

双(11-钨钨)镧系元素三元杂多酸钾的合成及表征

王 炜 朱秀华

(大连铁道学院应用化学系, 大连 116022)

由万胜

刘景福

(辽宁师范大学化学系, 大连 116022)

(东北师范大学化学系, 长春 130024)

本文报道了双(11-钨钨)镧系元素三元杂多酸钾的合成, 并通过 IR、UV、TG-DTA 等物理方法及化学分析、离子交换、摩尔光度实验、电导滴定实验等进行了表征。

关键词: 11-钨钨酸盐 杂多阴离子 镧系元素 合成

杂多酸(盐)尤其是混配型杂多酸(盐)具有较高的催化活性和选择性, 在催化反应中具有较强的实用性^[1], 因此对这类化合物的合成与开发具有重要意义。具有 Keggin 结构的杂多阴离子经一定程度的降解后产生具有空位的不饱和阴离子(如 $\text{XM}_{11}\text{O}_{39}$), 这类不饱和阴离子保留了 Keggin 结构的基本骨架, 并且具有较强的反应活性。它们可以作为配体与金属离子形成 $\text{ZXM}_{11}\text{O}_{39}$ 或 $\text{Ln}(\text{XM}_{11}\text{O}_{39})_2$ ($\text{X}=\text{Si}, \text{P}, \text{Ti}^{[2,3]}$ 等等, $\text{Z}=\text{过渡金属}$, $\text{Ln}=\text{稀土元素}$, $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$)等。在 $\text{Z}(\text{XM}_{11}\text{O}_{39})$ 中, Z 的配位数为 5, 位于失去的一个 M 原子的位置, 在 $\text{Ln}(\text{XM}_{11}\text{O}_{39})_2$ 中, Ln 与两个缺位的 $\text{XM}_{11}\text{O}_{39}$ 配位, 配位数是 8, 处于四方反棱柱的中心位置^[4,5]。前已报道^[6], 11-钨钨杂多阴离子可以与过渡金属形成 $\text{Kn}[\text{ZZrW}_{11}\text{O}_{39}]$ ($\text{Z}=\text{第一过渡系部分离子}$, $n=5, 6$), 作为其后继工作, 我们合成了 $\text{K}_{13}[\text{Ln}(\text{ZrW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{镧系元素部分}+3$ 价离子), 并根据其理化性质进行了表征。

实 验 部 分

IR 谱采用 P-E1730 型仪测试, UV 谱采用岛津 24C 型仪测试, TG-DTA 采用岛津 DT-30B 型热分析仪测试。所用试剂均为 AR 级。

$\text{K}_{13}[\text{Ce}(\text{ZrW}_{11}\text{O}_{39})_2]$ 的合成: 称取 18.2g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 200ml 蒸馏水中 (含 W 0.055mol), 用乙酸酸化至 pH 为 6, 在不断搅拌下加入 0.005mol ZrOCl_2 溶液, 继续酸化至 pH=5.5~5.8, 于磁力搅拌加热器上温热搅拌, 约 20 分钟后反应器内体系澄清, 分次滴加热的 0.0025mol $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 回流 1h, 冷却, 加入乙醇即有红色油状物析出, 用少量水溶解后, 加入 100ml 饱和 KCl 溶液, 充分搅拌, 冷至 0~5℃ 即得产品。温水重结晶三次提纯, 干燥后密封保存, 产品为橙红色粉末, 产率 35%。其他镧系元素化合物的合成与之类似, 产品为有色或白色粉末。

试样经碱解后做组成元素分析, W 采用 8-羟基喹啉重量法分析, Zr 采用 EDTA 容量法^[7], Ln 采用草酸盐重量法, K 采用四苯硼钠重量法分析, 结晶水用热重法分析。

结 果 与 讨 论

一. 杂多阴离子的合成与分析

杂多阴离子的合成关键是酸度、配料比、加料顺序及温度, 其中酸度是最关键的因素。虽然在 $\text{pH}=4.5-6$ 的范围内均可形成 $1:11$ 系列阴离子, 但对不同的杂原子往往最佳 pH 范围差异很大。根据正交实验我们确定 $[\text{Ln}(\text{ZrW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{13-}$ 的最佳形成 pH 为 $5.5-5.8$ 。为了保证反应过程中 pH 值不变化, 选用 HAc 酸化, 使之形成 $\text{HAc}-\text{NaAc}$ 缓冲体系。合成时先将 Na_2WO_4 酸化至 $\text{pH}=6$ 是使之生成反应活性较高的仲钨酸而更易于与杂原子 Zr 反应。 Zr^{4+} 极易水解, 在反应 pH 下以氢氧化物沉淀形式存在, 升温后沉淀逐渐溶解, 表明 Zr^{4+} 已形成 $\text{ZrW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$, 引入 Ln^{3+} , 继续回流即形成 $[\text{Ln}(\text{ZrW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{13-}$ 。

采用 $6\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaOH 使试样分解。为避免在碱解时形成氢氧化物胶体和 WO_4^{2-} 的共沉淀, 在碱解液中加入少量 NaCl 固体。经保温回流约 2h , 碱解完毕, 过滤, 用 $1\%\text{NaOH}$ 洗沉淀数次, 收集滤液 (含 WO_4^{2-}) 做 W 元素分析, 将沉淀 (含 $\text{Zr}(\text{OH})_4\cdot\text{Ln}(\text{OH})_3$) 用 HCl 溶解, 并未发现沉淀变成黄色而是全部溶解, 说明 Zr 和 Ln 的氢氧化物沉淀中未夹带 WO_4^{2-} , 否则在酸化时将生成黄色的钨酸沉淀。沉淀溶解后做 Zr 、 Ln 的分析, 分析 Zr 采用文献^[7]方法, 在 $1.2\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl 中以铬黑 T 为指示剂于沸腾条件下用 EDTA 直接滴定 Zr , 希土离子不干扰。在 pH 为 $1.5-2$ 时以草酸丙酮沉淀 Ln^{3+} 时, Zr 亦无明显干扰现象。曾以磺基水杨酸掩蔽 Zr^{4+} 做对照实验, 并未发现结果有明显差异。化学分析结果见表 1。

表 1 $\text{K}_{13}[\text{Ln}(\text{ZrW}_{11}\text{O}_{39})_2]\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的元素分析数据(%)

Table 1 Elemental Analysis of the $\text{K}_{13}[\text{Ln}(\text{ZrW}_{11}\text{O}_{39})_2]\cdot x\text{H}_2\text{O}$

complex	found(cald.)				
	K	Ln	Zr	W	H ₂ O
$\text{K}_{13}[\text{La}(\text{ZrW}_{11}\text{O}_{39})_2]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$	7.80(7.82)	2.18(2.14)	2.86(2.81)	62.20(62.40)	5.51(5.56)
$\text{K}_{13}[\text{Ce}(\text{ZrW}_{11}\text{O}_{39})_2]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$	7.83(7.82)	2.19(2.16)	2.85(2.81)	62.31(62.39)	5.48(5.55)
$\text{K}_{13}[\text{Pr}(\text{ZrW}_{11}\text{O}_{39})_2]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$	7.78(7.82)	2.21(2.17)	2.80(2.81)	62.40(62.38)	5.53(5.55)
$\text{K}_{13}[\text{Nd}(\text{ZrW}_{11}\text{O}_{39})_2]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$	7.83(7.82)	2.18(2.22)	2.85(2.81)	62.12(62.35)	5.62(5.55)
$\text{K}_{13}[\text{Sm}(\text{ZrW}_{11}\text{O}_{39})_2]\cdot 21\text{H}_2\text{O}$	7.80(7.79)	2.33(2.31)	2.82(2.80)	62.10(62.12)	5.77(5.81)
$\text{K}_{13}[\text{Eu}(\text{ZrW}_{11}\text{O}_{39})_2]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$	7.80(7.81)	2.34(2.34)	2.83(2.81)	62.35(62.28)	5.50(5.54)

二. 摩尔光度、电导滴定及离子交换实验

从所合成的杂多阴离子钾盐的元素分析结果可确定, 配合物组成为 $\text{K}_{13}[\text{Ln}(\text{ZrW}_{11}\text{O}_{39})_2]$ 。光度滴定和电导滴定实验支持了这一结果, 在 Ln^{3+} 与 $\text{ZrW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$ 的摩尔比对吸光度或电导率所做的滴定曲线中, $\text{Ln}/\text{ZrW}_{11}=0.5(1/2)$ 处出现明显的拐点, 说明配合物中 Ln 与 $\text{ZrW}_{11}\text{O}_{39}$ 的组成摩尔比为 $1:2$ 。离子交换实验确定了 Ln 原子和 Zr 原子的配位状态。经 H^+ 型交换树脂后, 化学分析未检出 K^+ 和 Ln^{3+} , 而生成了 $\text{H}_8[\text{ZrW}_{11}\text{O}_{39}]$, 将树脂用 $6\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl 淋洗后于淋洗液中检出了 Ln^{3+} , 说明经 H^+ 型树脂交换后 Ln^{3+} 被吸附而 Zr^{4+} 未被吸附。可见在杂多阴离子中 Ln 和 Zr 的配位环境不是等同的, $\text{Zr}-\text{O}$ 键强度比 $\text{Ln}-\text{O}$ 键强度大, 可以推断 Zr 是中心杂原子, 以四面体与 W 配位, Ln 是取代杂原子, 与两个 $\text{ZrW}_{11}\text{O}_{39}$ 缺位基团配位。 $[\text{Ln}(\text{ZrW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{13-}$ 的离子交换产物与 $[\text{Ln}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{13-}$ ^[3] 不同, 后者经 H^+ 交换后, $\text{TiW}_{11}\text{O}_{39}$ 解聚成 $\text{H}_4\text{TiW}_{12}\text{O}_{40}$, 而 $\text{ZrW}_{11}\text{O}_{39}$ 未发生这种情况, 说明 $\text{ZrW}_{11}\text{O}_{39}$ 的稳定

性要比 $\text{TiW}_{11}\text{O}_{39}$ 强, 这已被进一步的实验结果所证实。关于它们的稳定性将另文发表。

三. 红外光谱和紫外光谱

在 Keggin 结构中存在三个 WO_6 八面体共用边形成的 W_3O_{13} 单元, 四个 W_3O_{13} 以四面体形式包围着中心原子, 在 $\text{ZrW}_{11}\text{O}_{39}$ 中存在着四种 O 原子: 有 4 个氧原子连结着中心原子 Zr, $\text{Zr}-\text{O}_a$, 12 个桥氧 $\text{W}-\text{O}_b-\text{W}$ (不同单元之间共用的氧桥), 12 个桥氧 $\text{W}-\text{O}_c-\text{W}$ (W_3O_{13} 单元内共用边的氧桥) 和 11 个端氧 $\text{W}-\text{O}_d$, 其振动频率大小为 $\nu_{\text{W}-\text{O}_d} > \nu_{\text{W}-\text{O}_b-\text{W}} > \nu_{\text{W}-\text{O}_c-\text{W}}$ 。配合物的 IR 数据及谱峰分配列于表 2。

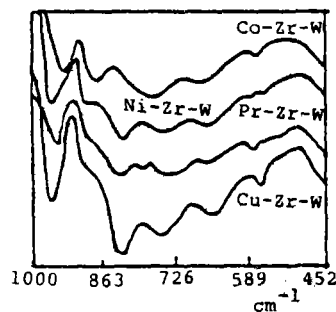
表 2 $\text{K}_{13}[\text{Ln}(\text{ZrW}_{11}\text{O}_{39})_2]$ 的 IR 数据(cm^{-1})及 UV 特征峰数据(nm)

Table 2 IR Data(cm^{-1}) and UV Data of Characteristic Peak(nm) for $\text{K}_{13}[\text{Ln}(\text{ZrW}_{11}\text{O}_{39})_2]$						
complex	$\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_d)$	$\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_b-\text{W})$	$\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_c-\text{W})$	$\nu_{\text{as}}(\text{Zr}-\text{O}_a)$	etc.	λ_{UV}
$\text{La}(\text{ZrW}_{11})_2$	945s	825s	780w 710m	651w	587w	263
$\text{Ce}(\text{ZrW}_{11})_2$	950s	823s	746m	650w	587w	263
$\text{Pr}(\text{ZrW}_{11})_2$	948s	824s	785w 721m	651w	587w	262
$\text{Nd}(\text{ZrW}_{11})_2$	951s	823s	784w 710m	650w	587w	262
$\text{Sm}(\text{ZrW}_{11})_2$	945s	825s	780w 724m	650w	586w	263
$\text{Eu}(\text{ZrW}_{11})_2$	950s	825s	781w 710m	651w	586w	262

从表 2 中可见它们具有相似的红外性质, 各振动峰随 Ln 原子不同并未表现出明显的差别, 谱峰仅在几个波数内变化, 与 $\text{K}_n[\text{Z}(\text{ZrW}_{11}\text{O}_{39})]^{(6)}$ 相比可见, 当 Z 为 +2 价金属离子时, $\text{W}-\text{O}_b-\text{W}$ 峰发生劈裂, $\text{Z}=\text{Ni}$, Mn 出现明显的劈裂肩峰, $\text{Z}=\text{Cu}$ 时肩峰没有明显地劈裂出来(如图 1)。当 Z 为 +3 价金属时未发生明显的劈裂, 这说明当 Z 为 +3 价离子时分子内聚力大。当 Keggin 结构失去一个 WO_6 八面体后对称性由 T_d 降为 C_s , 分子内聚力降低, 桥氧 O_b , O_c 变为两种, 一种与“空穴”有关, 另一种与“空穴”无关, 所以原 $\text{W}-\text{O}_b-\text{W}$, $\text{W}-\text{O}_c-\text{W}$ 振动峰会发生劈裂⁽⁴⁾, 当 Z 取代“空穴”后, 仍不能消除这种 O_b 或 O_c 的不等性, 但由于 Z 与“空穴”的吻合程度不同情况也不同。按文献⁽⁸⁾, 红外光谱中谱带的劈裂是随配体中心离子、骨架结构和电子结构不同而异的, 上述 $\text{W}-\text{O}_b-\text{W}$, $\text{W}-\text{O}_c-\text{W}$ 振动谱带的劈裂主要是由于 Z 的不同而引起的, 电荷高、半径小的 +3 价 Z 离子由于半径与 $\text{W}(+6)$ 离子接近, 与“空穴”吻合得好, $\text{Z}-\text{O}$ 键强度较大, 分子骨架较紧密。对电荷低半径大的 +2 价离子占据 W 原子位置后与“空穴”吻合得不好, $\text{Z}-\text{O}$ 键强度低, 骨架相对较松弛, 因而可引起劈裂, 这种观点也被离子交换实验所证实⁽⁶⁾。在 $[\text{Ln}(\text{ZrW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{13-}$ 中, 由于 Ln^{3+} 半径大, 不能进入“空穴”中而是冠于“空穴”之上与两个 $\text{ZrW}_{11}\text{O}_{39}$ 基团配位, 因而 $\text{Ln}-\text{O}$ 键强度更低, 分子骨架松弛程度大, 这种差别将引起分子中各键振动情况发生变化, 两种桥氧键振动峰均发生不同程度的劈裂, 而 $\text{W}-\text{O}_b-\text{W}$ 的劈裂肩峰并未明显表现出来(与 $\text{Z}=\text{Cu}$ 的情况相似), 这可能是被吸收较强的另一劈裂峰掩盖掉了。所以我们观察到的 $\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_b-\text{W})$ 实质上是它的其中一个强劈裂峰, 这也是 $\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_b-\text{W})$ 频率低的原因。

和 $[\text{Ln}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{13-}$ ⁽³⁾ 相比, $[\text{Ln}(\text{ZrW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{13-}$ 的 $\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_b-\text{W})$, $\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_c-\text{W})$ 均发生较大程度的劈裂, 而前者 $\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_b-\text{W})$ 未劈裂, 这说明 Ti 化合物分子内聚力高, 骨架较紧密, 这可能是由于 Zr^{4+} 与 Ti^{4+} 的半径相差较大所造成的。

表 2 也同时列出了 $\text{K}_{13}[\text{Ln}(\text{ZrW}_{11}\text{O}_{39})_2]$ 的紫外特征峰数据, 该系列配合物在 262nm 左右存在特征吸收峰, 该峰为 O_b , $\text{O}_c \rightarrow \text{W}$ 荷移跃迁峰, 是 11 系列杂多阴离子的特征峰。

图1 $K_{13}[Ln(ZrW_{11}O_{39})_2]$ 及 $K_3[Z(ZrW_{11}O_{39})]$ 的红外光谱图Fig.1 IR spectra of $K_{13}[Ln(ZrW_{11}O_{39})_2]$ and $K_3[Z(ZrW_{11}O_{39})]$

四. 酸碱稳定性及热稳定性

用光度法考察了 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ $K_{13}[Ce(ZrW_{11}O_{39})_2]$ 的酸碱稳定性, 结果表明, 在吸光度对 pH 的曲线上, pH = 4.4–6.5 曲线较平缓, 超出此范围即急剧变化, 说明该系列配合物在水溶液中存在的范围较窄, 仅 2 个 pH 单位左右。

从热分析仪上获得了 $K_{13}[Ln(ZrW_{11}O_{39})_2] \cdot xH_2O$ 的 TG-DTA 曲线, TG 曲线表现为一次失重, 说明只存在结晶水。在 DTA 曲线 90℃ 左右出现脱水吸热峰。一般地把 DTA 曲线上的第一个放热峰作为化合物的分解标志, 从表 3 数据可以发现, $K_{13}[Ln(ZrW_{11}O_{39})_2] \cdot xH_2O$ 的热分解温度在 440℃ 左右。为了准确了解它们的真实耐热温度, 同时做了部分样品的变温溶解性及变温 IR 实验, 发现在 420–430℃ 范围内样品出现不溶物, IR 特征峰消失, 可认为在该温度范围内这系列化合物完全分解。分解以后 DTA 曲线出现两个吸热峰, 一般认为是配合物分解产物的熔融吸热峰及晶型转化峰^(9,10)。

表 3 $K_{13}[Ln(ZrW_{11}O_{39})_2] \cdot xH_2O$ 的热分析数据(℃)

Table 3 DTA Data of Complexes (℃)

complex	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
endotherms	90,670	90,675	95,672	95,610	90,675	95,668
—	704	730	730	680	728	729
exotherms	436	438	435	435	443	440

参 考 文 献

- (1) 王恩波等, 石油化工, 14(10), 615(1985).
- (2) Peacock, R. D., Weakley, T. J. R., *J. Chem. Soc., A*, 1836(1971).
- (3) 王 炜、刘景福、王恩波, 无机化学学报, 7(2), 160(1991).
- (4) Pope, M. T., *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Spring, New York (1983).
- (5) Tourne, C. M. et al., *Acta Crystallogr., B* 36, 2012(1980).
- (6) 王 炜、朱秀华、刘景福, 高等学校化学学报, 13(6), 735(1992).
- (7) 中国科学院等, 无机非金属材料分析, 上海人民出版社, p. 86(1976).
- (8) 王恩波、单永奎等, 化学学报, 49, 774(1991).
- (9) 王恩波、由万胜、刘景福, 高等学校化学学报, 12(6), 711(1991).
- (10) Rodica Vataloscu et al., *Rev. Roum. Chim.*, 30(11–12), 1025(1985).

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BIS(UNDECA- TUNGSTOZIRCONATE) LANTHANATES OF POTASSIUM

Wang Wei Zhu Xiuhua

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

You Wansheng

Liu Jingfu

*(Department of Chemistry, Liaoning Normal
University, Dalian 116022)*

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

The synthesis of heteropoly tungstozirconates $K_{13}[Ln(ZrW_{11}O_{39})_2] \cdot xH_2O$ ($Ln = a$ lanthanide) are reported. They were characterized by IR, UV, TG-DTA and chemical analysis, cation exchange experiment etc.

Keywords: tungstozirconate undecatungstozirconate heteropoly anion lanthanide synthesis