

电分析化学在杂多酸(盐)研究中的应用

——稀土钨砷、钨镓及钨钛杂多配合物氧化还原性质的研究^①

王为清*

张秀媚

刘景福

(哈尔滨工程大学化工系, 哈尔滨 150001) (东北师范大学化学系, 长春 130024)

摘要 应用电化学方法, 系统研究Keggin结构稀土取代衍生物 $\text{Ln}(\text{MW}_{11})_2$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Ti}, \text{Ga}$, $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}$) 在溶液中的氧化还原性质, 得其氧化顺序, 提出还原机理。

关键词 含钨稀土杂多化合物, Keggin结构, 氧化还原

杂多酸及其衍生物不仅在有机反应中可用作优良的新型催化剂^[1], 在电化学理论方面, 应用杂多酸修饰微电极的报道也逐渐增多^[2~4]. 作为多电子氧化剂, 杂多酸(盐)的氧化性可通过改变中心原子或配位的结构原子来调变. 王恩波曾系统地研究了钼系列稀土取代衍生物的氧化还原性质^[5], 但有关钨系列稀土取代衍生物的氧化还原性质研究则很少. 本文主要通过电化学方法, 系统研究钨系列稀土取代衍生物溶液中的氧化还原性质, 提出其还原机理, 比较了稀土杂多阴离子的第一极谱半波还原电位 $E_{1/2}$ 的顺序.

1 实验部分

仪器与试剂 极谱测定用美国普林斯顿公司多功能极谱仪. 恒电位电解采用BAS-100A电化学分析系统, BAS恒电位仪. pH-10A数字酸度/离子计测pH值, 支持电解质为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HAc-NaAc}$ 的缓冲溶液, 用二次石英蒸馏水配制. 通氮除氧, 其余试剂均为分析纯.

样品 以下样品 $\text{K}_{11}[\text{Ln}(\text{AsW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}^{[6]}$, $\text{K}_{11}[\text{Ln}(\text{GaW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}^{[7]}$, $\text{K}_{13}[\text{Ln}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}^{[8]}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}$) (简记为 $\text{Ln}(\text{AsW}_{11})_2$, $\text{Ln}(\text{GaW}_{11})_2$, $\text{Ln}(\text{TiW}_{11})_2$), 均为本研究组合成的新化合物. 制备方法见文献[6~8]. 元素分析结果与理论计算值相当吻合.

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

如表1所列, $\text{Ln}(\text{MW}_{11})_2$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Ga}, \text{Ti}$) 的红外光谱均呈现表征Keggin杂多化合物的 $\nu_{\text{W}-\text{Od}}$, $\nu_{\text{M}-\text{Oa}}$, $\nu_{\text{W}-\text{Ob-w}}$, $\nu_{\text{W}-\text{Oc-w}}$ 四种基本特征振动峰, 表明该化合物具有Keggin结构.

^① 本文1995-04-22收到, 1995-07-01收到修改稿; 国家自然科学基金资助项目

表1 $\text{Ln}(\text{MW}_{11})_2$ ($\text{M}=\text{As}, \text{Ti}, \text{Ga}$) 的红外光谱数据
Tab. 1 IR spectra data of $\text{Ln}(\text{MW}_{11})_2$ ($\text{M}=\text{As}, \text{Ti}, \text{Ga}$)

化合物	$\nu(\text{W}-\text{Oa})$	$\nu(\text{W}-\text{Ob}-\text{W})$	$\nu(\text{W}-\text{Oc}-\text{W})$	$\nu(\text{M}-\text{Oa})$
$\text{La}(\text{AsW}_{11})_2$	965.6	815.7	758.2 703.1	472.6
$\text{Dy}(\text{AsW}_{11})_2$	962.2	824.6	761.8	473.5
$\text{La}(\text{TiW}_{11})_2$	945	876	788 760	701
$\text{Dy}(\text{TiW}_{11})_2$	949	878	797	690
$\text{Ce}(\text{GaW}_{11})_2$	935	875	755 690	535
$\text{Dy}(\text{GaW}_{11})_2$	935	870	760 690	540

2.2 $^{183}\text{WNMR}$

表2 列出 $\text{La}(\text{AsW}_{11})_2$ 、 $\text{La}(\text{GaW}_{11})_2$ 的 $^{183}\text{WNMR}$ 数据,在合成的化合物阴离子中有6种不同配位环境的钨原子,其配位的钨原子数依次为2:2:2:2:2:1,表明合成的新化合物阴离子当具有A型Keggin阴离子结构。

表2 $^{183}\text{WNMR}$ 数据
Tab. 2 $^{183}\text{WNMR}$ data of the complexes

化合物	化学位移 δ (10^{-6}m)			
$\text{La}(\text{AsW}_{11})_2$	-86.59(2) ^a	-91.89(1)	-102.08(2)	-103.25(2)
	-122.46(2)	-138.35(2)		
$\text{La}(\text{GaW}_{11})_2$	-87.28(2)	-92.26(2)	-124.14(2)	-158.80(1)
	-178.00(2)	-179.46(2)		

a. $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ 溶液, $\text{pH}=6$ b. 相对强度

2.3 电化学分析

极谱波半波电位 表3 列出 $\text{Ln}(\text{MW}_{11})_2$ 极谱波的半波电位 $E_{1/2}$ 。由表可知,三个系列的稀土杂多化合物都有两个 $\text{W(VI)}-\text{W(V)}$ 还原波,稀土离子未发生还原。

酸度对极谱半波电位的影响 在 pH 为3.7~5.7 范围内测定了 $\text{La}(\text{AsW}_{11})_2$ 、 $\text{La}(\text{TiW}_{11})_2$ 和 $\text{Gd}(\text{GaW}_{11})_2$ 的还原峰电位 $E_{1/2}$ 及 $E_{1/2}$ 与 pH 的关系,分别示于表4、图1。

表3 $\text{Ln}(\text{MW}_{11})_2$ ($\text{M}=\text{As}, \text{Ti}, \text{Ga}$) 的极谱波 $E_{1/2}$ (mV)Tab. 3 Polarographic half-wave potential (mV) of $\text{Ln}(\text{MW}_{11})_2$ ($\text{M}=\text{As}, \text{Ti}, \text{Ga}$)

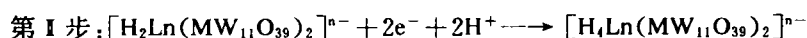
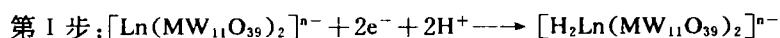
化 合 物	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy
$\text{La}(\text{AsW}_{11})_2$	-688	-684	-688	-680	-680	-678	-674	-684
	-830	-830	-850	-830	-826	-812	-812	-814
$\text{La}(\text{TiW}_{11})_2$	-596	-588	-592	-594	-600	-604	-596	-596
	-724	-720	-728	-728	-736	-732	-732	-740
$\text{La}(\text{GaW}_{11})_2$	-628	-636	-628	-604	-620	-608	-664	-624
	-784	-796	-780	-776	-776	-776	-776	-772

a. $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HAc-NaAc, pH=4.7 b. $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HAc-NaAc, pH=4.7表4 $\text{Ln}(\text{MW}_{11})_2$ ($\text{M}=\text{As}, \text{Ti}, \text{Ga}$) 在不同 pH 下的 $E_{1/2}$ (mV)Tab. 4 Polarographic half-wave potential of $\text{Ln}(\text{MW}_{11})_2$ ($\text{M}=\text{As}, \text{Ti}, \text{Ga}$) in difference pH

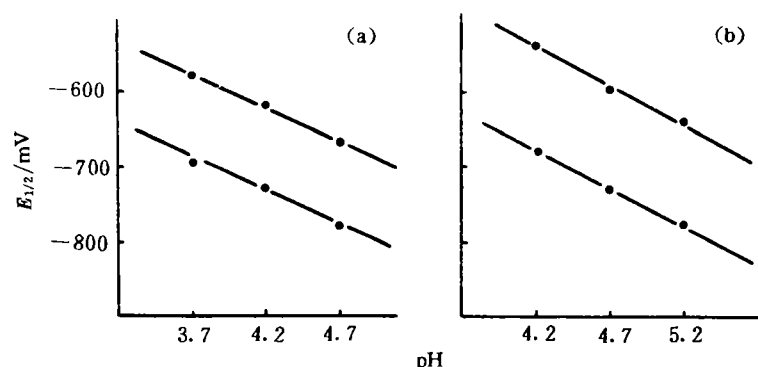
化合物	pH					$\partial E_{1/2} / \partial \text{pH}$
	3.7	4.2	4.7	5.2	5.7	
$\text{La}(\text{AsW}_{11})_2$	-626	-652	-688	-716	-736	-60
	-764	-796	-830	-860	-886	
$\text{La}(\text{TiW}_{11})_2$		-532	-596	-632		-61
		-676	-724	-776		
$\text{Gd}(\text{GaW}_{11})_2$	-572	-612	-664			-60
	-636	-728	-776			

a. $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HAc-NaAc, pH=4.7 b. $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HAc-NaAc, pH=4.7

如图1, 杂多阴离子的 $E_{1/2}$ 随 pH 的增大而负移, 表明还原过程伴随有质子化, 而且 pH 与 $E_{1/2}$ 在一定范围内呈线性关系. 对有质子参加的可逆电极反应, $E_{1/2}$ 对 pH 作图的斜率 $\partial E_{1/2} / \partial \text{pH} = -59 m/n$ (mV). 当 $n=2$ 时, 若 $\partial E_{1/2} / \partial \text{pH} = 59 \text{ mV}$, 则质子数 (m) 约为 2. 由表4 所给数据可推知, 在还原过程中得两电子的同时加合了两个质子, 其还原机理为



中心原子对杂多阴离子氧化还原性的影响 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HAc-NaAc, pH=5.2 的电解质溶液中, $\text{La}(\text{AsW}_{11})_2$, $\text{La}(\text{TiW}_{11})_2$, $\text{La}(\text{GaW}_{11})_2$ 的第一极谱波 $E_{1/2}$ 的数据分别为 -716、-732、-800 (mV), 相应的氧化顺序为 $\text{La}(\text{AsW}_{11})_2 > \text{La}(\text{TiW}_{11})_2 > \text{La}(\text{GaW}_{11})_2$ 改换极谱底液并不改变它们的相对顺序. 由于实验条件相同, 杂多化合物的结构和取代原子相同, 被还原的金属也相同 (皆为钨), 因此 $E_{1/2}$ 的不同可归结于中心原子的影响. 实验结果表明第一极谱 $E_{1/2}$ 与

图1 $\text{La}(\text{TiW}_{11})_2$ 、 $\text{Gd}(\text{GaW}_{11})_2$ 的 $E_{1/2}$ 与 pH 关系Fig. 1 Polargraphic half-wave potential vs pH diagrams of (a) $\text{La}(\text{TiW}_{11})_2$, (b) $\text{Gd}(\text{GaW}_{11})_2$

阴离子负电荷呈线性关系,说明静电效应是影响杂多阴离子氧化性的主要因素.

恒电位电解 称取 0.638 3 g (100.2 μmol) $\text{La}(\text{AsW}_{11})_2$ 溶于 1 mol $\cdot \text{dm}^{-3}$ HAc-NaAc (pH = 4.53) 的电解质溶液中,以大面积汞为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂丝为对电极.在高纯氮气氛下搅拌,在 -0.7 V 下恒电位电解.还原终了时的电子数为 2 (220 μeq);继续在 -0.9 V 电解,终了时的电子数也为 2 (222 μeq),此证明钨原子还原过程的第 I、II 还原峰均为两电子加合两质子还原过程,这一结果与极谱法结果完全一致.

3 结 论

稀土钨砷、钨镓及钨钛杂多配合物的钨原子还原机理为两步两电子加合两质子过程,稀土杂多阴离子的第一极谱半波电位 $E_{1/2}$ 的顺序为 $\text{La}(\text{AsW}_{11})_2 > \text{La}(\text{TiW}_{11})_2 > \text{La}(\text{GaW}_{11})_2$,表明静电效应是影响杂多阴离子氧化性的主要因素.

Application of Electroanalytical Chemistry in Heteropoly Compounds System —

Studies on the Redox Properties of Bis(undecatungstometalate) Lanthanates

Wang Weiqing Zhang Xiumei

(Department of Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001)

Liu Jingfu

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

Abstract The redox properties of $\text{Ln}(\text{MW}_{11})_2$ ($\text{M} = \text{As, Ti, Ga}$; $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy}$) are systematically studied. It has been found that the redox order is $\text{La}(\text{AsW}_{11})_2 >$

$\text{La}(\text{TiW}_{11})_2 > \text{La}(\text{GaW}_{11})_2$. The reduction process of $\text{Ln}(\text{MW}_{11})_2$ anion has been discussed.

Key words Undecatungstometalate lanthanetes, Redox, Keggin structure

References

- 1 Noritaka Mizuno, Makoto Misono. Heteropolyanions in catalysis. *J. Mol. Catal.*, 1994, 86(1-3):319~342
- 2 Keita B. Nadjo L. Surface modications with heteropoly and isopoly oxometalates. *J. Electroanal. Chem.*, 1990, 287: 149~157
- 3 Hyunkyung Sung et al. Polypyrrole with heteropolytungstate anions. *Electrochimica Acta.*, 1994, 39(5): 645~650
- 4 王宝新,董绍俊. 同多酸和杂多酸修饰微电极的电化学研究. 分析化学,1992,20(9):1 069~1 073
- 5 王恩波等. Keggin 结构和 Dawson 结构杂多酸(盐)及其衍生物的氧化还原性质研究. 中国科学(B 辑),1990, 2:130~136
- 6 刘景福等. 镧系元素的杂多钨酸盐的合成与性质研究. 高等学校化学学报,1986,7(7):565~568
- 7 Jingfu Liu et al. Synthesis and characterization of Bis(undecatungstogallate) Lanthanates of potassium. *Inorg. Chim. Acta.* 1989(164): 179~183
- 8 Jingfu Liu et al. Synthesis and Characterization of undecatungstotitanates incorporating a lanthanide or a transition metal. *Transition Met. Chem.*, 1991, 16:169~172

www.cnki.net