

胍盐化合物 $[C(NH_2)_3]_{6.3}K[Nb_{1.3}W_{10.7}O_{40}H_2] \cdot H_2O$ 的合成及性质

赵由才* 谢高阳 顾翼东

(复旦大学化学系, 上海 200433)

通过粉状白钨酸和可溶性铌酸钾水溶液的反应, 合成了十二聚系列的钨铌杂多阴离子胍盐化合物 $[C(NH_2)_3]_{6.3}K[Nb_{1.3}W_{10.7}O_{40}H_2] \cdot H_2O$, 研究了其水溶液的酸碱稳定性. 根据红外、拉曼和紫外光谱、化学性质, 认为该化合物可能具有十二聚偏钨酸根阴离子的结构骨架.

关键词: 钨 铌 钨铌酸盐 胍盐

迄今为止, 对于钨铌杂多阴离子, 仅报道过 $[Nb_nW_{6-n}O_{49}]^{(21n)^-}$ ($n=1-4$)的六聚系列化合物^[1-4]. 然而, 钨、钼和钒的杂多阴离子种类却十分繁多. 根据钨、钼、钒、铌和钽这五个元素在形成杂多阴离子化学性质上的相似性, 可以认为, 有可能存在着除了六聚系列以外的其他铌杂多阴离子. 本文通过粉状白钨酸和可溶性铌酸钾水溶液的反应, 在硝酸胍的存在下, 合成了十二聚系列的标题化合物.

实验与试剂

实验所使用的为分析纯试剂和二次蒸馏水. 碳、氢和氮元素分析用 PE240C 元素分析仪. 红外和固体拉曼光谱用 Nicolet 5DX 红外仪和 Spex 1403 拉曼谱仪. 紫外和比色分析用上海 730 分光光度计. 铌、钨和钾分析用 Atom Scan 2000 ICP 分析仪, 钨含量同时用 $SnCl_2-KCNS$ 比色法(在本文情况下铌无干扰)进行对比分析, ICP 法和比色法两者相差不大于 1%.

铌酸钾制备^[5]: 以 Nb_2O_5 / K_2CO_3 (重量比)为 1:2 于 950℃ 下熔融至透明后水解, 于冰箱中(4℃)放置, 即可析出无色的大块铌酸钾晶体, 过滤, 晶体用 95% 乙醇洗涤三次, 空气晾干后保存. 所得晶体已有足够高的纯度, 经分析组成为 $K_8Nb_6O_{19} \cdot xH_2O$ ($x=13-18$, x 值与晶体放置时间和保存方式有关). 铌酸钾溶于水, 配成含元素铌为 $0.6 mol Nb / dm^3$ 的溶液. 因晶体中含水量不定, 铌浓度需用重量法标定.

粉状白钨酸制备及钨铌杂多阴离子胍盐的合成: 100ml、 $0.55 mol / dm^3$ Na_2WO_4 溶液在强烈搅拌下滴加于 200ml、 $0.9 mol / dm^3$ 的稀 HNO_3 溶液中, 过滤, 沉淀用 $5 \times 30 ml$ 水洗涤, 尽量抽干后加入 250ml 水, 强烈搅拌下滴加入 $0.6 mol / dm^3$ 的铌酸钾溶液, pH 值从原来的 2.0~2.2 开始升高, 至 5.1~5.3 时白钨酸完全溶解, 得澄清溶液. 加热, 过滤以除去少量絮状物, 滤液蒸发浓缩至 100ml 时, 滴加 $1 mol / dm^3$ 的硝酸胍溶液至不再产生沉淀为止. 过滤,

本文于1991年5月28日收到.

* 通讯联系人.

用 $5 \times 20\text{ml}$ 水洗涤, 抽干后在 100°C 烘四小时, 得产品 5.7g , 产率 77% (以钨计)。化合物已有足够纯度。重结晶的方法是把所得胍盐溶于 1.2 l 水, 加热, 过滤, 滤液浓缩至出现晶膜为止, 缓慢冷却, 一天后得针状白色晶体, 产品 5.0g 。化合物组成符合 $[C(NH_2)_3]_{6.3}K[Nb_{1.3}W_{10.7}O_{40}H_2] \cdot H_2O$ 。测定: W 62.23% , Nb 3.80 , C 2.43 , N 8.50 , H 1.40 , K 1.09 ; 计算: W 62.17% , Nb 3.82 , C 2.39 , N 8.36 , H 1.32 , K 1.23 。

结果与讨论

实验结果表明, 当铌酸钾溶液浓度大于 $0.01\text{mol Nb} / \text{dm}^3$ 时, 把该溶液酸化至 $\text{pH} < 10$, 即出现明显的体积庞大的铌酸沉淀。然而, 把浓度为 $0.6\text{mol Nb} / \text{dm}^3$ 的铌酸钾溶液滴加入 pH 值为 $2.0 \sim 2.2$ 的粉状白钨酸水溶液中, 至 $\text{pH} 5.1 \sim 5.3$ 时与粉状白钨酸完全反应, 得澄清溶液, 无任何铌酸析出。若无粉状白钨酸存在, 把铌酸钾溶液滴加入 $\text{pH} 2.1$ 的稀 HNO_3 溶液中, 第一滴时就出现明显的铌酸沉淀。可以肯定, 在水溶液中, 粉状白钨酸和铌酸钾反应生成了能溶于水的杂多阴离子, 在硝酸胍存在下, 析出钨铌酸胍。胶状白钨酸和黄钨酸均不能与铌酸钾溶液反应。

化合物的红外和拉曼谱(图 1-2) 化合物的红外谱与 $[W_{12}O_{40}H_2]^{6-}$ ⁽⁶⁾ 和 $[VW_{11}O_{40}H_2]^{7-}$ ⁽⁷⁾ 非常相似, 其特征吸收峰分别为: 本文化合物: $933.2, 875.8, 777.3\text{cm}^{-1}$; $[C(NH_2)_3]_6W_{12}O_{40}H_2$: $930.1, 876.2, 768.0\text{cm}^{-1}$; $K_7VW_{11}O_{40}H_2 \cdot 14H_2O$: $925.0, 868.2, 765.1\text{cm}^{-1}$ 。在化合物的拉曼光谱中, 出现了 $\nu_{\text{Nb-O}}$ (872cm^{-1}) 的吸收峰 (参见 ⁽²⁾)。拉曼谱的其他吸收峰为 $526, 602, 618, 642, 952, 1012\text{cm}^{-1}$ 。

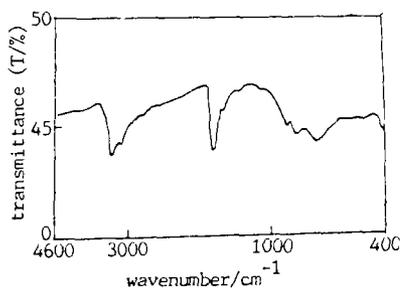


图 1 钨铌酸胍盐化合物的红外光谱

Fig.1 IR spectra of tungstoniobate complex

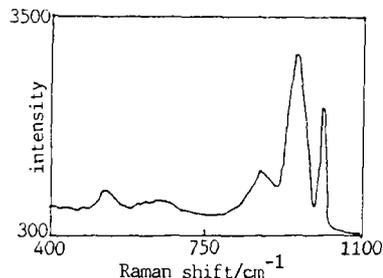


图 2 钨铌酸胍盐的固体拉曼光谱

Fig.2 Raman solid spectra of tungstoniobate complex

化合物水溶液紫外光谱(图 3) 最大吸收波长为 257nm ($\epsilon = 5.5 \times 10^4 \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), 与偏钨酸盐水溶液 (256nm) 非常一致, 并且在 257nm 处的吸收符合 Beer 定律 (图 4)。化合物水溶液当 pH 值从原来的 5.37 开始上升时, 257nm 处的吸收下降; $\text{pH} > 13$ 时 UV 谱与钨铌杂多阴离子相同计量的钨酸钠和铌酸钾混合液基本重叠 (图 5)。可以认为在碱性介质中, 杂多阴离子即开始分解; $\text{pH} > 13$ 时分解完全。实验表明, 在 257nm 处完全分解的化合物水溶液 ($\text{pH} > 13$) 的吸收也符合 Beer 定律。因此可作如下分解率与 pH 值关系计算。

设在某 pH ($\text{pH} < 13$) 时化合物在 257nm 处的吸光度为 B , 分解率为 x ($0 < x < 1$), 原始溶液 ($\text{pH} 5.37$) 的吸光度为 H , 完全分解后的吸光度为 A 。因体积和总浓度不变, 257nm 为特征吸收, 故有: $1-x = (B-Ax) / H$, 或 $x = (H-B) / (H-A)$ 。在图 5 条件下, $H = 1.01$,

$A=0.075$, 则 $x=(1.01-B)/0.935$ 。根据图 5 所给的 $\text{pH} \sim B$ 关系值, 即可计算出 $x \sim \text{pH}$ 关系值, 结果见图 6。从图中可以看出, $\text{pH} > 11$ 时化合物迅速分解, 该 pH 值也是 $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{6-}$ 阴离子稳定存在的最低值。

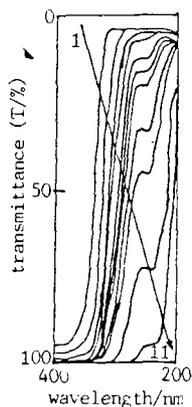


图 3 钨铌酸胍盐溶液 UV 谱

Fig.3 Relationship between UV absorption shift and concentration (mol/dm^3) of aqueous solution of the tungstoniobate complex

- 1) 1.8×10^{-5} ; 2) 7.3×10^{-5} ; 3) 3.5×10^{-5} ;
 4) 2.9×10^{-5} ; 5) 2.2×10^{-5} ; 6) 1.8×10^{-5} ;
 7) 1.5×10^{-5} ; 8) 1.1×10^{-5} ; 9) 0.73×10^{-5} ;
 10) 0.37×10^{-5} ; 11) 0.15×10^{-5} ;

然而, 在酸性介质中, 化合物水溶液的 UV 谱变化很小 (图 7)。事实上, 合成该化合物时, pH 值是从 2.0~2.3 开始上升的。可以认为, 杂多阴离子在酸性介质中是稳定的。综上所述, 本文认为, $[\text{Nb}_{1.3}\text{W}_{10.7}\text{O}_{40}\text{H}_2]^{7.3-}$ 可能具有 $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}\text{H}_2]^{6-}$ 的结构骨架, 是偏钨酸根阴离子部分 WO_6 被 NbO_6 所取代的结果。迄今为止, 尚未发现在 $\text{pH} < 5 \sim 6$ 水溶液介质中除了钨酸以外还有其他可溶性钨酸盐的存在, 本文根据所得实验结果, 排除了报道的化合物是混合物的可能性。

事实上, 有关偏钨酸根阴离子的取代物是很多的, 如 $[\text{VW}_{11}\text{O}_{40}\text{H}_2]^{7-}$, $[\text{MoW}_{11}\text{O}_{40}\text{H}_2]^{6-}$ 等⁽⁷⁾, 它们均具有 Keggin 结构骨架。这些化合物中, 多数是 V 的取代物。根据 V、Nb 和 Ta 在化学性质上的相似性, Nb 取代物的存在是合理的。 $[\text{VW}_{11}\text{O}_{40}\text{H}_2]^{7-}$ 的合成酸度是 $\text{pH} 5$, 与本文基本一致。但本文所得化合物的 W/Nb 非整数, 其整体结构可能是以 $[\text{NbW}_{11}\text{O}_{40}\text{H}_2]^{7-}$ 为单元的多聚体, 这有待于进一步研究。需要指出的是, $[\text{Nb}_{1.3}\text{W}_{10.7}\text{O}_{40}\text{H}_2]^{7.3-}$ 中的二个 H 是根据该阴离子与 $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}\text{H}_2]^{6-}$ 的相似性及元素分析结果得出的, 本文未加测定。

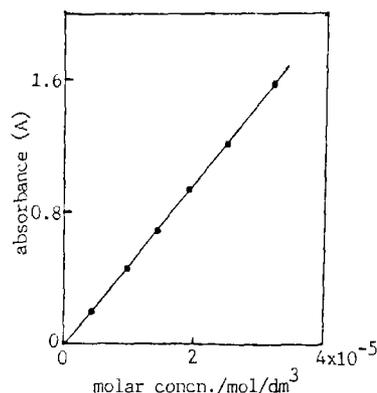


图 4 钨铌酸胍盐吸收与浓度线性关系(257nm)

Fig.4 Linear relationship between concentration (mol/dm^3) and absorbance of aqueous solution of tungstoniobate complex at 257nm

图 5 钨铌酸胍盐水溶液 pH 值与 UV 的关系(碱性介质)

Fig.5 Effect of pH value on UV absorption shift by the addition of potassium carbonate or hydroxide solution to the tungstoniobate complex with initial concentration of $3.7 \times 10^{-5} \text{ mol / dm}^3$

No.	1	2	3	4	5	6	7
pH	5.4	7.5	10.0	11.0	12.9	13.1	13.7
B	1.01	0.86	0.78	0.66	0.09	0.08	0.07

No.1) initial solution of the tungstoniobate complex(pH5.4)

No.8) mixed solution of potassium niobate ($4.81 \times 10^{-5} \text{ mol / dm}^3 \text{ Nb}$) and sodium tungstate($39.59 \times 10^{-5} \text{ mol / dm}^3 \text{ W}$)

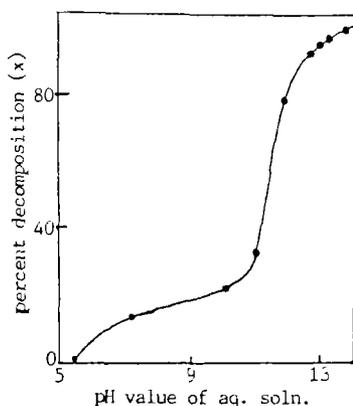
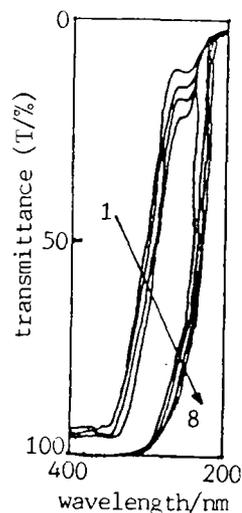


图 6 钨铌酸胍盐水溶液 pH 值与分解率的关系

Fig.6 Relationship between percent decomposition and pH value by the addition of potassium carbonate or hydroxide solution to aqueous solution of tungstoniobate complex

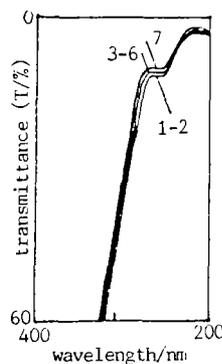


图 7 钨铌酸胍盐溶液 pH 值与 UV 的关系(酸性介质)

Fig.7 Relationship between UV absorption shift and pH value by the addition of HCl solution to aqueous solution of tungstoniobate complex with initial concentration of $3.7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

1) pH 5.4(initial pH value); 2) pH 4.8;

3) to 6) pH 3.5, 2.9, 2.4, 1.5(overlaped in the figure)

7) pH 0.9

结 论

$[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_{6.3}\text{K}[\text{Nb}_{1.3}\text{W}_{10.7}\text{O}_{40}\text{H}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 可能具有偏钨酸根阴离子的结构骨架。在酸性介质中, 阴离子是稳定的; 在碱性介质中则发生分解。

参 考 文 献

- [1] Dabbabi, M., Boyer, M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 1011(1976).
- [2] Rocchiccioli-Deltcheff, C., Thouvenot, R., Dabbabi, M., *Spectrochim. Acta*, **33A**, 143(1977).
- [3] Dabbabi, M., Boyer, M., Launay, J-P., Jeannin, Y., *J. Electroanal. Chem.*, **76**, 153(1977).
- [4] Dabbabi, M., Boyer, M., Souchay, P., *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, **278**, 1047(1974).
- [5] Balke, C.W., Smith, E.F., *J. Am. Chem. Soc.*, **30**, 1637(1908).
- [6] Flynn, C.M., *Inorg. Chem.*, **10**, 2745(1971).
- [7] Pope, M.T., *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, (1983).

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF



Zhao Youcai Xie Gaoyang Gu Yidong

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

The anion of tungstoniobate was synthesized first time successfully as $[(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{NH} \cdot \text{H}]_{6.3} \cdot \text{K}[\text{Nb}_{1.3}\text{W}_{10.7}\text{O}_{40}\text{H}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ by the reaction of soluble potassium niobate and porous white tungstic acid in aqueous solution and then the anion was precipitated as its guanidine salt with guanidine nitrate. The structure of the anion may be proposed reasonably to be similar to that of dodecameric anion of metatungstate, resulting from partial substituting of WO_6 group in metatungstate anion by NbO_6 group and leading to the formation of tungstoniobate anion according to the extreme similarity of IR and UV spectra of these two different anions. The complex is slightly soluble in water and unstable in alkaline medium while the structure of anion may be considered to keep unchanged in acidic medium according to the spectrophotometrical results.

Keywords: tungstoniobate guanidine tungsten niobate