种的除铈的几种在最近见诸报道外^[5], 其他尚未见报道。本文合成了以不饱和杂多酸根 $SiMo_{11-n}W_nO_{39}^{8-}$ 为配体的希土多元杂多配合物 $K_{10}H_3[Ln(SiMo_{11-n}W_nO_{39})_2] \cdot mH_2O$ ($n=2, 4$; $Ln=La^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Dy^{3+}, Yb^{3+}$), 并首次测得了 $K_{10}H_3[La(SiMo_9W_2O_{39})_2] \cdot 27H_2O$ 的单晶结构, 详细研究了它们的热解性质和氧化还原性质, 还讨论了它们的某些波谱特性。

实验部分

一. 合成

用酸化乙醚萃取法合成出 $H_4[SiMo_{12-n}W_nO_{40}] \cdot (20\sim 25) \cdot H_2O$ ($n=2, 4$)^[6] 晶体。称取其晶体 15g 溶于 100ml 蒸馏水中, 加入稍多于理论计算量的 $Ln(NO_3)_3$ (若为氧化物, 加硝酸转化之), 恒温水浴加热至 65°C , 用 KAc、冰醋酸水溶液 ($KAc:HAc:H_2O=15:1:15$) 调 $pH=5.0\sim 5.6$, 趁热过滤, 滤液置冰箱 $0\sim 3^\circ\text{C}$ 放置 2h 左右, 出现油状物, 再经过 12h 左右, 转变成八面体晶体, 重结晶 3 次, 得纯净的晶体。

二. 组成分析

Ln^{3+} : 用草酸盐重量法; Mo : 用 H_2S 重量法; W : 用辛可宁-单宁酸重量法; Si : 氟硅酸钾容量法; K^+ : 四苯硼酸钠重量法; H_2O : 热重曲线确定。分析结果列于表 1。

本文于1991年1月9日收到。

国家自然科学基金和北京中关村地区联合分析测试中心基金资助课题。

* 通讯联系人

三. 实验仪器

美国 P-E 公司产 PHI-5100 型 X-射线光电能谱仪, 灵敏度 40k, 分辨率 0.8eV ($\text{Ag}3d_{5/2}$), 双阳极 (Al/Mg), 靶功率 390W, 以污染碳校正, 其 $\text{Cl}1s$ 结合能为 285.5eV; 北京产 LCT-1 型差热-热重分析仪; 日本岛津产 12COD/max- γ_B 自动 X-射线衍射仪, Cu 靶 $K\alpha\lambda = 1.5418\text{\AA}$; 美国 P-E 公司产 1730-付里叶变换红外分光光度仪, 以 KBr (SP 级) 制片; 日本岛津产 265 型紫外-可见自动记录分光仪; 美国 Nicolet 公司产 R3M/E 型四圆衍射仪, $\text{Mo}K\alpha\lambda = 0.71069\text{\AA}$.

表 1 $\text{K}_{10}\text{H}_3[\text{Ln}(\text{SiMo}_{11-n}\text{W}_n\text{O}_{39})_2] \cdot m\text{H}_2\text{O} (n=2,4)$ 的组成分析Table 1 Elemental Analysis of $\text{K}_{10}\text{H}_3[\text{Ln}(\text{SiMo}_{11-n}\text{W}_n\text{O}_{39})_2] \cdot m\text{H}_2\text{O} (n=2,4)$

content complex * ₁	element		K		Ln		Si		Mo		W		H ₂ O	
La(SiMo ₉ W ₂) ₂ • 27H ₂ O	(8.17) ^{x2}	8.11	(2.90)	2.95	(1.17)	1.16	(36.09)	35.91	(15.37)	15.33	(10.16)	9.72		
Ce(SiMo ₉ W ₂) ₂ • 27H ₂ O	(8.17)	8.22	(2.93)	2.92	(1.17)	1.18	(36.08)	36.33	(15.37)	15.44	(10.15)	10.34		
Pr(SiMo ₉ W ₂) ₂ • 25H ₂ O	(8.23)	8.24	(2.97)	(2.97)	(1.18)	1.19	(36.34)	36.41	(15.48)	15.51	(9.47)	9.75		
Nd(SiMo ₉ W ₂) ₂ • 29H ₂ O	(8.10)	8.09	(2.99)	3.01	(1.16)	1.16	(35.78)	35.67	(15.24)	15.12	(10.81)	10.75		
Sm(SiMo ₉ W ₂) ₂ • 26H ₂ O	(8.18)	8.16	(3.15)	3.20	(1.18)	1.17	(36.13)	35.99	(15.39)	15.37	(9.79)	9.98		
Eu(SiMo ₉ W ₂) ₂ • 28H ₂ O	(8.12)	8.07	(3.16)	3.07	(1.17)	1.15	(35.85)	35.60	(15.27)	15.13	(10.46)	10.73		
Gd(SiMo ₉ W ₂) ₂ • 27H ₂ O	(8.14)	8.16	(3.27)	3.32	(1.17)	1.19	(35.95)	36.09	(15.31)	15.41	(10.12)	10.42		
Dy(SiMo ₉ W ₂) ₂ • 29H ₂ O	(8.07)	8.05	(3.35)	3.40	(1.16)	1.15	(35.64)	35.46	(15.18)	15.07	(10.77)	10.97		
Yb(SiMo ₉ W ₂) ₂ • 28H ₂ O	(8.08)	8.02	(3.58)	3.51	(1.16)	1.14	(35.70)	35.41	(15.21)	15.12	(10.42)	10.65		
La(SiMo ₉ W ₄) ₂ • 29H ₂ O	(7.56)	7.53	(2.69)	2.70	(1.09)	1.08	(25.95)	25.83	(28.44)	28.36	(10.09)	10.36		
Ce(SiMo ₉ W ₄) ₂ • 27H ₂ O	(7.59)	8.03	(2.72)	2.65	(1.09)	1.05	(26.14)	26.25	(28.64)	28.56	(9.46)	10.12		
Pr(SiMo ₉ W ₄) ₂ • 30H ₂ O	(7.53)	7.50	(2.71)	2.76	(1.08)	1.10	(25.86)	25.81	(28.33)	28.20	(10.40)	10.95		
Nd(SiMo ₉ W ₄) ₂ • 29H ₂ O	(7.53)	7.45	(2.78)	2.69	(1.08)	1.09	(25.94)	26.01	(28.42)	28.39	(10.08)	10.32		
Sm(SiMo ₉ W ₄) ₂ • 27H ₂ O	(7.60)	7.58	(2.92)	2.89	(1.09)	1.06	(26.09)	26.00	(28.58)	28.47	(9.44)	9.72		
Eu(SiMo ₉ W ₄) ₂ • 28H ₂ O	(7.57)	7.52	(2.94)	3.01	(1.09)	1.12	(26.00)	25.89	(28.47)	28.53	(9.75)	10.01		
Gd(SiMo ₉ W ₄) ₂ • 26H ₂ O	(7.61)	7.59	(3.06)	3.07	(1.09)	1.09	(26.14)	25.98	(28.63)	28.57	(9.11)	9.52		
Dy(SiMo ₉ W ₄) ₂ • 29H ₂ O	(7.52)	7.51	(3.13)	3.01	(1.08)	1.10	(25.85)	25.93	(28.31)	28.40	(10.04)	10.36		
Yb(SiMo ₉ W ₄) ₂ • 30H ₂ O	(7.48)	7.53	(3.31)	3.12	(1.07)	1.08	(25.71)	25.69	(28.16)	28.26	(10.34)	10.01		

*₁ $\text{Ln}(\text{SiMo}_9\text{W}_2)_2 = \text{K}_{10}\text{H}_3[\text{Ln}(\text{SiMo}_9\text{W}_2\text{O}_{39})_2]$ $\text{Ln}(\text{SiMo}_7\text{W}_4)_2 = \text{K}_{10}\text{H}_3[\text{Ln}(\text{SiMo}_7\text{W}_4\text{O}_{39})_2]$ (all is the same)

x₂ values in parenthesis are theory values.

结 果 与 讨 论

一. 合成

文献中有关混配(含有两种配位原子的)不饱和杂多配合物是否存在未见报道, 这可能是由于它们不稳定的缘故, 经我们的实验发现, 当多元饱和杂多配合物碱解时, 存在着不饱和的物种, 只是难以分离出来, 我们采取同时加入饱和钼钨硅杂多酸和希土硝酸盐, 再用 KAc 、冰 HAc 水溶液调 pH 值的方法, 使其 $\text{SiMo}_{11-n}\text{W}_n\text{O}_{39}^{8-}$ 生成后即与 Ln^{3+} 作用, 转化成较为稳定的希土元素钼钨硅杂多配合物, 避免配体继续降解, 成功地合成出标题系列配合物。

二. $\text{K}_{10}\text{H}_3[\text{La}(\text{SiMo}_9\text{W}_2\text{O}_{39})_2] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构

配合物晶体在空气中易失水风化, 对 X-射线衍射能力减弱, 因而我们在

Nicolet R3M/E 型四圆衍射仪上, 用干燥低温 (-90°C) 氮气保护晶体, 于 $3^{\circ} < 2\theta < 46^{\circ}$ 范围内收集了 11066 个衍射数据, 其中 $I > 3\sigma(I)$ 的反射有 6182 个, 晶体属单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群, 其晶胞参数为 $a = 17.224(6)\text{\AA}$, $b = 26.952(11)\text{\AA}$, $c = 21.158(7)\text{\AA}$, $\beta = 103.76(3)^{\circ}$, $Z = 4$, $V = 9540.17(6)\text{\AA}^3$, $F(000) = 8663$. 此晶体与 $\text{K}_{10}\text{H}_3[\text{Pr}(\text{SiMo}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ⁽⁷⁾ 同构, 只是 4 个钨原子等几率分布在 22 个位置上. 同系列配合物的 X-射线粉末衍射图相似, 说明为单一相同晶形, 粉末图上 $5 \sim 10^{\circ}$, $16 \sim 22^{\circ}$, $25 \sim 35^{\circ}$ 区间有明显特征峰, 这也表明希土杂多配合物仍保持 Keggin 结构基本骨架.

三. 红外光谱

室温同一仪器上, 测定其红外光谱, 部分 IR 光谱见图 1, 谱带归属为 $\text{Ln}(\text{SiMo}_{11-n}\text{W}_n)_2$, $\nu_s\text{W}-\text{O}_d(984 \sim 1002\text{cm}^{-1})$, $\nu_{as}\text{M}-\text{O}_d(929 \sim 959\text{cm}^{-1})$, $\nu_{as}\text{Si}-\text{O}_a(882 \sim 911)$, $\nu_{as}\text{M}-\text{O}_c-\text{M}(816 \sim 826, 765 \sim 769, 717 \sim 730\text{cm}^{-1})$, $\nu_s\text{Si}-\text{O}_a(476 \sim 542\text{cm}^{-1})$.

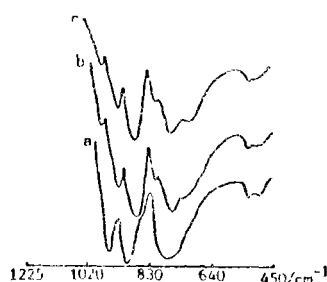


图1 IR 光谱图 a. $\text{H}_4[\text{SiMo}_{10}\text{W}_2]$ b. $\text{La}(\text{SiMo}_9\text{W}_3)_2$ c. $\text{La}(\text{SiMo}_7\text{W}_4)_2$

Fig.1 IR spectra a. $\text{H}_4[\text{SiMo}_{10}\text{W}_2]$ b. $\text{La}(\text{SiMo}_9\text{W}_3)_2$ c. $\text{La}(\text{SiMo}_7\text{W}_4)_2$

从图 1 可见, 同系列不同希土杂多配合物的 IR 光谱极为相似, 不同系列略有差别. 虽然都保持 Keggin 结构所具有的特征吸收谱带, 但还有如下特征: (1) 所有谱带频率降低, 配合物的 $\nu_{as}\text{M}-\text{O}_d$ 与 Keggin 结构的相比, 要小 20cm^{-1} 左右, $\nu_{as}\text{M}-\text{O}-\text{M}$ 小约 10cm^{-1} , 这是由于希土配位后, 配体骨架松散, 键的力常数变小, 致使振动频率降低.

(2) 在同一系列中, 随着希土元素的原子序数的增大, $\nu_s\text{W}-\text{O}_d$ 谱带频率略有增高的趋势; 如 $\text{Ln}(\text{SiMo}_9\text{W}_3)_2$ 配合物从 984cm^{-1} 增加到 995cm^{-1} , 这可能是由于 Ln^{3+} 离子半径逐渐减小, 致使两个 $\text{SiMo}_{11-n}\text{W}_n\text{O}_{39}^{8-}$ 之间的距离缩短, 从而配体间的排斥力增加, 使 $\nu_s\text{W}-\text{O}_d$ 的谱带向高频方向移动. (3) $\nu_{as}\text{M}-\text{O}_b-\text{M}$ 谱带消失, 而 $\nu_{as}\text{M}-\text{O}_c-\text{M}$ 则发生劈裂, 这是由于 $\text{M}-\text{O}_c-\text{M}$ 键的力常数 ($f=3.91$) 比 $\text{M}-\text{O}_b-\text{M}$ ($f=4.0$) ⁽⁸⁾ 低, 即在具有 Keggin 结构的希土杂多配合物中, $\text{M}-\text{O}_c-\text{M}$ 键不如 $\text{M}-\text{O}_b-\text{M}$ 牢固, 相同力作用下, $\text{M}-\text{O}_c-\text{M}$ 桥容易发生畸变, 而 $\text{M}-\text{O}_b-\text{M}$ 桥就相对要稳定些, 因此, 所对应的 IR 光谱的 $\nu_{as}\text{M}-\text{O}_b-\text{M}$ 基本不变, 以致被变宽的 $\nu_{as}\text{Si}-\text{O}_a$ 谱带所掩盖, 而 $\nu_{as}\text{M}-\text{O}_c-\text{M}$ 则发生位移和分裂. (4) 在配合物的 IR 光谱中, 990cm^{-1} 左右能观察到一条较强的谱带, 在相应的 Keggin 结构配合物中观察不到, 这是由于具有 Td 对称性的 Keggin 结构钨钼硅酸根离子转变成相应的希土元素杂多配合物后, 对称性降低至 C_s , 使其在 Keggin 结构中 Raman 活性的 $\nu_s\text{W}-\text{O}_d$ 谱带变成 IR 活性所致.

四. 电子光谱

在 pH=4.5 左右的醋酸溶液中, 于 190~900nm 波长范围内测定了配合物电子光谱: 在 190~400nm 范围内, 两个系列杂多配合物都有两个特征谱带: $\text{Ln}(\text{SiMo}_9\text{W}_2)_2$ 在 202nm 和 290nm 左右, $\text{Ln}(\text{SiMo}_7\text{W}_4)_2$ 在 200nm 和 285nm 左右, 其峰位不随 Ln 变化。同系列配合物的吸收谱带位置基本相同, 说明分子中电子结构大体相似, 不同系列差别不大, 都可归属为 $\text{O}_d \rightarrow \text{M}$ 和 $\text{O}_b, \text{e} \rightarrow \text{M}$ 的电荷迁移; 在 400~900nm 范围内, Pr^{3+} 有 4 条谱带 (450、473、490、591nm 左右), Nd^{3+} 有 11 条谱带 (506、515、525、585、678、687、739、746、804、810、876nm 左右), Sm^{3+} 有 3 条 (465、473、481nm 左右), Dy^{3+} 有 2 条 (758、812nm 左右) 特征峰谱带存在, 其余三价离子均无特征谱带, 与水合 Re^{3+} (希土) 相比⁽⁹⁾, 所有谱带都有不同程度的红移, 尤其超灵敏跃迁更为明显, 如 $\text{Nd}^{3+} {}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{G}_{7/2}$ 的超灵敏跃迁为 585.2nm (水合 Nd^{3+} 为 576nm), $\text{Pr}^{3+} {}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_2$ 为 451.0nm (水合 Pr^{3+} 为 444nm), 表明由于配合物的生成, 使 4f 轨道扩展, 4f 电子间排斥力减弱, 多重光谱项间距离缩短, 因而导致谱带红移, 说明希土元素的 f 轨道参与了成键⁽¹⁰⁾。

五. X 射线光电子能谱(XPS)

$\text{K}_4\text{SiMo}_{10}\text{W}_2\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4\text{SiMo}_8\text{W}_4\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln}(\text{SiMo}_9\text{W}_2)_2$ 和 $\text{Pr}(\text{SiMo}_7\text{W}_4)_2$ 中的 Ln、Si、Mo、W 和 O 原子的 XPS 内层电子结合能数据列于表 2。

表 2 配合物的 XPS 光谱(单位 eV)

Table 2 XPS Spectra of the Complexes (Unit eV)

complex	Si	W $4f_{7/2}$	Mo $3d_{5/2}$	O $1s$	Ln $3d_{5/2}$	Ln $4d_{5/2}$
$\text{KSiMo}_{10}\text{W}_2$	102.85	36.85	234.00	531.80		
$\text{La}(\text{SiMo}_9\text{W}_2)_2$	102.80	36.15	233.40	531.28	836.10	
$\text{Pr}(\text{SiMo}_9\text{W}_2)_2$	102.35	36.05	233.35	531.25	934.75	
$\text{Dy}(\text{SiMo}_9\text{W}_2)_2$	102.35	36.20	233.25	531.20		153.55
KSiMo_8W_4	102.45	36.20	233.55	531.60		
$\text{Pr}(\text{SiMo}_7\text{W}_4)_2$	102.30	35.90	233.20	531.20	934.45	

表中可以看出 $\text{Ln}(\text{SiMo}_9\text{W}_2)_2$ 的 W $4f_7$ 、Mo $3d_5$ 、O $1s$ 的内层电子结合能均较 $\text{K}_4\text{SiMo}_{10}\text{W}_2\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 相应值低约 0.6eV, 但 Si $2p_3$ 在两种化合物中变化较小, 表明 $\text{K}_4\text{SiMo}_{10}\text{W}_2\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 形成 $\text{Ln}(\text{SiMo}_9\text{W}_2)_2$ 后阴离子所增加的负电荷, 大都分布在杂多酸根配体的表面原子上, 处于阴离子中心位置上的 Si 则受其影响不大; 随着配合物中 W 的含量增加, 其降低值减小, 如在 $\text{K}_4\text{SiMo}_8\text{W}_4\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Pr}(\text{SiMo}_7\text{W}_4)_2$ 中 Mo、W 为 0.3eV, O 为 0.4eV, 这意味着 W 的含量能改变这种变化, 但不甚明显。当希土离子不同时, 配合物中其他原子内层电子结合能几乎不变, 说明希土离子对杂多配体的电子结合能的影响是相同的。

配合物中 Ln $3d_{5/2}$ 或 $4d_{5/2}$ 的内层电子结合能较希土元素氧化物的高, 如 Sm_2O_3 为 1083eV, Gd_2O_3 为 1186eV, 配合物分别为 1084.4eV 和 1188.4eV, 其值增大说明希土元素核周围电子密度减少, 希土元素的部分负电荷迁移至杂多配体中, 结合配合物中希土离子电子光谱红移的结果, 可进一步证明 f 轨道参与了成键, 杂多酸根配体与希土离子有较强的配位键。

六. 热解性质

我们利用差热-热重, 变温 IR 和 X-射线粉末衍射, 考察了这些配合物的热解性质。

$\text{La}(\text{SiMo}_9\text{W}_2)_2$ 的热分析曲线如图 2。

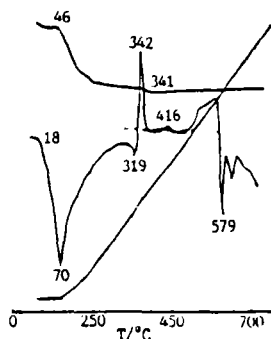


图 2 $\text{La}(\text{SiMo}_9\text{W}_2)_2$ 的差热-热重曲线
Fig.2 Thermo-analysis curves of $\text{La}(\text{SiMo}_9\text{W}_2)_2$

研究表明,同系列配合物的热分解性质十分相似。从 TG 曲线上可看出,大约在 40°C 左右开始失重,至 340°C 左右恒重,从其分子组成可知,失去的均为 H_2O 分子。从不同温度下的 IR 光谱可以看出: 200°C 以前的 IR 光谱与室温时相同,而 250°C 的 IR 光谱则明显地不同,其中 989 、 810 、 760cm^{-1} 左右的谱带消失,说明配合物发生了分解,从而可推断配合物的分解温度可定为 $200\sim 250^\circ\text{C}$ 之间。在这个区间衍射图上衍射峰明显减少,说明随着失水,晶体转变成无定形粉末。 340°C 左右出现很锐、且强的放热峰,在粉末衍射图上 350°C 时表现出明显的、强的衍射线,说明此放热峰是分解产物重结晶化所引起的。在烧样时发现 600°C 左右样品出现熔融现象,从而差热图上 580°C 左右的吸热峰认为是样品熔融所引起的。

七、氧化还原性

我们用循环伏安法和极谱法研究了配合物的氧化还原性质。由于钨能被汞还原,为此我们采用 Pt 圆盘电极为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,钨丝为对极的三电极系统,在 pH 为 4 左右的硫酸钠溶液中做了循环伏安实验 (CV)。 $\text{K}_{10}\text{H}_3[\text{Pr}(\text{SiMo}_9\text{W}_2\text{O}_{39})_2]$ 的 CV 如图 3。

从 CV 图可见,均有两个阴极波 (0.10 , 0.271V) 和两个阳极波 (0.18 , 0.335V),其 ΔE_p 分别为 80 和 64mV ,由 CV 可逆判据^[11],可以推断 $[\text{Ln}(\text{SiMo}_{11-n}\text{W}_n)_2]$ 阴离子所经历的两步还原均为单电子不可逆还原过程,并均为钨原子的还原。

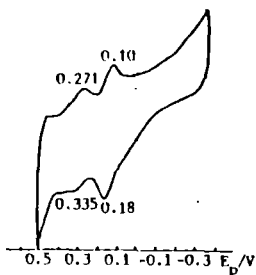


图 3 $\text{Pr}(\text{SiMo}_9\text{W}_2)_2$ 的 CV 图
Fig.3 CV curve of the $\text{Pr}(\text{SiMo}_9\text{W}_2)_2$,
scanning speed 100mV/s

由杂多阴离子的极谱数据可知,随杂多阴离子中钨原子数增加,其半波电位逐渐增加,氧化性增强,并由杂多酸的 3 步还原变为 2 步还原,对 $\text{Pr}(\text{SiMo}_9\text{W}_2)_2$ 的极谱波 (0.053 , -0.133V) 作对数分析得到一条直线,由其斜率求得 n 为 1,因此,进一步确定该化合物的还原反应是一步单电子不可逆还原,同样处理其他样品,均得出相同的结论。

参 考 文 献

- [1] Peacock, E.D., Winkley, J.J.R., *J. Chem. Soc.(A)*, 1836(1971).
- [2] 吴志芳, 赵仲清, 李 凯, 张 强, 高等学校化学学报, 6(5), 459(1985).
- [3] 牟永奎, 刘宗绪, 王恩波, 哈师大自然科学学报, 1, 111(1986).
- [4] 刘新福, 陈 新, 王恩波等, 化学学报, 46, 1158(1988).
- [5] 牟永奎, 刘宗绪, 王恩波, 哈师大自然科学学报, 3(3), 35(1987).
- [6] Кокорин, А. И., и Полотебкова, И.А., *Ж. О. Х.*, 26, 3(1956).
- [7] 牟永奎, 刘宗绪, 金钟声, 王革成等, 中国科学 (B 辑), 7, 681(1990).
- [8] Казанский, Л.П., *ИЗВ. АН. СССР, Сер. Хим.*, 502(1977).
- [9] 张若桦编著, 申泮文审校, 稀土元素化学, 天津科学技术出版社, 48 页 (1987).
- [10] 苏 锵, 吕玉华, 化学学报, 42, 697(1984).
- [11] Anson, F. 著, 黄慰曾等编译, 电化学和电分析化学, 北京大学出版社, 11 页(1983).

STUDY ON SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND CHARACTER OF LANTHANIDE POLYBASIC HETEROPOLY COMPLEXES WITH SILICON-MOLYBDENUM-TUNGSTEN

Zhou Baibin Shan Yongkui Liu Zhongxu Zhang Xilong

(Harbin Normal University Harbin 150080)

A series of polybasic lanthanide heteropoly complexes $K_{10}H_3[Ln(SiMo_{11-n}W_nO_{39})_2] \cdot mH_2O$ (where $n=2,4$; $Ln=La^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Dy^{3+}, Yb^{3+}$) were prepared. Their molecular formula were decided by elemental analysis and thermogravimetric analysis. Crystal structure and molecular structure of $K_{10}H_3[La(SiMo_9W_2O_{39})_2] \cdot 29H_2O$ are determined using X-Ray single crystal analysis, space group $P2_1/n$, $a=17.224(6)\text{\AA}$, $b=26.952(11)\text{\AA}$, $c=21.158(7)\text{\AA}$, $\beta=103.76(3)^\circ$, $Z=4$, $V=9540.17(6)\text{\AA}^3$, $F(000)=8663$. Thermal decomposition are investigated by means of IR spectra, X-Ray powder diffraction and differential thermal-thermogravimetric analysis. The results of acid-base titration show the complexes are stable in the range $pH=2.5-6.1$, in the meantime, oxidation-reduction, IR spectra, UV spectra, XPS spectra and X-Ray powder diffraction character of these complexes were also discussed.

Keywords: heteropoly complex synthesis lanthanide molybdenum tungsten