

希土元素 1:12 系列杂多配合物的氧化还原性和稳定性研究

柳士忠

(湖北大学化学系, 武汉 430062)

王恩波* 许 林

(东北师范大学化学系, 长春 130024)

本文用极谱, 循环伏安和紫外吸收光谱方法研究了 21 种含钨 1:12 系列希土元素杂多配合物 $\text{LnPW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{LnHSiW}_{12}\text{O}_{40}$ 和 $\text{LnHGeW}_{12}\text{O}_{40}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) 的氧化还原性质和溶液稳定性, 讨论了抗衡离子、介质和酸度等因素对杂多阴离子氧化还原性的影响, 对三种不同中心原子的杂多阴离子氧化还原顺序进行了比较, 探讨了极谱半波电位与 pH 的关系, 提出了氧化还原机理。

关键词: 氧化还原 稳定性 希土元素 杂多阴离子

杂多酸(盐)具有很强的氧化性, 作为氧化剂极易氧化其他物质, 使自身呈现可逆的还原态。因此, 常用于做某些有机反应的催化剂。通过改变杂多酸中的反荷离子、中心原子和配位原子来调变其氧化还原性能, 从而获得新型高效的催化剂。Souhay 曾经用极谱法研究了 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 在水溶液中的氧化还原性质^[1]。Pope 等报道了 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ 在滴汞电极上的极谱数据, 并得到了极谱半波还原电势与阴离子电荷的关系图^[2]。张恒彬等研究了中心原子对 1:12 系列杂多钨酸盐氧化还原特性的影响^[3]。对于 1:12 系列希土元素杂多配合物氧化还原性和稳定性的研究, 尚无文献报道。本文对首次合成的三组 21 种希土元素 1:12 系列杂多酸盐以及 3 种相应的杂多酸进行了极谱、循环伏安和紫外吸收光谱研究, 提供了希土元素引入 1:12 系列杂多配合物抗衡位后, 有关氧化还原性和稳定性的信息, 并且对影响杂多阴离子氧化还原性和稳定性的因素进行了讨论。

实 验 部 分

一. 仪器与实验条件

极谱和循环伏安测试采用美国 Princeton 应用研究公司产 384B 多功能极谱仪, 紫外吸收

本文于1992年12月22日收到。

国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

光谱采用日本 Shimadzu 公司产 UV—120—02 型紫外—可见分光光度计。极谱和循环伏安均用三电极系统, 玻碳电极和滴汞电极作为工作电极, 滴汞电极毛细管直径为 0.015cm, 每分钟汞滴数为 15 滴, Pt 丝为对极, Ag—AgCl 为参比电极。样品溶液浓度为 1.0×10^{-3} — $1.0 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 支持电解质为 $1.0 \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, $1 \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{HAc}$ —NaAc(根据 pH 值要求, 分别将 $1.0 \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, $1 \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{HAc}$ —NaAc 和蒸馏水以不同比例混合)。

准确称取样品 16—18mg, 配制成 100ml 和浓度为 $10^{-5} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的溶液, 分别在相应的紫外特征吸收峰处, 测定不同 pH 下的吸光度值, 以 pH 和吸光度(ABS)值作图, 其图中曲线平台部分反映出样品在水溶液中稳定存在的 pH 范围。

二.样品的合成

$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{LnHSiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{LnHGeW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{LnPW}_{12}\text{O}_{40}$ 均按文献[4]方法合成, 样品经 ^{29}Si , ^{31}P , ^{183}W NMR 及红外光谱核查。所用试剂均为分析纯。

结 果 与 讨 论

一. 1 : 12 系列杂多钨酸

在 $1 \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中分别用玻碳电极和滴汞电极研究了 1 : 12 杂多钨酸的氧化还原特性。表 1 和表 2 分别列出了用不同电极时的循环伏安实验数据。从表中看出, 它们在不同电极上均呈现三对氧化还原峰, 其每一对峰的电子得失数可用 $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 57 / n \sim 63 / n(\text{mV})$ 来计算^[5]。由表 1 数据可见, 前两对峰的峰电位差在 70mV 左右, 可认为是两个单电子转移步骤, 后一对峰的峰电位差值在 40mV 左右, 表明是一个可逆性稍差的两电子转移步骤。在滴汞电极上测得的数据与玻碳电极略有不同, 这是由于不同的电极材料对电极的电催化性质影响有所不同。

表 1 玻碳电极上的循环伏安数据

Table 1 Cyclic Voltammetric Data by Glassy—Carbon Electrode*											
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$				$\text{H}_4\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}$				$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$			
$E_{pc}(\text{V})$	$E_{pa}(\text{V})$	$\Delta E_p(\text{mV})$	i_{pa} / i_{pc}	$E_{pc}(\text{V})$	$E_{pa}(\text{V})$	$\Delta E_p(\text{mV})$	i_{pa} / i_{pc}	$E_{pc}(\text{V})$	$E_{pa}(\text{V})$	$\Delta E_p(\text{mV})$	i_{pa} / i_{pc}
-0.060	0.010	70	0.09	-0.106	-0.030	76	0.17	-0.142	-0.068	74	0.07
-0.222	-0.154	68	0.35	-0.300	-0.230	70	0.32	-0.348	-0.276	72	0.26
-0.526	-0.482	44	0.83	-0.426	-0.386	40	0.81	-0.492	-0.452	40	0.85

* scan rate: 50mV / s

表 2 滴汞电极上的循环伏安数据

Table 2 Cyclic Voltammetric Data by Dropping Mercury Electrode*											
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$				$\text{H}_4\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}$				$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$			
$E_{pc}(\text{V})$	$E_{pa}(\text{V})$	$\Delta E_p(\text{mV})$	i_{pa} / i_{pc}	$E_{pc}(\text{V})$	$E_{pa}(\text{V})$	$\Delta E_p(\text{mV})$	i_{pa} / i_{pc}	$E_{pc}(\text{V})$	$E_{pa}(\text{V})$	$\Delta E_p(\text{mV})$	i_{pa} / i_{pc}
-0.090	0.030	120	0.17	-0.176	-0.076	100	0.02	-0.224	-0.126	98	0.17
-0.266	-0.168	98	0.24	-0.348	-0.270	78	0.18	-0.404	-0.336	68	0.32
-0.568	-0.522	46	0.54	-0.472	-0.432	40	0.19	-0.548	-0.506	42	0.26

* scan rate: 50mV / s

比较其最高还原峰电位 E_{pc} , 得到了下列氧化序: $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_4\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}$

$> \text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 。这是因为 1:12 系列杂多阴离子负电荷与还原电位之间存在一种静电作用的关系式: hc/er (hc : 杂多阴离子的负电荷; r : 杂多阴离子半径; ϵ : 溶液的介电常数)^[2]。杂多阴离子负电荷越高, 还原电位就越低。对于同系列负电荷相同的杂多阴离子, 其氧化性与中心离子的性质有关, 中心离子半径大者氧化能力较强。

二. 1:12 系列杂多钨酸稀土盐

表 3 和表 4 列出了 1:12 杂多钨酸稀土盐在不同电解质中的极谱和循环伏安实验数据。为便于比较, 将 1:12 杂多钨酸的极谱和循环伏安数据也列于同一表中。结果表明, 稀土盐和相应酸之间氧化还原性质很相似, 极谱图上都出现二或三个极谱波, 其相应的循环伏安出现二对或三对氧化还原峰, 其极谱半波电位和循环伏安峰电位值相接近, 反映出稀土阳离子进入 1:12 杂多钨酸的抗衡位后, 对该类杂多配合物的氧化还原特性影响不大, 其杂多阴离子是溶液中电化学还原的活性物种。

在不同介质中, 1:12 杂多钨酸稀土盐有不同的还原步骤和还原电子数。对于杂多阴离子 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 的稀土盐, 在 $1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{HAc}-\text{NaAc}$ 缓冲溶液中为两步双电子还原, 在 $1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中为三步的两个单电子和一个双电子还原。这是由于还原过程同时伴随有质子化, 使电极反应与溶液的 pH 值有关。当介质的 pH 值相差较大时, 将会改变电极反应历程。对于 $\text{LnHSiW}_{12}\text{O}_{40}$ 和 $\text{LnHGcW}_{12}\text{O}_{40}$, 虽然在不同介质中都是三步还原, 但在 $1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{HAc}-\text{NaAc}$ 中为三个单电子还原步骤, 在 $1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中为两个单电子和一个双电子还原步骤。实验结果表明, 稀土盐在不同介质中有不同的氧化性。由极谱半波电位得到的氧化序为: 在 $1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{HAc}-\text{NaAc}$ 缓冲溶液中, $\text{LnHGcW}_{12}\text{O}_{40} > \text{LnHSiW}_{12}\text{O}_{40} > \text{LnPW}_{12}\text{O}_{40}$; 在 $1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中, $\text{LnPW}_{12}\text{O}_{40} > \text{LnHGcW}_{12}\text{O}_{40} > \text{LnHSiW}_{12}\text{O}_{40}$ 。图 1 给出 $\text{EuHSiW}_{12}\text{O}_{40}$ 的 $E_{1/2}$ 与 pH 的关系图。从图中可见, 极谱半波电位 $E_{1/2}$ 随 pH 升

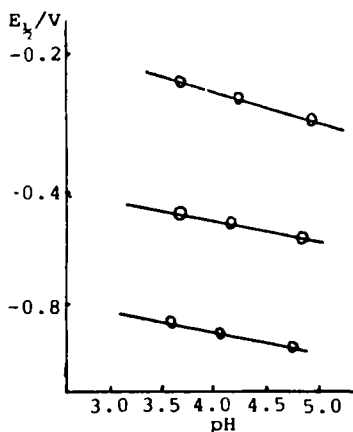


图 1 $\text{EuHSiW}_{12}\text{O}_{40}$ 的 $E_{1/2} \sim \text{pH}$ 图

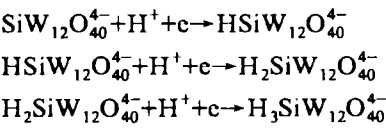
Fig.1 Polarographic half-wave potential vs pH diagram of $\text{EuHSiW}_{12}\text{O}_{40}$

高而负移, 表明在还原的同时伴随着质子化作用。 $E_{1/2}$ 与 pH 呈直线关系, 其直线斜率为 $-0.059\text{m}/n = 0.051-0.062\text{V}/\text{pH}$ (m 和 n 分别为参加反应的质子数和电子数)。由斜率求得

表 3 杂多钨酸希土盐的极谱数据

Table 3 Polarographic Data of Hcteropoly Tungstates with Rare Earth Elements						
complexes	1 mol · l ⁻¹ HAC-NaAc			1 mol · l ⁻¹ H ₂ SO ₄		
	E _{1/2} (V)		∂E _{1/2} /∂pH(mV)	E _{1/2} (V)		∂E _{1/2} /∂pH(mV)
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	-0.684	-0.840		0.026	-0.216	-0.536
LaPW ₁₂ O ₄₀	-0.660	-0.820	50 64	0.036	-0.212	-0.532
CePW ₁₂ P ₄₀	-0.656	-0.816	50 60			
PrPW ₁₂ O ₄₀	-0.660	-0.820	55 50			
NdPW ₁₂ O ₄₀	-0.668	-0.824	55 60	0.040	-0.212	-0.532
SmPW ₁₂ O ₄₀	-0.664	-0.828	55 65			
EuPW ₁₂ O ₄₀	-0.668	-0.818	55 80			
GdPW ₁₂ O ₄₀	-0.668	-0.820	50 55	0.028	-0.214	-0.534
H ₄ GeW ₁₂ O ₄₀	-0.212	-0.440	-0.796	-0.124	-0.330	-0.444
LaHGeW ₁₂ O ₄₀	-0.210	-0.434	-0.796	-0.122	-0.302	-0.436
CeHGeW ₁₂ O ₄₀	-0.216	-0.432	-0.796			
PrHGeW ₁₂ O ₄₀	-0.218	-0.438	-0.792			
NdHGeW ₁₂ O ₄₀	-0.216	-0.438	-0.796	-0.126	-0.301	-0.436
SmHGeW ₁₂ O ₄₀	-0.217	-0.435	-0.796			
EuHGeW ₁₂ O ₄₀	-0.218	-0.438	-0.796			
GdHGeW ₁₂ O ₄₀	-0.211	-0.438	-0.796	-0.124	-0.304	-0.438
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	-0.248	-0.420	-0.840	-0.176	-0.364	-0.524
LaHSiW ₁₂ O ₄₀	-0.228	-0.436	-0.812	-0.176	-0.344	-0.526
CeHSiW ₁₂ O ₄₀	-0.232	-0.423	-0.816			
PrHSiW ₁₂ O ₄₀	-0.228	-0.438	-0.816			
NdHSiW ₁₂ O ₄₀	-0.232	-0.423	-0.816	-0.180	-0.360	-0.522
SmHSiW ₁₂ O ₄₀	-0.236	-0.423	-0.812			
EuHSiW ₁₂ O ₄₀	-0.228	-0.423	-0.816			
GdHSiW ₁₂ O ₄₀	-0.228	-0.423	-0.812	-0.178	-0.368	-0.524

H⁺个数 m 为 1。由循环伏安实验得到了同样的结果, 表明还原过程为三步单电子的可逆还原。所以, 还原过程可表示为:



对于LnPW₁₂O₄₀和LnHGeW₁₂O₄₀有同上面类似的还原机理。上述结果表明, 希土阳离子进入 1 : 12 杂多钨酸的抗衡位后, 对其氧化还原性没有明显的影响。由于希土盐在酸性水溶液中主要以离解状态存在, 希土阳离子不发生氧化还原, 起氧化还原作用的是杂多阴离子中的 W⁶⁺离子。

表 4 杂多钨酸希土盐的循环伏安数据

Table 4 Cyclic Voltammograms Data of Heteropoly Tungstates with Rare Earth Elements *						
complexes	1 mol · l ⁻¹ HAc-NaAc			1 mol · l ⁻¹ H ₂ SO ₄		
	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	ΔE _p (mV)	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	ΔE _p (mV)
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	-0.598	-0.630	32	0.030	-0.090	120
	-0.744	-0.782	32	-0.266	-0.168	98
				-0.568	-0.522	46
LaPW ₁₂ O ₄₀	-0.618	-0.660	32	0.038	-0.064	102
	-0.790	-0.850	40	-0.156	-0.252	96
				-0.526	-0.566	40
CePW ₁₂ O ₄₀	-0.628	-0.670	42			
	-0.786	-0.820	34			
PrPW ₁₂ O ₄₀	-0.630	-0.670	40			
	-0.784	-0.824	40			
NdPW ₁₂ O ₄₀	-0.646	-0.678	32	0.032	-0.066	98
	-0.782	-0.820	40	-0.162	-0.258	96
				-0.526	-0.568	42
SmPW ₁₂ O ₄₀	-0.628	-0.660	32			
	-0.758	-0.800	42			
EuPW ₁₂ O ₄₀	-0.638	-0.672	34			
	-0.770	-0.802	32			
H ₄ GeW ₁₂ O ₄₀	-0.190	-0.248	58	-0.076	-0.176	100
	-0.372	-0.428	56	-0.270	-0.348	78
	-0.762	-0.838	76	-0.432	-0.472	40
LaHGeW ₁₂ O ₄₀	-0.181	-0.239	58	-0.078	-0.172	94
	-0.388	-0.446	58	-0.258	-0.342	74
	-0.772	-0.832	60	-0.436	-0.476	40
CeHGeW ₁₂ O ₄₀	-0.182	-0.242	60			
	-0.370	-0.430	60			
	-0.760	-0.832	72			
NdHGeW ₁₂ O ₄₀	-0.188	-0.250	62	-0.080	-0.174	94
	-0.380	-0.445	65	-0.272	-0.346	74
	-0.780	-0.835	55	-0.432	-0.476	44
SmHGeW ₁₂ O ₄₀	-0.186	-0.244	58			
	-0.366	-0.426	60			
	-0.760	-0.832	72			

complexes	1 mol · l ⁻¹ HAc-NaAc			1 mol · l ⁻¹ H ₂ SO ₄		
	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	ΔE _p (mV)	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	ΔE _p (mV)
EuHGeW ₁₂ O ₄₀	-0.184	-0.254	70			
	-0.370	-0.424	54			
	-0.760	-0.834	74			
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	-0.274	-0.334	60	-0.126	-0.224	98
	-0.396	-0.458	62	-0.336	-0.404	68
	-0.816	-0.892	76	-0.506	-0.548	42
LaHSiW ₁₂ O ₄₀	-0.262	-0.326	64	-0.122	-0.212	90
	-0.352	-0.412	60	-0.342	-0.404	62
	-0.790	-0.858	68	-0.500	-0.542	42
NdHSiW ₁₂ O ₄₀	-0.273	-0.333	60	-0.132	-0.224	92
	-0.348	-0.414	66	-0.342	-0.404	62
	-0.790	-0.854	64	-0.510	-0.549	39
EuHSiW ₁₂ O ₄₀	-0.274	-0.336	62			
	-0.348	-0.410	62			
	-0.784	-0.852	68			
GdHSiW ₁₂ O ₄₀	-0.262	-0.328	66	-0.130	-0.220	90
	-0.348	-0.414	66	-0.338	-0.402	64
	-0.790	-0.856	66	-0.504	-0.546	42

* scan rate: 50mV / s

三.希土盐的溶液稳定性

pH 值是影响杂多配合物在溶液中稳定性的主要因素。我们用紫外吸收光谱法，通过 pH—A(吸光度)曲线，得到杂多配合物在水溶液中的稳定 pH 范围(见表 5)。结果表明，这些杂多配合物在水溶液中的稳定性顺序完全与其氧化序相反。即溶液稳定性次序为 LnHSiW₁₂O₄₀> LnHGeW₁₂O₄₀> LnPW₁₂O₄₀。希土盐的溶液稳定性高于相应的杂多酸。

表 5 杂多配合物稳定存在的 pH 范围

Table 5 Stable pH Range of Heteropoly Complexes		
complexes	stable pH range	characteristic wavelength *
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	0—1.5	260.8
LaPW ₁₂ O ₄₀	0—2.0	265.0
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	0—5.5	259.2
CeSiW ₁₂ O ₄₀	0—6.0	261.0
H ₄ GeW ₁₂ O ₄₀	0—5.0	261.7
LaHGeW ₁₂ O ₄₀	0—5.3	265.0

* measured in 1 mol · l⁻¹ H₂SO₄

参 考 文 献

- [1] Souchay, P. et al., *Bull. Soc. Chim., France*, **18**, 355(1951).
[2] Pope, M. T. et al., *Inorg. Chem.*, **5**, 1249(1966).
[3] 张恒彬、王国甲、吴通好, 高等学校化学学报, **5**, 656(1991).
[4] Rocchiccioli-Deltcheff, C. et al., *Inorg. Chem.*, **22**, 207(1983).
[5] 高小霞著, 极谱催化波, 科学出版社, 北京, 170 页, (1991).

STUDIES ON REDOX PROPERTIES AND STABILITY OF 1 : 12 HETEROPOLY COMPLEXES WITH RARE EARTH ELEMENTS

Liu Shizhong

(Department of Chemistry, Hubei University, Wuhan 430062)

Wang Enbo Xu Lin

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

In this paper, the redox properties and solution stability of three series of twenty-one heteropoly complexes with rare earth elements, such as $\text{LnPW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{LnHSiW}_{12}\text{O}_{40}$ and $\text{LnHGcW}_{12}\text{O}_{40}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) were studied by means of polarography, cyclic voltammetry and ultraviolet absorption spectroscopy. The effect of counteraction, medium and acidity on the redox properties of heteropoly anions were discussed. The order of oxidation power of three kinds of heteropoly anions with different central atom was compared. The correlation of the polarographic halfwave potentials with pH was obtained and the reduction mechanism was proposed.

Keywords: redox stability rare earth element heteropolyanion