

高氯酸钇冠醚配合物的研究

I. 三水高氯酸钇与 18-冠-6 在乙腈中配合行为的研究

任德厚* 贾普孝 薛刚林 薛鸿福 孙聚昌

(西北大学化学系, 西安)

近年来, 稀土冠醚配合物的研究受到重视, 但稀土高氯酸盐冠醚配合物的研究报道尚少^[1-3], 有关高氯酸钇与 18-冠-6(18C6)的配合物还未见报道. 我们用改进的半微量相平衡方法^[4]研究了 $Y(ClO_4)_3 \cdot 3H_2O$ -18C6- CH_3CN 三元体系在 20°C 时的溶解度, 以便确定三水高氯酸钇与 18-冠-6 在乙腈中能否形成配合物, 能生成几种配合物, 以及它们的相区如何, 为合成固态配合物提供依据. 在此基础上, 分离、制备了固态配合物, 利用化学分析, DTG、TG、DSO 以及电导考查了配合物的组成与性质.

实 验

仪器与试剂 WZS-1 型阿贝折光仪(上海光学仪器厂), TGS-2 型热分析仪(美国 Perkin-Elmer 公司)及 DSC-2 型热分析仪(美国 Perkin-Elmer 公司), DDS-11A 型电导仪(上海第二分析仪器厂). 18-冠-6: 四川沱江化工厂产品, 分析纯, 室温真空(6—7 mm Hg)干燥至恒重. $Y(ClO_4)_3 \cdot 3H_2O$: Y_2O_3 溶解于稀高氯酸溶液, 制得八水合高氯酸钇^[5]. P_2O_5 存在下 72°C 真空脱部分水制得, 经分析其组成为 $Y(ClO_4)_3 \cdot 2.994H_2O$. 乙腈: 分析纯, 按文献[6]方法干燥提纯, 经测定折光率与文献值符合.

分析方法 钇用 EDTA 配位滴定法. 乙腈与水用挥发失重法. 已知样的实验结果表明, 当盐、冠醚摩尔比接近 1:1 或冠醚量较多时, 在浓 H_2SO_4 干燥器中挥发至恒重所失重量恰好等于加入的乙腈量, 于 65—70°C 烘至恒重时所失重量, 基本上与理论失水量一致. 多盐少冠醚样品则在 P_2O_5 真空干燥时所失重量与所加的乙腈量相等. 18C6 由差减法求得.

相平衡研究方法 采用的相平衡研究方法同文献[4], 我们将合成复体法与湿渣法联合使用. 因此, 配样时各样管中所取各种试剂的量均是准确称量的, 这样就得到了合成复体组成, 即物系点.

温度控制在 $20 \pm 0.05^\circ C$. 用测定液相折光率和配位滴定测定液相钇离子浓度来检查平衡是否到达. 结果表明约 14 天即达平衡. 然后取样并用前述方法测定其各成分含量.

结 果 与 讨 论

相平衡 $Y(ClO_4)_3 \cdot 3H_2O$ -18C6- CH_3CN 三元体系在 20°C 时的溶解度测定结果及合成复体组成绘于图 1.

由图1可以看出, 各液相点与相应的湿固相点和物系点一般均较好地地一条直线上. 该体系在 20°C 时溶解度曲线由四支组成: AB 支与盐的固相相对应; BC 支与 $Y(ClO_4)_3 \cdot 18C6 \cdot 3H_2O \cdot 2.5CH_3CN$ 的固相相对应; CD 支与 $Y(ClO_4)_3 \cdot 2(18C6) \cdot 3H_2O \cdot 2CH_3CN$ 的固相相对应以及 DE 支与 18-冠-6 的固相相对应. B 点为 $Y(ClO_4)_3 \cdot 3H_2O$ 与 $Y(ClO_4)_3 \cdot 18C6 \cdot 3H_2O \cdot 2.5CH_3CN$ 的共饱和点; C 点是 $Y(ClO_4)_3 \cdot 18C6 \cdot 3H_2O \cdot 2.5CH_3CN$ 与 $Y(ClO_4)_3 \cdot 2(18C6) \cdot 3H_2O \cdot 2CH_3CN$ 的共饱和点; D 点为 $Y(ClO_4)_3 \cdot 2(18C6) \cdot 3H_2O \cdot 2CH_3CN$ 与 18-冠-6 的共饱和点.

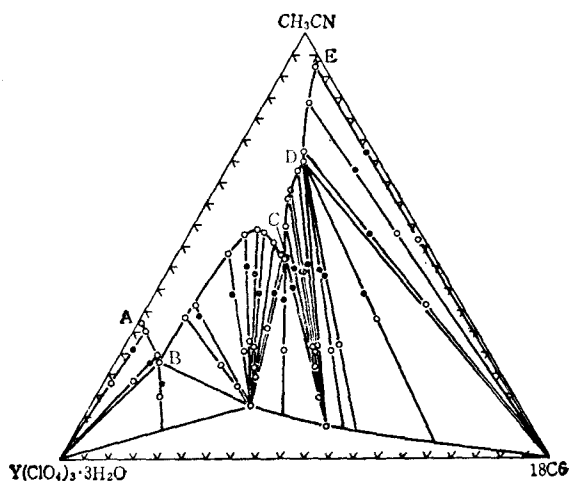


图1 $Y(ClO_4)_3 \cdot 3H_2O$ -18C6- CH_3CN
三元体系在 20°C 的溶解度
○—液相点与湿固相点; ●—物系点

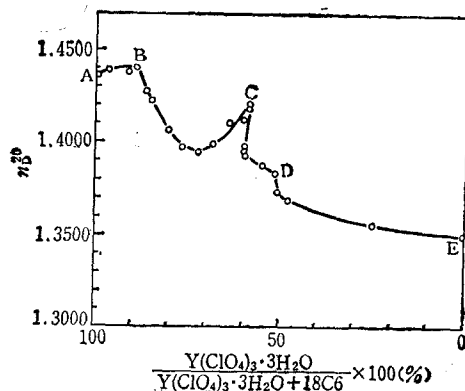


图2 $Y(ClO_4)_3 \cdot 3H_2O$ -18C6- CH_3CN
体系在 20°C 时的饱和溶液折光率

总之, 该体系在 20°C 时形成两种化学计量的配合物, 其组成分别为 (%): $Y(ClO_4)_3 \cdot 3H_2O$ (54.60), 18C6 (32.70), CH_3CN (12.70) 及 $Y(ClO_4)_3 \cdot 3H_2O$ (41.95), 18C6 (50.25), CH_3CN (7.80). 前者为固液同成分化合物, 后者为固液异成分化合物.

取样的同时, 我们还测定了各饱和溶液的折光率, 并计算了饱和溶液的盐、冠醚份组成, 结果示于图 2.

由图 2 可以看出, 饱和溶液的折光率曲线也由四支组成, 恰与溶解度曲线相互对应.

考虑到冠醚与金属盐所形成的配合物中, 盐与水的摩尔比并不一定与所用水合盐中盐与水的摩尔比相一致. 我们考查了相平衡过程中水的行为. 根据测得的高氯酸钇含量和相应的水含量, 计算了部分液样与湿固样中水与高氯酸钇的摩尔比. 结果表明: 无论在液相中还是在固相中, 每摩尔高氯酸钇均带有三摩尔水. 这说明前述的相平衡结果是可靠的.

配合物的合成与性质 根据相平衡结果给出的形成配合物的条件, 分别按盐、冠醚摩尔比接近于 1:1 和 1:2 称取盐与 18C6, 然后加入适量乙腈, 发现盐、冠醚固体完全溶解后又有白色沉淀析出. 挥发部分溶剂后, 分离制得两种配合物, 在浓 H_2SO_4 干燥器中除去所有的 CH_3CN 至恒重, 配位滴定 $Y(ClO_4)_3$ 的含量, 用挥发失重法测定水的含量. 结果列于表 1.

表 1 数据表明, $Y(ClO_4)_3 \cdot 18C6 \cdot 3H_2O$ (1) 和 $Y(ClO_4)_3 \cdot 2(18C6) \cdot 3H_2O$ (2) 两种配合物样品的分析结果与计算值一致.

表 1 两种配合物的分析结果

样品号	成 分	实 测 值 (%)					计算值 (%)
		1	2	3	4	平均值 (%)	
1	$\text{Y}(\text{ClO}_4)_3$	54.79	54.74	54.80	54.86	54.80	54.88
	H_2O	7.62	7.68	7.63	—	7.64	7.66
2	$\text{Y}(\text{ClO}_4)_3$	39.82	39.88	39.81	39.90	39.85	39.93
	H_2O	5.56	5.52	5.59	—	5.56	5.57

配合物的电导 为了比较两种配合物中 ClO_4^- 的配位情况, 在相同摩尔浓度下, 分别测定了 **1**、**2** 及 $\text{Y}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的乙腈溶液的摩尔电导, 其值分别为: 454.5, 410.2 与 457.0 $\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. 说明在溶液中 ClO_4^- 基本上处于游离状态.

配合物的热分析 考查了 **1**、**2** 的热失重行为. 表 2 列出了两种配合物的 DTG 与 TG 的实验结果与预期结果的比较.

表 2 配合物 **1** 和 **2** 的 DTG 与 TG 结果

配合物	DTG 峰温 (°C)	测得失重 (%)	理论失重 (%)	相 应 的 反 应 过 程
1	57.5	7.40	7.66	$\text{Y}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 18\text{C}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Y}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 18\text{C}_6$
	118.0	15.00	15.15	$\text{Y}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 18\text{C}_6 \longrightarrow 5\text{Y}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4(18\text{C}_6)$
	—	17.10	17.02	$5\text{Y}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4(18\text{C}_6) \longrightarrow 4\text{Y}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3(18\text{C}_6)$
	397.2	83.00	84.00	$4\text{Y}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3(18\text{C}_6) \longrightarrow \text{Y}_2\text{O}_3$
2	64.5	5.30	5.57	$\text{Y}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2(18\text{C}_6) \cdot 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Y}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2(18\text{C}_6)$
	125.5	21.50	21.92	$\text{Y}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2(18\text{C}_6) \longrightarrow 5\text{Y}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7(18\text{C}_6)$
	211.5	39.50	39.64	$5\text{Y}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7(18\text{C}_6) \longrightarrow 4\text{Y}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3(18\text{C}_6)$
	403.0	86.30	88.36	$4\text{Y}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3(18\text{C}_6) \longrightarrow \text{Y}_2\text{O}_3$

以上结果说明我们对配合物热分解过程的判断比较符合实际.

还考查了两种配合物的热分析行为, 得到了它们的 DSC 曲线, 示于图 3 和图 4. 用钢、 K_2CrO_4 的熔化校准了热分析仪的测量与量热系统. 利用计算机积分求得 DSC 曲线相应峰的面积, 得到了两种配合物的脱水及热分解过程的热焓值. 结果汇列于表 3.

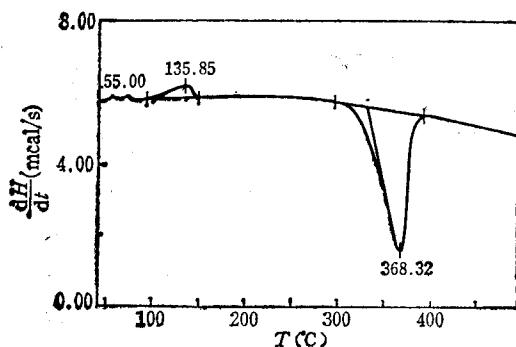
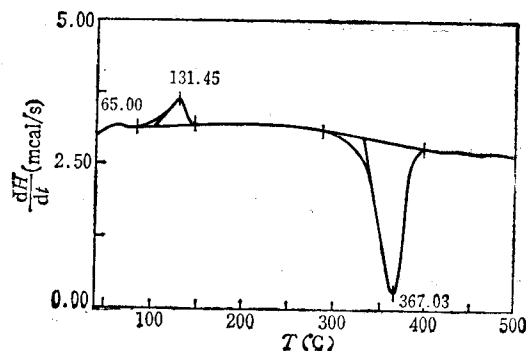
图 3 配合物 **1** 的 DSC 曲线图 4 配合物 **2** 的 DSC 曲线

表3 两种配合物的 DSC 结果

1		2	
峰 温 (°C)	ΔH (cal/mol)	峰 温 (°C)	ΔH (cal/mol)
55.00	13738.05(吸热)	65.00	11211.76(吸热)
135.85	38757.17(吸热)	131.45	55963.19(吸热)
—	—	—	—
368.32	440752.87(放热)	367.03	399772.94(放热)

以上结果与前述的热分解过程是相互对应的。由图3与图4的DSC曲线还可看出, 5:4转变成4:3和5:7转变成4:3的过程未显出明显的热效应, 这可能是分解放出18C6时吸热量与放出的18C6燃烧时放热量相抵消所致。

参 考 文 献

- [1] Bunzli, J. C. G.; Wessner, D.; Oahn, H. T. T., *Inorg. Chim. Acta*, **1979**, *32*, L33.
- [2] 肖文锦, 王静秋, 万捷, 杨智宽, 邱新发, 姜润和, 武汉大学学报, **1981**, (1), 66.
- [3] 王耕霖, 阎世平, 李学尧, 高等学校化学学报, **1983**, *4*, 13.
- [4] 蒋海盈, 任德厚, 薛鸿福, 何明安, 西北大学学报, **1986**, *16*, 21.
- [5] Serebrennikov, V. V., "Chemistry of Rare Earth Elements". Vol. 1, Izdatel. Tomsk. Univ., **1959**, p. 224.
- [6] Weissberger, A., "Organic Solvents: Physical Properties and Method of Purification", 2nd Ed., Interscience, New York, **1955**, p. 198.

Complexes of Crown Ether with Yttrium Perchlorate

I. Studies on Coordination Behavior Between $Y(ClO_4)_3 \cdot 3H_2O$ and Crown Ether 18C6 in Methyl Cyanide

Ren De-Hou* Jia Pu-Xiao Xue Gang-Lin Xue Hong-Fu Sun Ju-Chang

(Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an)

Abstract

The solubilities of the ternary system, $Y(ClO_4)_3 \cdot 3H_2O$ -18C6- CH_3CN , at 20°C have been investigated by the modified semimicro method for study of phase equilibrium. The results indicated that there are two kinds of complex formed in this system at 20°C, namely $Y(ClO_4)_3 \cdot 18C6 \cdot 3H_2O \cdot 2.5CH_3CN$ and $Y(ClO_4)_3 \cdot 2(18C6) \cdot 3H_2O \cdot 2CH_3CN$, which were isolated, and dried to give $Y(ClO_4)_3 \cdot 18C6 \cdot 3H_2O$ and $Y(ClO_4)_3 \cdot 2(18C6) \cdot 3H_2O$ respectively. The composition and properties of the two complexes have been investigated by infrared spectra, conductivity measurements, DTG, TG, and DSC. The enthalpies of dehydration and decompositions have been determined for these two complexes by DSC.