

## 镧系双 2 : 17 钨磷杂多配合物异构体的 合成和性质研究 III.

王守国 彭军 于明 陈亚光 瞿伦玉\*

(东北师范大学化学系, 长春 130024)

王广

(东北师范大学测试中心, 长春 130024)

本文合成了通式为 $(\text{NH}_4)_{17}[\text{Ln}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ) 的镧系双 2 : 17 钨磷杂多配合物纯净异构体, 并用 $^{31}\text{P}$  NMR、IR、UV-Vis 吸收光谱、极谱、循环伏安和磁化率等对其进行了表征。对 $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ 和 $\beta$ 异构体间的性质进行了比较。 $\alpha_2$ 异构体的 Ln-O 键离子特性强于 $\alpha_1$ 异构体。

关键词: 钨磷杂多酸盐 镧系元素 Wells-Dawson 结构杂多酸

具有 Wells-Dawson 结构的  $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$  化合物, 已经合成出  $\alpha$  和  $\beta$  两种异构体。二者差别仅在于绕其阴离子结构的  $C_3$  轴, 存在相差  $60^\circ$  角的一个  $\text{W}_3\text{O}_{13}$  基团。 $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$  失去一个  $\text{WO}^{4+}$  基团后的缺位衍生物, 若空穴位于“带”上, 称之为 1-型异构体; 若空穴位于“帽”上, 则称之为 2-型异构体。目前已得到  $\alpha_1\text{-P}_2\text{W}_{17}$ 、 $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}$  以及  $\beta\text{-P}_2\text{W}_{17}$  的化合物。但  $\beta\text{-P}_2\text{W}_{17}$  尚未确定出空穴位置。缺位  $\text{P}_2\text{W}_{17}$  型化合物很容易和过渡金属及镧系离子反应, 以恢复其饱和的母体结构。 $\text{LnL}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}^{\text{III}}$  或  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ ,  $\text{L} = \text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$ ) 型化合物最初由 Peacock 和 Weakley 报道<sup>(1)</sup>。当时未将异构体离析。由于  $\alpha_2$ -异构体有向其他异构体转化的可能性, 在制备过渡元素取代的  $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}$  衍生物的过程中, 常常得到多种异构体的混合物。我们成功地合成了  $\text{LnL}_2$  型  $\alpha_1$ <sup>(2)</sup>、 $\alpha_2$ (见本文)和  $\beta$ <sup>(3)</sup> 三种纯净的异构体。这类化合物与金属卟啉有类似的结构性质, 具有传导电子的特性。此外, 镧系元素的杂多化合物具有优异的催化性能<sup>(4)</sup>。本文通过 $^{31}\text{P}$  NMR、IR、UV-Vis 吸收光谱, 极谱、循环伏安等手段对该类希土元素配合物进行了系统研究。

## 实验部分

### 一. 仪器与试剂

所用试剂均为分析纯。

$^{31}\text{P}$  NMR 在 FX-100FT NMR 光谱仪上测定, 室温, 40.26MHz。紫外-可见吸收光谱在 DU-8B 光谱仪上测定。红外吸收光谱在 ALPHA CENTAURT FT IR 光谱仪上测定。极

本文于1992年7月3日收到。

国家自然科学基金资助项目。

\* 通讯联系人。

谱和循环伏安使用 384B 型极谱仪, 303A 型电极。磁化率在 MB-2 型磁天平上测定, 室温, 法拉第法。

## 二. $(\text{NH}_4)_{17}\text{Ln}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的合成

首先参照文献[5]制取母体化合物  $\alpha_2\text{-(NH}_4\text{)}_{10}\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (简记为  $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}$ ), 用  $^{31}\text{P}$  NMR 监测产品纯度。然后取  $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}$  13.74 克溶于 70 毫升水中, 滴加 HCl 调 pH 值为 6.0, 滴加含 0.0015mol  $\text{Ln}^{3+}$  溶液, 加热至 80℃, 十分钟后, 冷却至室温, 有油状物析出, 于 0℃ 转变成固体。分离, 在温水中重结晶, 产率 50%。其中, 铈盐为棕色, 镨盐为淡绿色, 铽盐淡紫色, 其他盐几乎无色, 但颜色均较之  $\alpha_1$  异构体深。

## 三. 元素组成分析

$\text{NH}_4^+$  的分析, 利用甲醛和铵盐作用生成相当量的酸, 用 NaOH 标准溶液测定氮量。其他元素的分析参见文献[3]。分析数据见表 1。

表 1  $(\text{NH}_4)_{17}\text{Ln}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  分析数据

Table 1 Analytical Data of  $(\text{NH}_4)_{17}\text{Ln}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ \*

| $\text{Ln}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17})_2$  | Ln%      | W%         | $\text{H}_2\text{O}\%$ | $\text{NH}_4\%$ |
|--|----------|------------|------------------------|-----------------|
| $(\text{NH}_4)_{17}\text{La}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$   | 1.6(1.5) | 69.2(68.9) | 3.5(3.4)               | 3.5(3.4)        |
| $(\text{NH}_4)_{17}\text{Ce}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2 \cdot 40\text{H}_2\text{O}$   | 1.5(1.5) | 66.0(65.8) | 7.5(7.6)               | 3.2(3.2)        |
| $(\text{NH}_4)_{17}\text{Pr}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2 \cdot 39\text{H}_2\text{O}$   | 1.5(1.5) | 66.4(66.0) | 7.5(7.4)               | 3.3(3.2)        |
| $(\text{NH}_4)_{17}\text{Nd}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2 \cdot 31.5\text{H}_2\text{O}$ | 1.5(1.5) | 66.8(66.9) | 6.0(6.1)               | 3.3(3.3)        |
| $(\text{NH}_4)_{17}\text{Sm}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$   | 1.6(1.6) | 67.6(67.7) | 4.9(4.9)               | 3.4(3.3)        |
| $(\text{NH}_4)_{17}\text{Eu}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$   | 1.6(1.6) | 66.7(66.8) | 6.2(6.2)               | 3.3(3.3)        |
| $(\text{NH}_4)_{17}\text{Gd}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$   | 1.7(1.7) | 67.1(67.0) | 5.8(5.8)               | 3.3(3.3)        |
| $(\text{NH}_4)_{17}\text{Dy}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2 \cdot 29\text{H}_2\text{O}$   | 1.8(1.7) | 67.5(67.1) | 5.6(5.6)               | 3.3(3.3)        |

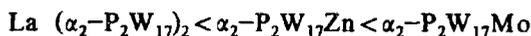
\* Noted as  $\text{Ln}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17})_2$ ; calculated values are in parentheses.

## 四. 摩尔比测定

用分光光度计测定  $\text{Ln}^{3+}$ :  $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}$  不同摩尔比溶液的吸光度( $\lambda = 193\text{nm}$ ), 发现吸光值在  $\text{Ln}^{3+}$ :  $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}$  为 0.51 : 1 处出现折点, 说明配合物为  $\text{LnL}_2$  型。

## 结 果 与 讨 论

一.  $^{31}\text{P}$  NMR: NMR 技术是检验杂多化合物异构体纯度的重要手段。  $\text{La}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17})_2$  的铵盐的  $^{31}\text{P}$  NMR (见图 1) 表明, 与  $\text{La}^{3+}$  配位的配体中确有两类不同的 P 原子。其中一类为半 Wells-Dawson 结构中的磷原子 P(2), 另一类为缺位半 Wells-Dawson 结构中的磷原子 P(1)。线状谱带表明这两类磷原子未有偶合作用, 与其他金属取代的 Wells-Dawson 结构类似, 高场峰为 P (2) 峰, 低场峰为 P (1) 峰。P (2) 远离空穴, 受配位效应影响较小, 化学位移与配体相比无明显变化。而 P (1) 靠近空穴, 受配位效应影响较大, 化学位移向高场移动, 表明  $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}$  与  $\text{La}^{3+}$  配位后, P (1) 的电子云密度增大, 这是杂多配离子负电荷增加 (-10 → -17) 和形成 La-O 键的结果。  $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}$  的过渡金属衍生物的 P(1) 化学位移值与其母体化合物  $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}$  相比, 均向高场移动 (见表 2)。这是由于过渡金属与  $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}$  中缺位处的氧发生键合作用后, 使  $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}$  的缺陷特征受到削弱, 化学位移值向饱和结构的  $\text{P}_2\text{W}_{18}$  移动。这种成键作用的共价性越强 (如  $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{Mo}$ ), 这种移动就越大。将表 2 中  $\delta$  变化值由小到大排列得到如下次序:



表明与  $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{Mo}$  不同, 在  $\text{La}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17})_2$  中 La-O 键具有强的离子键特征。另外, 若扣除溶剂作用对  $^{31}\text{P}$  NMR  $\delta$  值的影响,  $\text{La}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17})_2$  与  $\text{La}(\beta\text{-P}_2\text{W}_{17})_2$  的 P(1)  $\delta$  值相近, 推测  $\beta$  异构体中 P(1) 原子的化学环境与  $\alpha_2$  异构体中的 P(1) 原子更相似, 则其缺位也在“帽”上。从母体化合物  $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}$  和  $\beta\text{-P}_2\text{W}_{17}$  的  $\delta$  值也可得到证明。

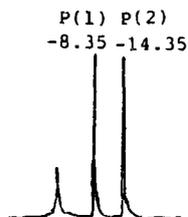


图1  $(\text{NH}_4)_{17}\text{La}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17})_2$  的  $^{31}\text{P}$  NMR  
Fig.1  $^{31}\text{P}$  NMR of  $(\text{NH}_4)_{17}\text{La}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17})_2$

表2  $\text{La}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17})_2$  的  $^{31}\text{P}$  NMR 化学位移数据

Table 2  $^{31}\text{P}$  NMR Chemical Shifts Data for  $\text{La}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17})_2^*$

| compound  | $\delta(\text{ppm})$ |        | solvent                | cation                    |
|---|----------------------|--------|------------------------|---------------------------|
|   | P(1)                 | P(2)   |                        |                           |
| $\alpha_2\text{-La}(\text{P}_2\text{W}_{17})_2$   | -8.35                | -14.35 | $\text{H}_2\text{O}$   | $\text{NH}_4^+$           |
| $\alpha_1\text{-La}(\text{P}_2\text{W}_{17})_2$   | -10.05               | -13.32 | $\text{H}_2\text{O}$   | $\text{K}^+$              |
| $\alpha_1\text{-La}(\text{P}_2\text{W}_{17})_2$   | -11.74               | -13.50 | $\text{CH}_3\text{CN}$ | $\text{Bu}_4\text{N}^+$   |
| $\beta\text{-La}(\text{P}_2\text{W}_{17})_2$      | -10.05               | -13.44 | $\text{CH}_3\text{CN}$ | $\text{Bu}_4\text{N}^+$   |
| $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{Mo}^{(6)}$ | -11.9                | -12.6  | $\text{H}_2\text{O}$   | $\text{H}^+$              |
| $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{Zn}^{(7)}$ | -8.6                 | -13.8  | $\text{H}_2\text{O}$   | $\text{Li}^+$             |
| $\alpha_1\text{-P}_2\text{W}_{17}$                | -9.2                 | -13.50 | $\text{H}_2\text{O}$   | $\text{Li}^+, \text{K}^+$ |
| $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}$                | -7.38                | -14.40 | $\text{H}_2\text{O}$   | $\text{NH}_4^+$           |
| $\beta\text{-P}_2\text{W}_{17}$                   | -7.56                | -14.16 | $\text{H}_2\text{O}$   | $\text{NH}_4^+$           |
| $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$                  |                      | -12.5  | $\text{H}_2\text{O}$   | $\text{NH}_4^+$           |

\* from 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$

二. IR 吸收光谱:  $\text{Ln}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17})_2$  的 IR 数据列于表 3。IR 光谱分别在约 1085、1054 和 1016 $\text{cm}^{-1}$  出现  $\text{P-O}_a$  反对称伸缩振动, 940 $\text{cm}^{-1}$ ,  $\sim 915\text{cm}^{-1}$  和  $\sim 800\text{cm}^{-1}$  出现  $\text{W-O}_d$ 、 $\text{W-O}_b\text{-W}$  和  $\text{W-O}_c\text{-W}$  反对称伸缩振动的 Wells-Dawson 结构特征吸收带。从表 3 可见,  $\nu_{as}(\text{P-O}_a)$  和  $\nu_{as}(\text{W-O}_d)$  几乎不随原子序数的不同而变化, 因为 P-O 键处于杂多阴离子的内层,  $\text{W-O}_d$  键为独立伸缩振动,  $\text{Ln-O}$  键的生成对它们的影响很小。而  $\nu_{as}(\text{W-O}_b\text{-W})$  随原子序数的增加呈现波动性变化, 这也提供了  $\text{O}_b$ 、 $\text{O}_c$  与  $\text{Ln}^{3+}$  键合的证据。

表3  $\text{Ln}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17})_2$  的 IR 数据 ( $\text{cm}^{-1}$ )

Table 3 IR Spectral Data for  $\text{Ln}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17})_2$  ( $\text{cm}^{-1}$ )

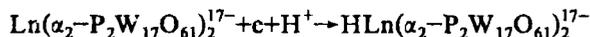
| Ln                                 | $\nu_{as}(\text{P-O}_a)$ | $\nu_{as}(\text{W-O}_d)$ | $\nu_{as}(\text{W-O}_b\text{-W})$ | $\nu_{as}(\text{W-O}_c\text{-W})$ |
|------------------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| La                                 | 1085 1055 1016           | 940                      | 917                               | 820 769                           |
| Ce                                 | 1085 1055 -              | 940                      | 915                               | 817 766                           |
| Pr                                 | 1086 1054 1016           | 940                      | 914                               | 811 769                           |
| Nd                                 | 1088 1057 -              | 940                      | 915                               | 771                               |
| Sm                                 | 1085 1056 1016           | 941                      | 910                               | 821 769                           |
| Gd                                 | 1085 1056 1023           | 940                      | 919                               | 819 772                           |
| Dy                                 | 1085 1056 1026           | 941                      | 917                               | 824 772                           |
| $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}$ | 1083 1053 1013           | 939                      | 910                               | 800 734                           |

三.紫外-可见吸收光谱  $\text{Ln}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17})_2$  在紫外区出现一个吸收峰, 峰位分别为: La, 195.0; Ce, 193.3; Pr, 195.0; Nd, 201.7; Sm, 204.2; Eu, 195.0; Gd, 198.3; Dy, 206.7nm. 均未出现饱和 Wells-Dawson 结构的 320nm 特征峰.  $\text{Nd}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17})_2$  的可见光谱数据列于表 4, 与  $\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$  比较发生了红移, 表明钨磷杂多配离子的配位场强度比  $\text{H}_2\text{O}$  更弱. 在该配合物中存在电子云伸展效应. 根据 Jørgensen 所提出的方程  $\sigma_c - \sigma_{\text{aq}} = d\sigma - d\beta \cdot \sigma_{\text{aq}}^{(1)}$  ( $\sigma_c$  为配合物可见吸收谱带,  $\sigma_{\text{aq}}$  为水合金属离子可见吸收谱带), 用最小二乘法算得电子云伸展效应参数的改变值  $d\beta$  为 0.34%, 小于  $\text{Nd}(\alpha_1\text{-P}_2\text{W}_{17})_2$  的  $d\beta$  (为 0.45%)<sup>(3)</sup>. 表明其 Ln-O 键的离子性强于  $\alpha_1$  异构体. 配体场强度  $\alpha_2 > \alpha_1$ .

表 4  $\text{Nd}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17})_2$  的可见光谱数据 ( $^4I_{9/2}$ ), (KK)Table 4 Visible Spectra of  $\text{Nd}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17})_2$  (Ground State  $^4I_{9/2}$ ), (KK)

| excited state          | $\text{Nd}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17})_2$ | $\text{Nd}^{3+}_{\text{aq}}$ |
|------------------------|---|------------------------------|
| $^4F_{3/2}$            | 12.42   | 12.50                        |
| $^4F_{7/2}, ^2S_{3/2}$ | 13.39   | 13.47                        |
| $^4G_{5/2}$            | 17.22   | 17.35                        |
| $^4G_{7/2}$            | 19.20   | 19.20                        |
| $^4G_{9/2}$            | 19.61   | 19.69                        |
| $^2K_{15/2}$           | 21.09   | 21.29                        |

四.极谱及循环伏安  $\text{Ln}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17})_2$  的极谱和循环伏安图与其母体化合物  $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}$  极为相似,  $E_{1/2}$  发生负移, 氧化能力减弱. 这是  $\text{Ln}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17})_2$  配离子负电荷增加的必然结果. 不同 pH 值下的  $\text{Ln}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17})_2$  极谱测定表明, 随着 pH 值的升高,  $E_{1/2}$  发生负移, 说明当发生 W (VI) 还原的同时有加合  $\text{H}^+$  的反应发生. 由极谱对数分析求得参加反应的电子数 n 分别为: 波 I, n = 1.08; 波 II, n = 1.06; 波 III, n = 0.62. 第一步和第二步还原是一电子可逆还原, 第三步是不可逆还原. 对于波 I 和波 II, 由可逆反应的近似公式  $E_{1/2} = E^0 - \frac{0.059m}{n} \text{pH}$  求得参加反应的质子数 m. 由 pH 对  $E_{1/2}$  作图所得斜率求出 m = 1. 则对于波 I 和波 II, 还原反应可表示为



另外, 从极谱数据中并没有得到希土元素四分族效应的可观察到的结果.

循环伏安(数据见表.5)和不同扫描速率下的循环伏安表明, 第二波的  $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} = 1$ , 不随扫描速率的改变而变化, 且  $\Delta E_p = 60$ , 也不随扫描速率变化, 说明第二波是可逆性单电子的 W (VI)  $\rightarrow$  W (V) 还原波. 而第三波的可逆性较差. 与极谱对数分析得的结果一致.

表 5  $\text{Ln}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17})_2$  的循环伏安数据\*Table 5 Electrochemical Parameters Obtained from the Cyclic Voltammograms of  $\text{Ln}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17})_2$ \*

| Ln                                 | wave I                    |                           |                         | wave II                   |                           |                         | wave III                  |                           |                         |
|------------------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------|
|                                    | $E_{\text{pa}}(\text{V})$ | $E_{\text{pc}}(\text{V})$ | $\Delta E_p(\text{mV})$ | $E_{\text{pa}}(\text{V})$ | $E_{\text{pc}}(\text{V})$ | $\Delta E_p(\text{mV})$ | $E_{\text{pa}}(\text{V})$ | $E_{\text{pc}}(\text{V})$ | $\Delta E_p(\text{mV})$ |
| La                                 | -0.596                    | -0.642                    | 46                      | -0.702                    | -0.766                    | 64                      | -0.882                    | -0.990                    | 108                     |
| Ce                                 | -0.594                    | -0.636                    | 42                      | -0.714                    | -0.766                    | 52                      | -0.886                    | -0.990                    | 104                     |
| Pr                                 | -0.602                    | -0.646                    | 44                      | -0.722                    | -0.776                    | 54                      | -0.894                    | -0.996                    | 102                     |
| Nd                                 | -0.596                    | -0.642                    | 50                      | -0.714                    | -0.774                    | 60                      | -0.890                    | -0.994                    | 104                     |
| Sm                                 | -0.596                    | -0.642                    | 46                      | -0.718                    | -0.774                    | 56                      | -0.896                    | -1.002                    | 106                     |
| Eu                                 | -0.590                    | -0.634                    | 44                      | -0.714                    | -0.766                    | 52                      | -0.870                    | -0.982                    | 112                     |
| Gd                                 | -0.590                    | -0.636                    | 46                      | -0.718                    | -0.770                    | 52                      | -0.896                    | -1.002                    | 106                     |
| Dy                                 | -0.590                    | -0.634                    | 44                      | -0.714                    | -0.766                    | 52                      | -0.896                    | -0.994                    | 98                      |
| $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}$ | -0.546                    | -0.586                    | 40                      | -0.658                    | -0.714                    | 56                      | -0.866                    | -0.990                    | 124                     |

\* pH = 5.76,  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HAc-NaAc-NaNO}_3$

五.磁化率 以  $\text{La}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17})_2$  作为反磁性校正, 测得  $\text{Pr}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17})_2$  的磁化率  $X_g = 0.4658 \times 10^6 \text{e.m.u/g}$ , 有效磁矩 3.69B.M., 与 Van Vleck 方程所给出的计算值 3.62B.M. 极接近.

六.稳定性 以  $\text{Pr}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17})_2$  为例, 进行了热谱测定. 热重和差热分析表明, 72℃ 出现结晶水失重的吸热峰; 332℃ 出现  $\text{NH}_4^+$  失重的放热峰; 杂多阴离子热分解温度为 552℃.

### 参 考 文 献

- [1] Peacock, R.D., Weakley, T.J.R., *J.Chem. Soc.*, (A) 1836; 1937(1971).
- [2] Qu Lunyu, Wang Shougou, Peng Jun, Chen Yaguang, Wang Guang, *Polyhedron*, 12, 3290(1992).
- [3] Qu Lunyu, Wang Shougou, Peng Jun, Chen Yaguang, Yu Ming, *科学通报*, 21, 1955(1992).
- [4] 吴志芸, *中国稀土学报*, 4(2), 25(1984).
- [5] Malik, S.A., Weakley, T.J.R., *Chemical Communications*, 1094(1967).
- [6] Rene, M., Roland, C., Jean-Marc, F., Jean-Pierre, C., Michel, F., *Inorg.Chem.*, 16(11), 2916(1977).
- [7] Jorris, T.L., Mariusz Kozik, Nieves Casan-Pastor et al., *J.Am.Chem.Soc.*, 109, 7402(1987).

## PREPARATION AND PROPERTIES OF THE LANTHANIDE BIS- $\alpha_2$ -2:17 TUNGSTOPHOSPHATES III.

Wang Shouguo Peng Jun Yu Ming Chen Yaguang Qu Lunyu

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

Wang Guang

(Measurement Centre, Northeast Normal University, Changchun 130024)

Eight pure isomers of the formula  $(\text{NH}_4)_{17} \text{Ln}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{or Dy}$ ) were synthesized and characterized by  $^{31}\text{P}$  NMR, IR and UV-Vis spectroscopy, polarography, cyclic voltammetry and their magnetic moments. The properties of  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  and  $\beta$  isomers were compared. The ionic character of the Ln-O bonds in the  $\alpha_2$ -isomer is stronger than that in the  $\alpha_1$ -isomer.

**Keywords:** tungstophosphate lanthanide Wells-Dawson structure heteropolyacid