

稀土硝酸盐冠醚配合物

$Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O-B15C5-CH_3CN$ 三元体系 18°C 时溶解度的研究

蒋海盈* 任德厚 薛鸿福 惠西庆 王秀容
(西北大学化学系, 西安)

提出了一种适用于金属盐-冠醚-有机溶剂三元体系溶解度测定的半微量相平衡研究方法。用该法研究了 $Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O-B15C5-CH_3CN$ 三元体系在 18°C 时的溶解度。实验证明该体系中生成的配合物只有一种组成, 而且该配合物存在的相区相当大, 排除了其它组成的配合物存在的可能性, 为在乙腈中合成该配合物合理选择盐、醚比提供了依据。考查了由水合钇盐引入体系的水的去向。制得了固态配合物 $Y(NO_3)_3 \cdot B15C5 \cdot 3H_2O$, 研究了它的某些性质和热分解过程。还考查了该配合物的水合度与它所处条件的关系。

自从 Pederson^[1]首次合成冠醚类化合物以来, 这类化合物对于金属离子的配位作用受到人们的广泛注意。其中, 固态配合物的制备及其性质的研究, 占有重要地位^[2~8]。固态配合物的合成一般是在一定溶剂中按某种摩尔比混合盐和醚, 将生成的固态配合物经分离、洗涤、干燥后利用元素分析确定其组成, 再测试其物理化学性质。合成这类配合物条件的选择, 具有一定程度的盲目性。

为解决这个问题, 我们认为研究金属盐-冠醚-溶剂三元体系的溶解度及其在不同温度下的变化, 不仅具有理论意义, 而且具有重要的实际意义。但到现在为止, 尚未见到任何报道。

本文设计了一种研究金属盐-冠醚-有机溶剂三元体系在给定温度下相平衡的半微量方法, 并报道了用该法研究 $Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O-B15C5-CH_3CN$ 三元体系在 18°C 时溶解度的结果。

实 验

试剂和仪器

冠醚苯并-15-冠-5(B15C5)系成都化学试剂厂产品, 在无水乙醇中重结晶。水合钇盐 $Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ 系由氧化钇转变成 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 经在 P_2O_5 上部分脱水制得。经分析, 实际组成为 $Y(NO_3)_3 \cdot 2.98H_2O$ 。贮存在浓硫酸干燥器中。

1982年4月26日收到。1982年11月曾在〈全国第二次王冠化合物学术讨论会〉上展讲。戴仓定、王犁两同志参加了部分实验工作。

* 通讯联系人。

溶剂乙腈为分析纯试剂,按文献[9]方法干燥提纯,分馏后密封贮存,用测定折光率检验纯度。测得值 n_D^{20} 1.3340 (文献值[9]: n_D^{20} 1.3441)。其它试剂均为分析纯,水经两次蒸馏。

溶剂和液相折光率的测定用阿贝折射仪,测定时的温度变化不大于 $\pm 0.2^\circ\text{C}$,折光率准确到 ± 0.0002 。所得配合物的差热及热重曲线用 4.1 型示差精密热天平测定;它的 IR 用日本 DS-701G 型仪测定,石蜡油法。

所用砝码、温度计以及容量仪器均经校正。

分析方法

用 EDTA 配位滴定法测定钇的含量。用挥发失重法测定乙腈的含量。测定乙腈含量时,由于钇盐的强烈吸水性,除称量的片刻时间外,均贮放在 P_2O_5 或浓硫酸干燥器中。我们采用 72°C 常压或 50°C 真空(余压 $\sim 10\text{ mmHg}$)条件下挥发至恒重。实验证明,测定乙腈含量的相对误差低于 1%。

相平衡的研究方法

考虑到冠醚价格昂贵,常量操作有困难,设计了一种半微量相平衡研究方法。除高醚区(多达 500 mg)和高盐区(均在 70 mg 以上)外,每支溶解度管中冠醚的用量在 100~250 mg 之间。乙腈用量为 0.5~1.5 mL。溶解度管以聚乙烯塑料管制成,容积为 5~7 mL。配料与分析工作中将合成复体法与湿渣法^[10]联合使用。

将水合硝酸钇、B15C5 和乙腈按合成复体法配样。对于盐和醚摩尔数相近的复体,以准确量取溶有盐和醚的适当体积的乙腈溶液进行混合较为方便。对于高盐区或高醚区的复体,采用称量相应固体物质再注入所需量的乙腈较为方便。每向干燥过的已知重量的溶解度管中加入一种物料,就准确称量一次。除装样和称量的片刻时间外,溶解度管均贮放在 P_2O_5 或浓硫酸干燥器中,以防止熔封前吸收水分,在注入乙腈并准确称量后,迅即熔封。对于高盐区或高醚区的复体,在熔封前可投入一两粒干燥洁净的玻璃球,以破碎样品,促使平衡到达。

溶解度管固定在有机玻璃圆盘上,转动圆盘,同时搅动物料和水浴,圆盘转速 5~6 rpm。槽温 $18 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 。用折光率测定或化学分析检查平衡的建立,平衡约需 12~14 天。实验证明,用折光率和化学分析方法检查平衡的建立结果相同。

当平衡到达后,按湿渣法从每支样管中根据样品多少分别抽取 1~2 个液样和 1~2 个湿固样,迅速放入恒重过的称量瓶中,并立即加盖,称量,以防止吸水和溶剂挥发。用上述方法分别测定钇的含量和乙腈的含量。

配合物的差热与热重分析

在 N_2 气氛中,以 Al_2O_3 为参比物,升温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,走纸速度 $4\text{ mm}/\text{min}$,测定所得配合物的差热及热重曲线,以研究它的热分解过程。

结 果

将以上对 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -B15C5- CH_3CN 三元体系相平衡在 18°C 所取得的实验结果列入表 1 和图 1 中。作为比较和补充,将配样时所得合成复体的组成一并列入表 1 和

表 1 $Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O-B15C5-CH_3CN$ 体系在 $18^\circ C$ 时的溶解度(Solubilities of $Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O-B15C5-CH_3CN$ system at $18^\circ C$)

No.	合 成 复 体* (Synthetic complex) %		饱 和 溶 液 (Saturated solutions) %		湿 渣 (Wet residues) %		固 相 (Solid phase)
	$Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$	CH_3CN	$Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$	CH_3CN	$Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$	CH_3CN	
1	75	25	69.53	30.47	—	—	$Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$
2	45.26	45.38	43.29	55.01	44.38	40.17	
3	—	—	39.76	59.05	41.23	53.38	
4	—	—	32.01	66.99	40.23	41.28	
5	20.69	71.49	14.71	83.91	33.24	45.03	
6	18.66	72.83	11.06	87.87	30.02	50.54	$Y(NO_3)_3 \cdot B15C5 \cdot 3H_2O$
7	18.85	75.00	8.97	88.29	30.62	44.88	
8	14.47	73.69	5.01	90.52	26.60	51.88	
9	15.00	70.35	3.85	90.23	41.44	24.96	
10	—	—	4.58	87.49	34.60	37.96	
11	—	—	5.04	82.11	34.43	33.48	$B15C5$
12	14.38	62.37	5.16	76.44	—	—	
13	13.19	50.83	8.92	57.90	26.19	36.19	
14	11.00	46.03	9.83	47.03	28.10	25.00	
15	6.44	42.46	6.62	44.49	2.73	15.83	
16	5.01	43.11	5.45	44.62	3.94	13.66	$B15C5$
17	0	40	0	49.97	—	—	

* 少数复体因组成变动未列入。

图 1 中。

由图 1 看出, 合成复体 2, 5~9 号的组成与它们各自的液相组成和湿固相组成较好地落在一条直线上, 直线的下端均汇集在 $Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ 与 $B15C5$ 摩尔比为 1:1 处。所以对 14 号和 15 号样在湿固相组成发生较大偏离和 12 号样缺湿固相组成的情况下, 我们可将其液相点与它们复体组成的联线外推, 以求得对应固相点的位置。由于高盐区和高醚区液相粘度过大, 半微量操作较为困难, 所以只是将液相线两侧外推, 测得了这两个区域的共饱和点的大概位置:

a 点 $Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ 68.6%, CH_3CN 29.7%b 点 $Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ 9.6%, CH_3CN 42.0%

全部结果表明, 该体系在 $18^\circ C$ 时的溶解度曲线应由三支组成, 两支短的分别与 $Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ 和冠醚 $B15C5$ 的固相对应, 中间一支长的所覆盖的范围相当宽, 它与配合物 $Y(NO_3)_3 \cdot B15C5 \cdot 3H_2O$ 的固相对应。这表示在这支液相线所覆盖的范围之内, 不管盐醚的摩尔比是多少, 所生成的配合物组成是一样的, 均为 $Y(NO_3)_3 \cdot B15C5 \cdot 3H_2O$ 。在这个范围以外, 排除了其它配合物存在的可能性。我们的工作为在乙腈中合成该配合物提供了选择最佳盐、醚比的合理依据。

配合物 $Y(NO_3)_3 \cdot B15C5 \cdot 3H_2O$ 为白色粉末状物质。在空气中易吸潮, 它在饱和水蒸汽中的吸潮数据如下: 样品重 52.1 mg, 室温 $18 \sim 21^\circ C$, 放置 18, 39, 63 h 后, 分别增重 15.7, 25.6, 37.1 mg。

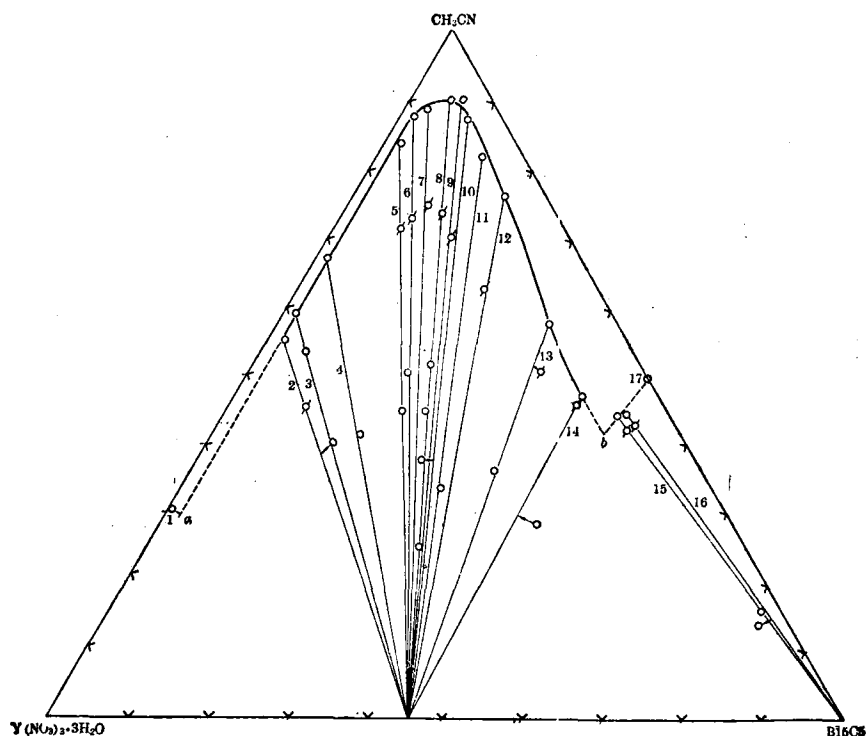


图1 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -B15C5- CH_3CN 三元体系 18°C 时的溶解度
(Solubility diagram for $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -B15C5- CH_3CN system at 18°C)

○: 液相点或湿固相点组成; ◇: 合成复体组成

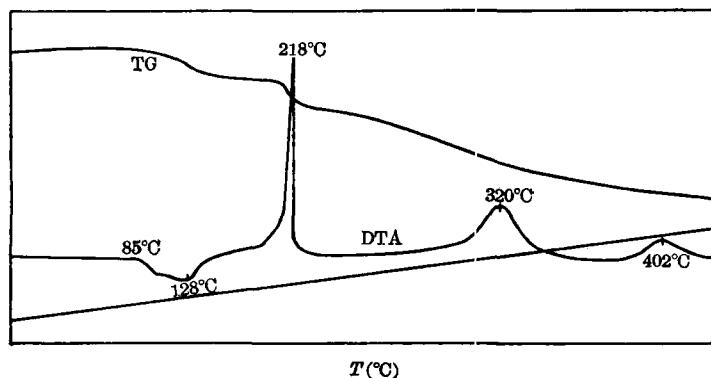


图2 配合物 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B15C5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的差热及热重曲线
(DTA and TG curves of $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B15C5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

该配合物的差热及热重曲线如图2所示。由图2看出,在它的差热曲线上,由85°C开始相继有两个相邻的吸热峰(峰谷温度分别为88和128°C)和以后出现的三个放热峰(峰顶温度分别为218, 320和402°C),相应地在热重曲线上都出现失重。这些热效应及其对应的失重过程形成了配合物 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B15C5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的脱水、分解及其产物转化的特征。它分解的最终温度为610°C,分解的最终产物为 Y_2O_3 。测得残渣重1.0mg,同计算值1.1mg基本一致。

讨 论

考虑到以上所得到的配合物是与生成它的母液处于平衡状态,这时的组成未必和合成工作中实际得到的配合物组成相同。例如 King 等人^[3]在丙酮中用水合 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ 同冠醚 B15C5 制得了无水无溶剂配合物 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B15C5}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) 和配合物 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B15C5} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{COOCH}_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu} \sim \text{Lu}$); Cassol 等人^[3]在乙腈中除了 Pm 以外的所有稀土硝酸盐与冠醚 B15C5 或 DB18C6 均得到非溶剂化的配合物 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B15C5}$ 或 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{DB18C6}$; Buenzli 等人^[4]在乙腈中用 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($0.5 \leq x \leq 6$, Ln 为除 Pm 以外的全部镧系元素) 同冠醚 12C4 也制得 1:1 的大都为无水无溶剂的配合物,其中只有 La~Pr 为一水合物; Buenzli^[5]以 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 0.5 \sim 1.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Nd} \sim \text{Gd}$) 和冠醚 18C6 在乙腈中制得的配合物为 $4\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3(18\text{C6})$; 而我们用 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 18C6, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 3'-NO₂B15C5 在乙腈中得到的配合物分别为 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 18\text{C6} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^[6] 和 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{NO}_2\text{B15C5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^[7]。所以我们对所生成的配合物进行分离,考查在后处理过程中所含水或/和溶剂的变化,并借以考查在该体系相平衡过程中由盐引入体系中的水的去向。

根据图 1, 用合成复体法以等摩尔数的盐和醚在乙腈中混合, 制得两个样品, 并在 18°C 建立了溶解平衡, 分别取出它们的湿固相, 经乙腈洗涤后, 驱除乙腈, 在 P_2O_5 上真空(余压 2~5 mmHg)挥发至恒重, 进行 IR 分析和用化学分析法测定钇的含量, 结果见表 2 中的 No. 1 和 No. 2。我们又把取过液样和湿固样以后的 2~14 号溶解度管中残留的固液混合物全部取出, 混匀, 分离液相, 用少量乙腈将残渣充分洗涤三次, 在 P_2O_5 上真空(余压 2~5 mmHg)干燥过夜, 称重并分析, 所得结果见表 2 中的 No. 3。

表 2 配合物水合度的测定结果

(Hydration value of complex)

No.	湿渣重(g) (weight of wet residues)	干渣重(g) (Weight of dry residues)	测得 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 重 [$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ found, g]	计算得 B15C5 重 (B15C5) calcd. g)	水合度 (Hydration value)	
					结合水量 (g)	mol H_2O / mol complex
1	0.1094	0.0683	0.0313	0.0305	0.0065	3.17
2	0.2432	0.1850	0.0853	0.0833	0.0164	2.94
3		0.04670	0.02157	0.02105	0.00408	2.89

配合物的 IR 中未发现乙腈的吸收峰, 而在 $1630 \sim 1640 \text{ cm}^{-1}$ 和 $3200 \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ 处出现水的吸收峰, 表明该配合物不含乙腈而含结晶水。表 2 的结果表明, 该配合物经过分离、洗涤和干燥, 它仍然每摩尔含有三摩尔水, 即三水合物是稳定的。

如前所述, 在配合物 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B15C5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的差热曲线(图 2)上, 有两个相邻的吸热峰。为了弄清楚这两个峰所对应的过程, 我们进行了补充实验: 在第一个吸热过程刚开始, 将体系转入恒温过程, 一直到相应的失重过程停止, 测得失重 0.39 mg, 它相应于该配合物失去两摩尔结晶水(理论值 0.38 mg); 再升温至第二个吸热过程(约 125°C)开始, 体系再次转入恒温, 热重曲线上出现第二个失重过程, 在此过程结束时测得失重 0.19 mg,

相应于失去 1 摩尔结晶水。该实验清楚地说明了差热曲线(图 2)上的两个相邻的吸热峰均相应于结晶水的脱除过程。它提供了所得配合物含有三摩尔结晶水的另一证明,而且结晶水是逐步脱除的。由此证明该配合物不经熔化而在脱水后于 218°C 开始分解。

参 考 文 献

- [1] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2495, 7017 (1967).
- [2] R. B. King, P. R. Heckley, *ibid.* **96**, 3118 (1974).
- [3] A. Cassol, A. Seminara, G. D. Pauli, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **9**, 1163 (1973).
- [4] J. O. G. Buenzli, D. Wessner, *Inorg. Chim. Acta* **44**, L55 (1980).
- [5] *Idem*, *Helv. Chim. Acta* **61**, 1454 (1978).
- [6] 薛鸿福, 蒋海盈, 任德厚, 马生相待发表。
- [7] 谢明贵, 蒋海盈, 任德厚, 薛鸿福未发表。
- [8] S. Gurrieri, A. Seminara, G. Siracusa, A. Cassol, *Thermochim. Acta* **11**, 433 (1975); A. Seminara, S. Gurrieri, G. Siracusa, A. Cassol, *ibid.* **12**, 173 (1975); R. M. Costes, G. Folcher, N. P. Keller, P. Plurien, P. Rigny, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **11**, 469 (1975).
- [9] J. A. Riddick, E. E. Toops, Jr., "Organic Solvents: Physical Properties and Method of Purification", 2nd ed., New York, Interscience, 1955.
- [10] F. F. Purdon, V. W. Slater, "Aqueous Solution and the Phase Diagram," New York, Longmans Green and Co. 1946.

COMPLEXES OF CROWN ETHER WITH THE RARE EARTH NITRATES

STUDIES ON SOLUBILITIES OF THE TERNARY SYSTEM, $Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ -B15C5- CH_3CN , at 18°C

JIANG HAI-YING* REN DE-HOU XUE HONG-FU HUI XI-QING WANG XIU-RONG

(Department of Chemistry, Northwest University, Xian)

ABSTRACT

A semimicro method has been used to study the solubilities of the ternary system, $Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ -B15C5- CH_3CN , at 18°C. The results indicated that there is only one complex formed in this system. The stable complex has been isolated and its composition was determined by chemical analysis to be $Y(NO_3)_3 \cdot B15C5 \cdot 3H_2O$ and the dehydration behavior of the complex was studied using DTA and TG methods.