

电解酸化法制备钨硼酸

彭 军 王思波 郑汝骊

(东北师范大学化学系, 长春)

在有机合成中具有优良催化性能的杂多酸已被越来越多的人所熟悉。钨硼酸则是其中研究最早的杂多酸之一。其制备方法已有多人从事过研究。最为人们熟知的是 Сорзих 法^[1]: 把钨酸钠溶液用盐酸酸化并和 140 倍于化学计量的硼酸一起煮沸。该方法的缺点是: 1. 要求硼酸极大过量; 2. 需要煮沸溶液若干小时并外加无机酸酸化溶液; 3. 得到的是两种钨硼酸(四方酸和六方酸)的混合物。要得到纯品尚须多次重结晶, 使本来不高的产率变得更低。后人曾试图对该法加以改进或采用其他办法以制备钨硼酸。这些方法各有利弊。如 Никитина 按化学计量合成了钨硼酸^[2], 她是以加热 22 小时为代价成功的。美国专利文献^[3]介绍利用可水解的钨化合物制备“无碱”钨硼酸, 但其产率仅 5%。也有人以偏钨酸盐为原料用离子交换法制钨硼酸^[4], 其产品纯度不容易保证。我们的工作采用电解酸化以制备钨硼酸。通过控制不同的电解条件, 我们制备出了纯净的四方酸和六方酸。前者的产量比重复 Сорзих 法所得到的高约 10%, 后者的产量则提高了 5 倍^[5]。在我们的方法中, 原料可节省 83%, 而产品钠含量仅是 Сорзих 法的 6%。

实 验 部 分

原理: 钨酸钠 ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 和硼酸 (H_3BO_3) 的混合溶液做阳极液, 蒸馏水做阴极液。用铂片和镍片(均为 $7 \times 4\text{cm}^2$) 分别做阳极和阴极。

在电解过程中, 阳极区氢离子浓度不断增加, 原料液在缓慢酸化过程中不断发生缩合反应, 逐渐生成杂多酸。我们选用 P102 型聚苯醚均相阳膜(湖州化工厂生产)作为电解隔膜, 以容量 1.4 升的有机玻璃槽做电解槽。极板间距 13 厘米。

实验分两阶段进行: 首先寻找钨硼酸的生成条件, 而后摸索制备钨硼酸的最佳条件。

在第一阶段工作中拟定了考察电流密度、钨酸钠浓度、原料配比和原料液用量四个因子各三种水平的实验计划(见表 1)。采用了 $L_9(3^4)$ 正交试验设计, 每次实验均当 pH 值降到 3.0 时停止电解, 而后加入乙醚和硫酸萃取, 得到的萃取物减压蒸发干燥。若生成钨硼酸的反应完全, 产物硼含量应为 0.35% 左右。试验的结果及其方差分析列于表 2。从表 2 可见, I_A 、 II_A 、 III_A 数值极为接近, 这说明因子 A 的改变对试验结果几无影响。因此我们对实验结果作方差分析时把 A 列作为试验误差列。方差分析结果表明, 在钨硼酸的生成反应中, 原料配比是高度显著的因素, 原料液用量也具有一定的影响, 而钨酸钠浓度的大小对实验结果影响不显著。钨硼酸生成的适宜条件是: 硼酸与钨酸钠的摩尔比为 1:1; 钨酸钠浓度取 0.4 或 0.6M 均可; 原

本文 1984 年 10 月 5 日收到。1984 年 12 月 24 日收到修改稿。

表1 第一阶段试验设计的因子和水平

因 子 \ 水 平		1	2	3
A	电流密度 (A/cm ²)	0.07	0.04	0.02
B	原料配比 (B:W)	1:1	1:6	1:12
C	钨酸钠浓度 (M)	0.6	0.4	0.2
D	原料液用量 (ml)	800	460	200

表2 第一阶段正交试验设计 (L₉(3⁴)) 的结果及其方差分析

实验号 \ 列号(因子)	A	B	C	D	y _i (B%)	y' _i = 100y _i
1	1	1	1	1	0.35	35
2	1	2	2	2	0.17	17
3	1	3	3	3	0.04	4
4	2	1	2	3	0.35	35
5	2	2	3	1	0.09	9
6	2	3	1	2	0.16	16
7	3	1	3	2	0.35	35
8	3	2	1	3	0.09	9
9	3	3	2	1	0.11	11
I _j	56	105	60	55	$G = \sum_{i=1}^9 y_i = 171$ $G^2 = 29240$ $CT = G^2/9 = 3249$ $S_{总} = \sum_{i=1}^9 y_i^2 - CT$ $= 1270$ $F_{0.01}(2, 2) = 99.0$ $F_{0.05}(2, 2) = 19.0$ $F_{0.10}(2, 2) = 9.00$	
II _j	60	35	63	68		
III _j	55	31	48	48		
R _j ² = I _j ² + II _j ² + III _j ²	9761	13211	9873	9953		
R _j ² /3	3254	4404	3291	3318		
S _j = R _j ² /3 - CT	5	1155	42	69		
f _j	2	2	2	2		
平均偏差平方和	2.5	577	21	34.5		
F _比	—	23.08	8.4	13.8		
显著性		**	不显著	⊗		

** 高度显著。 ⊗ 有一定影响。

料液用量多一些为好, 根据电解槽容量取为 600ml。按照这样的条件我们合成出了两种钨硼酸(四方酸和六方酸)的混合物。

在第二阶段工作中, 我们按照考察原料配比、电解温度、最终电解液 pH 值三个因子各三种水平的正交试验计划 (L₉(3⁴)) 进行实验(见表 3)。每次实验均取 0.6M 钨酸钠溶液 600ml, 电流密度 0.05A/cm², 电解液陈化十五小时后加入等体积乙醚和硫酸萃取, 萃取物加少量水减

表3 第二阶段试验设计的因子和水平

因 子 \ 水 平		1	2	3
A	原料配比 (B:W)	1:1	2:1	3:1
B	最终电解液 pH 值	3	5	4
C	电解温度(°C)	70	60	40

压蒸发至晶体析出。根据两种酸在产品中的比例,寻找制备它们的最佳条件。试验的结果及其方差分析列于表4。在表4中, y_i 列内的正号代表四方酸晶体,负号代表六方酸晶体,其绝对值代表两种酸的含量之比,它表示生成两种酸的倾向性。 I_j 、 II_j 、 III_j 行分别代表各因子每种水平的试验结果的代数和。方差分析表明,电解液的pH值和电解温度是分别制备两种酸的显著性条件,而原料配比对结果仅有一定的影响。从表4明显可见,在这一正交试验中,组合 $A_1B_2C_3$ 是制备六方酸的最佳条件,而组合 $A_2B_1C_1$ 是制备四方酸的最佳条件。根据以上摸

表4 第二阶段正交试验设计($L_9(3^4)$)的结果及其方差分析

实验号 \ 列号(因子)	A	B	C		y_i	
1	1	1	1	1	+1	
2	1	2	2	2		-1
3	1	3	3	3	+0.2	-0.8
4	2	1	2	3	+1	
5	2	2	3	1	+0.1	-0.9
6	2	3	1	2	+1	
7	3	1	3	2	+0.6	-0.4
8	3	2	1	3	+0.5	-0.5
9	3	3	2	1	+0.8	-0.2
I_j	-0.6	+2.2	+2.0	+0.8	$G = \sum_{i=1}^9 y_i = +1.4,$ $G^2 = 1.96,$ $CT = G^2/9 = 0.22,$ $S_{总} = \sum_{i=1}^9 y_i^2 - CT$ $= 5.18,$ $F_{0.01}(2, 2) = 99.0,$ $F_{0.05}(2, 2) = 19.0,$ $F_{0.1}(2, 2) = 9.00$	
II_j	+1.2	-1.8	+0.6	+0.2		
III_j	+0.8	+1.0	-1.2	+0.4		
$R_j^2 = I_j^2 + II_j^2 + III_j^2$	2.44	9.08	5.80	0.84		
$R_j^2/3$	0.81	3.03	1.93	0.28		
$S_j = R_j^2/3 - CT$	0.59	2.81	1.71	0.06		
f_j	2	2	2	2		
平均偏差平方和	0.30	1.41	0.86	0.03		
$F_{比}$	10	47	28.6	—		
显著性	⊗	*	*			

* 显著。

索的条件并稍加调正,我们进行了分别制备两种酸的实验如下:

六方酸: 0.6M $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (AR) 溶液 600ml, 按 B:W = 1:1 加入 H_3BO_3 (AR), 以电流密度 $0.04\text{A}/\text{cm}^2$ 电解至 pH 5.0 停止 (槽电压 9V, 电解温度 35°C , 电解时间 12 小时), 然后加入 600ml 硫酸溶液 (1:1, AR) 和 500ml 乙醚 (AR) 进行萃取, 分离出最下层萃取物, 加少量水, 减压驱醚。在上述条件下, 100 克钨酸钠可得 48 克六方酸, 产量是 Copaux 法的 6 倍。

四方酸: 配制 B:W = 2:1 的混合溶液, 以电流密度 $0.05\text{A}/\text{cm}^2$ 、电解温度 65°C , 电解至 pH3.0 停止 (槽电压 7V, 电解时间 10 小时), 同上处理, 100 克钨酸钠可得 52 克四方酸, 比重复 Copaux 法所得到的多约 10%, 节省硼酸 83%。

结 果 和 讨 论

1. 产品组成的化学分析。由于硼在钨硼酸中含量仅占 0.3%, 所以我们对硼含量的测定方法给予特别注意。钨硼酸中硼含量的测定, 采用氢氧化钡沉淀分离—中和法^[6]和偏硼酸钙重量法。按 B:W = 1:12 配制的已知硼含量的标准试样做分析, 结果相对误差均小于 1%, 这证明上述两种方法都是可用的。钨的分析用 8-羟基喹啉重量法。水的含量由热重分析确定。产品组成以重量百分数表示各为: 四方酸 ($\text{H}_2[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$): B-0.36, WO_3 92.34, 失重 5.87 (计算值分别为 0.36, 93.12, 5.72); 六方酸 ($\text{H}_2[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$): B 0.33, WO_3 86.03, 失重 13.21 (计算值分别为 0.33, 85.87, 13.06)。

2. 红外吸收光谱。仪器: FTIR 7199B 型红外光谱仪。四方酸: 1002(m), 960(s), 918(s), 814(vs), 613(vw), 507(m), 424(w)。六方酸: 1010(m), 966(s), 910(s), 835(s), 679(s), 529(m), 447(w)。四方酸与 $\alpha\text{-K}_2\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$ 的红外光谱基本一致^[7]。六方酸红外光谱尚未见报道。

3. 紫外吸收光谱。仪器: 日本岛津 UV-190 型紫外光谱仪。六方酸和四方酸分别在 254 和 255nm 处有一强吸收峰。

4. 碱度的测定。仪器: XD-2 和 DX-1 型自动电位滴定仪。用乙二醇作溶剂、甲醇钠作滴定剂, 测定了产物的碱度。两种酸的滴定曲线不尽一致, 但在相当于五元酸处均有突跃。

5. X-射线分析和热分析的结果表明两种酸存在着不同的晶体结构和热性质的差异。

6. 产品纯度的检验。使用 WPG-100 型平面光栅摄谱仪做发射光谱分析没有发现可觉察的杂质。用光电倍增管改进的 HG-1 型火焰光度计对电解产品、二次蒸馏水和经典法制钨硼酸作半定量分析表明产品纯度很高, 其钠含量仅是二次蒸馏水的 1.5 倍, 是 Copaux 法制钨硼酸的 6%。

参 考 文 献

- [1] Copaux, H., *Compt. Rend.*, 147 (1908), 973—6.
- [2] Никитина Е. А. и Солова О. Н., *Ж. О. Х.*, 27 (1957), 1: 10.
- [3] U. S. Patent, office 3,446,577 (1969).
- [4] U. S. Patent, office 3,425,794 (1969).
- [5] Souhay, P., *Bull. Soc. Chim. France*, 18(1951), 5: 365—9.
- [6] Burtseva, K. G. and Saval'skii, S. L., *Zh. Neorg. Khim.*, 19(1974), 6: 1539—42.
- [7] Claude Rocchigiolli-Deltcheef, Michel Fournier, *Inorg. Chem.*, 22(1983), 207—216.