

⑬ 78-82

第 1 期
1999 年 1 月无机化学学报
JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRYVol. 15, No. 1
Jan. . 1999

过氧铌钨酸钾的制备和晶体结构

林秉发

(上海浦东新区教育学院, 上海 200125)

朱思三¹ 谢高阳

(复旦大学化学系, 上海 200433)

陈 健 胡春华

(复旦大学分析测试中心, 上海 200433)

合成的标题化合物 $K_6H_4Nb_4W_4O_{36}(O_2)_4 \cdot 18H_2O$ 晶体属立方晶系, $Pm\bar{3}m$ 空间群, 晶胞参数 $a = 1.064(1)$ nm, $Z = 1$, 阴离子骨架呈一种高对称的全新十二聚构型。钾离子无序分布在靠近对称中心的 4 个相关位置。

制备

关键词: 过氧铌钨酸钾 粉状白钨酸 晶体结构
分类号: O614

钨的多酸过氧化合物, 被作为有机反应的催化氧化剂已取得较好的结果^[1]。有的还确定了晶体结构^[2,4]。然而由于过氧化氢的降解作用, 迄今见于文献的有关钨的多酸过氧化合物大多是低聚合态的。为了合成高聚合态的化合物, 提高钨的多酸过氧化合物的催化氧化性以及稳定性, 我们以活性粉状白钨酸(WPTA)为基本原料, 和铌酸钾(引入铌)、过氧化氢反应制得了尚未见报道的十二聚态的过氧铌钨酸钾, 并从溶液中培养出单晶。本文报道该晶体的制备、表征和晶体结构分析结果。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

WPTA 按文献^[4]方法制备, 铌酸钾按文献^[5]方法制备(重量法标定溶液浓度), 碳酸钾、过氧化氢(30%)均为分析纯试剂, 水为二次蒸馏水。

LC-2 型高温微分差热天平($\alpha-Al_2O_3$ 参比, 升温速率 10 C/min), Nicolet 5DX 红外光谱仪(美国, KBr 压片)。

1.2 化合物的制备

按文献^[4]方法制得约 30 mmol 新鲜的 WPTA 以一定量水分散, 与 $K_2CO_3/Nb = 3$ (摩尔比)

收稿日期: 1997-11-13。 收修改稿日期: 1998-03-18。

国家自然科学基金资助项目(No. 29571009)。

- 通讯联系人。

第一作者: 林秉发, 男, 49 岁, 副教授; 研究方向: 丰产元素化学。

的混合液以双流法混合反应(pH=6.5—7)充分搅拌至溶液澄清。片刻后过滤除去极少量不溶物,滤液蒸发浓缩结晶,用水重结晶得约2.5 g 铌钨酸钾,再以6% H_2O_2 溶液8 ml 溶解得浅黄色溶液,室温下几周后析出晶体。产品用原子吸收光度法测定钾,ICP 光谱法测定铌和钨,高锰酸钾法测定 O_2^{2-} ,差热热重分析测定水。

2 结果与讨论

2.1 化合物的组成和性质

化合物的元素分析结果为:(%) (括号内为计算值)K: 9.67(9.81); W: 46.06(46.05); Nb: 11.56(11.66); O_2^{2-} : 4.08(4.02); H_2O : 10.28(10.16),表明其组成为 $K_2H_4Nb_2W_4O_{36}(O_2)_4 \cdot 18H_2O$ 。

化合物的 TG-DTA 曲线上 75-105 C 的吸热峰表示失去结晶水。~124 C 的强放热峰表示过氧基分解。380 C 处的放热峰表示过氧基分解后的化合物结构被破坏,由无序变为有序的相变过程。600 C 处有一尖锐吸热峰表示该化合物的熔化过程。

化合物的 IR 数据显示:3200 cm^{-1} 和 1635 cm^{-1} 处的强吸收峰表明化合物中的结晶水存在,965 cm^{-1} 和 954 cm^{-1} 处的强吸收峰表示 Nb—O_i, W—O_i 的弯曲振动,836 cm^{-1} 处的强吸收峰表示 —O—O— 弯曲振动,Nb—O—W 键的振动则表现为 792 cm^{-1} 、775 cm^{-1} 、560 cm^{-1} 。

2.2 晶体结构分析

选取大小为 0.4 mm × 0.3 mm × 0.3 mm 的单晶在 Enraf-Nonius CAD-4 型四圆衍射仪上,在 $0^\circ < 2\theta < 50^\circ$ 范围内以 $\omega/2\theta$ 方式扫描,收集衍射强度数据。共得独立衍射点 940 个,其中 212 个可观察点 [$I > 3\sigma(I)$],所有衍射数据经 L_p 校正及经验吸收校正,以 Patterson 法和差值 Fourier 法得所有非氢原子的位置。最后利用全矩阵最小二乘法修正至收敛得偏差因子 $R=0.055$ 。

晶体属立方晶系,晶胞参数: $a=1.064(1)$ nm, $V=1.205(5)$ nm³, $D_c=4.388$ g/cm³, $D_m=4.396$ g/cm³, $Z=1$; $F(000)=1380$,吸收系数(μ)=190.34。空间群 $Pm\bar{3}m$,各非氢原子的坐标及热参数列于表 1。主要键长和键角的数据列于表 2 和表 3。过氧铌钨酸根阴离子的构型见图 1。

表 1 非氢原子的坐标及热参数

Table 1 Non-Hydrogen Atomic Coordinates and Thermal Parameter

atom	x	y	z	B/nm ²
W, Nb	0.2343(1)	0.000	0.2343	0.0098(2)
K ₁	0.000	0.500	0.000	0.040(3)
K ₂	0.500	0.500	0.168(7)	0.21(2)
O ₁	0.348(2)	0.000	0.348	0.044(8)
O ₂	0.127(2)	0.304(3)	0.127	0.081(5)
O ₃	0.096(3)	0.096	0.096	0.065(4)

表 2 键长

Table 2 Bond Lengths

nm

WNB-O ₁	0.1710(5)	O ₃ -O ₃	0.204(1)
WNB-O ₂	0.1917(9)	K ₁ -O ₂	0.2831(7)
WNB-O ₃	0.2320(6)	K ₂ -O ₁	0.290(2)

表 3 键角

Table 3 bond Angles

(°)

O ₁ -WNB-O ₂	98.5(4)	O ₁ -WNB-O ₃	153.9(1)
O ₁ -WNB-O ₂	98.5(5)	O ₁ -WNB-O ₃	153.9(1)
O ₁ -WNB-O ₂	98.5(4)	O ₂ -WNB-O ₂	87.9(4)
O ₁ -WNB-O ₂	98.5(5)	O ₂ -WNB-O ₂	89.7(3)
O ₂ -WNB-O ₂	162.9(6)	O ₂ -WNB-O ₂	87.9(4)
O ₂ -WNB-O ₃	63.8(3)	O ₂ -WNB-O ₃	100.2(4)
O ₂ -WNB-O ₃	100.2(4)	O ₂ -WNB-O ₃	63.8(3)
O ₂ -WNB-O ₂	162.9(6)	O ₂ -WNB-O ₃	100.2(4)
O ₂ -WNB-O ₂	89.7(3)	O ₂ -WNB-O ₃	63.8(5)
O ₂ -WNB-O ₃	63.8(5)	O ₃ -WNB-O ₃	52.1(2)
O ₂ -WNB-O ₃	100.2(4)	O ₃ -O ₃ -O ₃	90.001(3)
O ₂ -K ₁ -O ₂	180.1(7)	O ₁ -K ₂ -O ₁	104.0(8)
O ₂ -K ₁ -O ₂	122.9(4)	O ₁ -K ₂ -O ₁	67.8(5)
O ₂ -K ₁ -O ₂	57.1(4)	O ₂ -K ₁ -O ₂	85.0(4)
O ₂ -K ₁ -O ₂	95.0(4)		

3 结构的描述与讨论

由图 1 可见,过氧化物的阴离子骨架呈现一种高对称的但又不同于 Keggin 结构的全新十二聚构型。其中心的八个过氧原子(O₃)处于一个棱长约为 0.204 nm 的正方体八个顶点上,十二个金属原子位于该正方体的十二条棱的中点与中点对角联线的延长线上。与 WNB-O₁(端氧)键轴同方向,与棱的距离为 0.141 nm。每个金属原子分别与两个过氧原子(O₃)和五个普通的氧原子(四个桥氧原子 O₂,一个端氧原子 O₁)构成一个变形的五角双锥。金属原子周围的四个桥氧原子(O₂)处于同一平面,金属原子处于该平面上方 0.0267 nm。每个过氧原子分别和三个金属原子相连,与金属原子的距离为:WNB-O₃(0.233 nm)与处于 Lindquist 结构中的中心氧原子与铌原子的距离 Nb-O_c(0.237 nm)非常接近^[6,7]。金属原子与端氧原子(O₁)和桥氧原子(O₂)的距离分别为:WNB-O₁(0.1716 nm);WNB-O₂(0.1926 nm),与通常的 M-O₁(0.1718 nm),M-O₂(0.1930 nm)也十分接近^[8,9]。这充分验证了红外光谱所表征的结果。

虽然在形成过氧化物后,过氧键长有所增长,由原来在过氧化氢中的 0.148 nm 增长为 0.204 nm。同时过氧基与金属原子的成键夹角较小(O₃-WNB-O₃),为 52.1°,比一般的五角双锥中的正常角度(71-72°)小,表明键存在一定的张力。但是由于过氧原子对称地处于内部,而且整个阴离子结构中的各原子都处于一种高度对称的状态,原子之间的作用力非常平衡。因此实验结果表明该过氧化物具有较强的稳定性。

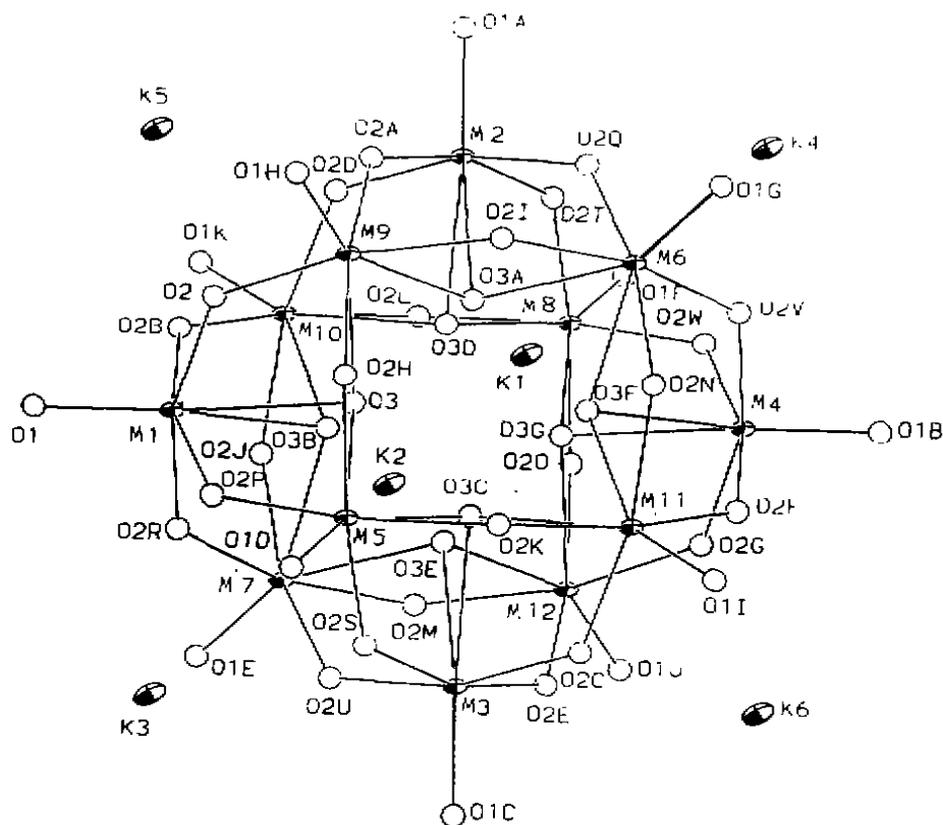


图 1 $[H_4Nb_4W_8O_{36}(O_2)_4]^{9-}$ 的构型图
Fig. 1 Ionic structure of the $[H_4Nb_4W_8O_{36}(O_2)_4]^{9-}$

参 考 文 献

- [1] Pramdi J. *Tetrahedron Lett.*, **1980**, *27*, 2617.
- [2] Artykbaer T., Ibragimova M. *Tezisy Dokl., Vses. Sovetskikh Soedem, Russ* **1973**, *81*.
- [3] Penteld B. R. *Acta Crystallogr.*, **1964**, *17*, 1127.
- [4] ZHU Si-san (朱思三), GU Yi-Dong (顾翼东) *Goudeng Xuebao Huaxue Xuebao (Chemical Journal of Chinese University)*, **1982**, *3*, 138.
- [5] Clarence W. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1908**, *30*, 1637.
- [6] Goiffon A., Phitippot E., Maurin M. *Rev. Chem. Miner.* **1980**, *17*, 466.
- [7] Boyer M., Le Mear B. C. *R. Acad. Sci. Ser. C*, **1975**, *281*, 59.
- [8] Filowitz M., Ho R. K. C., Klemperer W. G., Shum, W. *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 93.
- [9] Bhattacharyya R. G., Biswas S. *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 4297—4300.

PREPARE AND STRUCTURE DETERMINATION OF POTASSIUM PEROXYNIOBATUNGSTATE

LIN Bing-Fa

(*Shanghai Pudong Education College, Shanghai 200125*)

ZHU Si-San XIE Gao-Yang

(*Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433*)

CHEN Jian HU Chun-Hua

(*Center of Analysis and Measurement, Fudan University, Shanghai 200433*)

The new potassium peroxytantalate $[\text{K}_8\text{H}_4\text{Nb}_4\text{W}_6\text{O}_{36}(\text{O}_2)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ was prepared by white powdery tungstic acid, potassium niobate and hydrogen peroxide. The crystal structure was determined by X-ray single crystal diffraction techniques. The crystal belongs to cubic system with space group $Pm\bar{3}m$. The unit cell parameters are $a=1.064(1)\text{ nm}$, $V=1.205(5)\text{ nm}^3$, $Z=1$ $D=4.388\text{ g/cm}^3$.

Keywords: potassium peroxytantalate white powdery tungstic acid
crystal structure