

希土硝酸盐冠醚配合物的研究

X. $Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O-18\text{-冠-6}-C_2H_5OH$ 三元体系在25°C时溶解度的研究

任德厚* 蒋海盈 何明安 李成林 王安勤 裴红

(西北大学化学系, 西安)

利用改进的半微量相平衡方法研究了 $Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O-18C6-C_2H_5NH(18C_6$ 为18-冠-6)体系在25°C时溶解度, 测定了各流相的折光率。结果指出只有一种化学计量的配合物 $[Y(NO_3)_3 \cdot 18C6 \cdot 3H_2O \cdot C_2H_5OH]$ 生成。考查了在相平衡过程中水的行为。经分离、洗涤、浓硫酸干燥器中恒重后, 通过化学分析, 确定了配合物的组成为: $Y(NO_3)_3 \cdot 18C6 \cdot 3H_2O$ 。用红外光谱、差热-热重分析研究了配合物的性质。并在常量情况下, 研究了配合物的热失重情况。

关键词: 配合物 18-冠-6 冠硝钇

我国希土资源非常丰富, 研究希土冠醚配合物, 无论是寄希望于寻求更有效的分离方法, 还是在丰富希土的配合物化学方面, 都可以说是很有意义的。希土金属盐类冠醚配合物的研究虽已有不少报导, 但有关钇盐与冠醚间的配合行为的研究却很少。王耕霖等^[1]研究过 $Y(NCS)_3$ 与DB18-冠-6的配合情况; 我们研究了 $Y(NO_3)_3$ 与3'- NO_2 B15-冠-5的固态配合物的合成与性质^[2], 用半微量相平衡方法研究了 $Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ 与18-冠-6分别在丙酮与乙腈中的配合行为^[3,4], 取得了一些满意的结果。为了研究有机溶剂对配合作用的影响, 我们应用半微量相平衡方法研究了 $Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O-18C6-C_2H_5OH$ 三元体系在25°C时的溶解度。并配合其他方法研究了在该体系中所生成配合物的组成。观察溶剂改变对配合作用及配合物组成的影响。

实 验 部 分

1. 试剂与仪器

18-冠-6 系成都化学试剂厂出品。

$Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$: 由氧化钇制得 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 在 P_2O_5 干燥器中部分脱水而成, 经化学分析确定其组成为: $Y(NO_3)_3 \cdot 2.96H_2O$ 。贮存于浓硫酸干燥器中。

本文于1985年4月12日收到

*通讯联系人

中国科学院科学基金资助课题

乙醇：西安化学试剂厂出品，经测定折光率为 $n_D^{20} = 1.3612$ ，与文献值^[5]一致。

其他试剂为分析纯。水为二次蒸馏水。

所用砝码与容量仪器均经过校正。

所用恒温装置同文献^[6]，DS-701G 型红外分光光度计(日本)及4-1型热天平。

2. 分析方法

钇的分析：用配位滴定法测定。在钇离子量仅为0.1542毫克的情况下，分析方法仍然很准确。冠醚(18C6)的存在不影响钇的测定^[8]。

乙醇与水的分析：用挥发失重法测定乙醇与水。实验表明：在浓硫酸干燥器中恒重，所失重量恰等于加入的乙醇量，然后在80℃烘箱中烘至恒重，而所失重量基本上与理论失水量一致。结果见表1。

表1 挥发失重法测定乙醇与水的结果

Table 1 Determination of C_2H_5OH and H_2O by Volatile-Weightlessness

取 样 量 (毫克) sampling weight (mg)			浓 H_2SO_4 干燥失重 (毫克) dry weightlessness (mg)	80℃烘箱中失重 (毫克) weightlessness in oven (mg)
$Y(NO_3)_3 \cdot H_2O$	18C6	C_2H_5OH		
63.2	48.5	617.7	617.7	10.70 (10.38. calcd.)

在浓硫酸干燥器中恒重后的样品的红外光谱分析表明无乙醇的吸收峰，而呈现出水的特征吸收峰。这也表明用挥发失重法测定乙醇和水是可靠的。在此基础上也可由差减法求得18C6的含量。

固态配合物中的水用卡尔-费休法测定。

3. 相平衡研究方法

由于冠醚价格昂贵，常量操作有困难，因而采用本实验室所设计的半微量相平衡研究方法^[8]。

在实际工作中我们将合成复体法与“湿渣”法联合使用。因此配样对各样管中所取各种试剂的量均是准确已知的。由于 $Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ 与18C6都易吸水，在配样时采取先准确称取所需量的钇盐，然后在浓硫酸干燥器中存放数天，以脱除称量过程中吸收的水份。对于18C6为了防止吸水，一般采用加18C6乙醇溶液的方法。仅对相对于盐、醚量很大的一些复体采用一次准确称量略少于需要量的晶体18C6，再用它的乙醇溶液补足。

恒温槽温度控制在 $25 \pm 0.1^\circ C$ 。用测定液相折光率和配合滴定测定液相钇离子浓度来检查平衡是否到达。约10天。平衡到达后，按文献[6]的方法采样，由每支样管中取两个液样和两个“湿渣”样。用前述方法测定各成分的含量。按一定方法绘制溶解图。同时，还取液样测定了各样管饱和溶液的折光率。

4. 相平衡实验结果

将 $Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ -18C6- C_2H_5OH 体系在25℃时的溶解度数据列于表2及图1中。

由图1可以看出，各液相点与相应的“湿渣”点和物系点一般均较好地落在一条直线上。该体系在25℃时的溶解度曲线仅有一支，与配合物 $Y(NO_3)_3 \cdot 18C6 \cdot 3H_2O \cdot C_2H_5OH$ 的固

表2 $Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ -18C6- C_2H_5OH 体系在25℃时的溶解度
Table 2 Solubilities of $Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ -18C6- C_2H_5OH System at 25℃

编号 NO.	合成复体 % synthetic complexes		饱和溶液组成 % composition of saturated solutions		“湿渣”组成 % composition of wet residues		固 相 solid phase
	$Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$	C_2H_5OH	$Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$	C_2H_5OH	$Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$	C_2H_5OH	
1			76.66	23.34			$Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$
2			60.39	39.26	65.16	22.47	
3	52.09	37.35	53.20	46.28	52.71	30.36	
4	39.72	49.37	35.58	63.60	41.28	44.02	
5	33.91	56.00	28.79	71.02	37.58	46.03	
6	20.73	73.00	15.93	82.07	26.84	58.82	
7	14.56	79.31	8.06	89.62	21.75	64.40	
8	12.98	80.02	11.15	87.34	21.35	68.03	
9	21.13	81.11	6.49	92.37	18.78	68.44	$Y(NO_3)_3 \cdot 18C6_3 \cdot 3H_2O \cdot C_2H_5OH$
10	10.95	80.32	0.82	98.51	20.20	63.41	
11	9.89	59.08	0.0529	71.55	20.07	45.20	
12	9.74	48.36	0.1901	58.61	15.17	42.79	
13	7.00	80.10	0.0710	90.87	11.46	73.47	
14	0.22	82.14	0.052	84.68	11.18	66.07	
15			0.1199	51.27	21.74	32.44	
16			1.523	97.91	12.24	78.06	
17			88.80	11.20			18C6

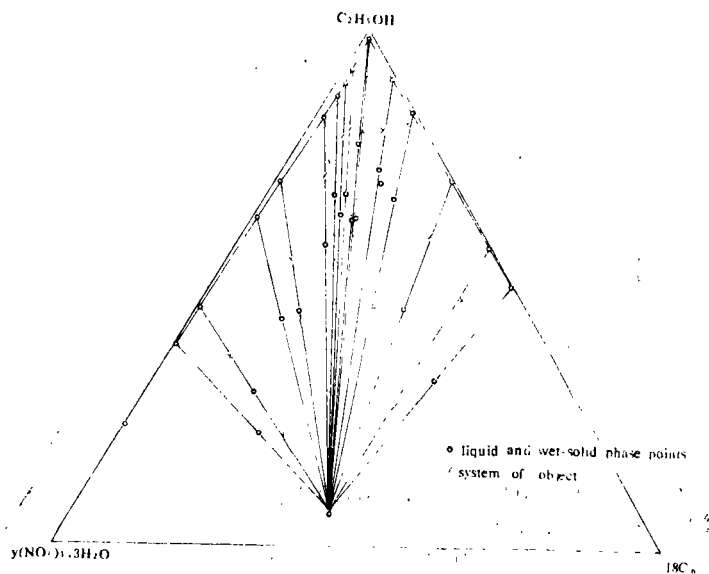


图1 $Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ -18C6- C_2H_5OH 三元体系在25℃时的溶解度

Fig. 1 Solubility diagram for $Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ -18C6- C_2H_5OH system at 25℃

相相对应。由于高盐区、高醚区相应的液相粘度过大，确定盐与配合物及18c6与配合物的共

和饱点组成是非常困难的。但由图 1 的溶解度曲线可看出, 分别与盐及 18c6 的固相相对应的两支溶解度曲线将会是极短的。这样的溶解图表明: 该体系在 25°C 只生成一种配合物。其组成为 $Y(NO_3)_3 \cdot 18c6 \cdot 3 H_2O \cdot C_2H_5OH$ (即 $Y(NO_3)_3 \cdot 3 H_2O$ 51.45%、乙醇 7.21%、18c6 41.34%)。

该体系各饱和溶液的折光率测定结果见表 3 及图 2。由图 2 看出, 饱和溶液的折光率曲线与溶解度曲线是相互对应的。也仅有一条。

表 3 $Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ -18C6- C_2H_5OH 体系在 25°C 时的饱和溶液折光率

Table 3 Refraction Indexes of $Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ -18C6- C_2H_5OH System at 25°C

编号 NO	$Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ %	18C6 %	$Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$	饱和溶液折光率 refraction index (satd. soln.) (n_D^{25})
			$Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O + 18C6$	
1.	76.66	0	1	1.4584
2	60.39	39.26	0.9942	1.4323
3	28.79	0.19	0.9934	1.3904
4	6.49	1.14	0.8506	1.3670
5	3.06	2.32	0.7765	1.3721
6	0.82	0.67	0.5503	1.3616
7	0.071	9.06	0.007776	1.3675
8	0.19	41.20	0.004593	1.3991
9	0.052	15.27	0.003394	1.3723
10	0	88.00	0	1.4484

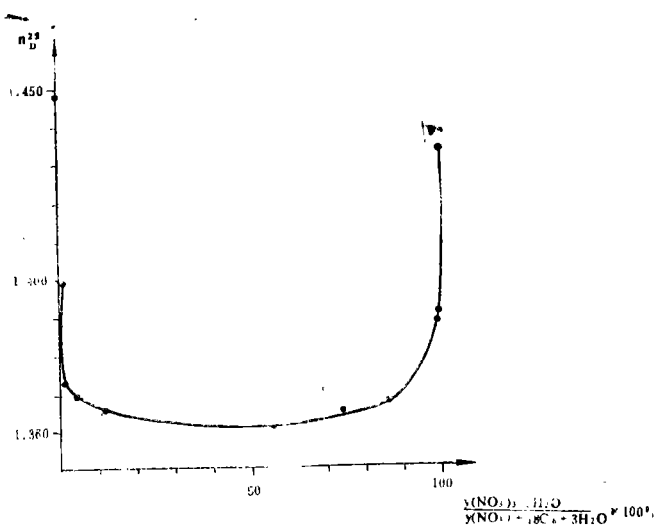


图 2 $Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ -18C6- C_2H_5OH 体系的饱和溶液折光率曲线

Fig. 2 Refraction index curve of saturated solution of $Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ -18C6- C_2H_5OH system

讨 论

溶解度实验结果表明, $Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ -18C6- C_2H_5OH 体系在 25°C 只生成一种配合物。

为了进一步考察以上结论, 根据配位滴定得到的硝酸钇重量和相应的失水重量, 计算了部分“湿渣”中水与硝酸钇的摩尔比。结果列于表4中。

表4 部分“湿渣”中水与硝酸钇的摩尔比
Table 4 Mol H_2O /mol $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ in Partial Wet Residues

编号 No	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ %	H_2O %	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Y}(\text{NO}_3)_3}$ 摩尔比 mole ratio
1	22.43	4.41	2.98
2	9.34	1.85	3.03
3	34.50	6.79	3.01
4	16.77	3.29	3.00
5	12.63	2.53	3.05
6	18.17	3.50	2.94
7	15.70	3.04	2.96

表4的数据进一步说明, 不论是在固相中还是在液相中, 每摩尔硝酸钇都带有三摩尔水。也说明生成的配合物中, 一有摩尔硝酸钇进入配合物, 同时有三摩尔水进入配合物中。

1. 配合物组成与其存在条件的关系

考虑到与母液处于平衡状态的配合物组成与分离出的配合物组成是否相同, 将取样后各样管中的残余“湿渣”收集在一起, 并用乙醇洗涤多次, 在浓硫酸干燥器中放置至恒重。用配位滴定测得 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 的含量; 用卡尔-费休法或挥发失重法测定水含量, 结果列于表5。

表5 硝酸钇18C6配合物的分析结果
Table 5 Analytical Results of Complex $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 18\text{C}6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

编号 NO	1	2	3	4	5	平均值 av.	理论值 (%) calcd.
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ %	46.49	46.43	46.28	46.27	46.25	46.34	46.35
H_2O %	9.10	9.18	9.07*	9.07*		9.11	9.10

*该数据为挥发失重的结果。

results by the method of volatilize weightless

由此可知, 分离并在浓硫酸干燥器中恒重后的配合物组成与同母液处于平衡状态的配合物组成是不同的。红外光谱分析(见图3)表明: 在 $1630-1640\text{cm}^{-1}$ 与 $3200-3400\text{cm}^{-1}$ 处呈现出水的吸收峰, 并未发现乙醇的吸收峰。这进一步说明在配合物中含水而不含乙醇。

2. 配合物($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 18\text{C}6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)的性质

我们研究了配合物的差热热重行为, 结果与文献[3, 4]一致。在 96°C 有一吸热峰, 158°C 与 297°C 各有一放热峰, 对吸热及各放热峰均有一个相应的失重过程。在 297°C 的为快速失重过程。

为了更准确的了解配合物的热失重情况, 我们用较多量(100毫克以上)的配合物样品先后在 $\sim 80^\circ\text{C}$, $\sim 148^\circ\text{C}$ 以及 $340-350^\circ\text{C}$ 烘至恒重。结果列于表6中。样品的化学分析结果列在表7中。

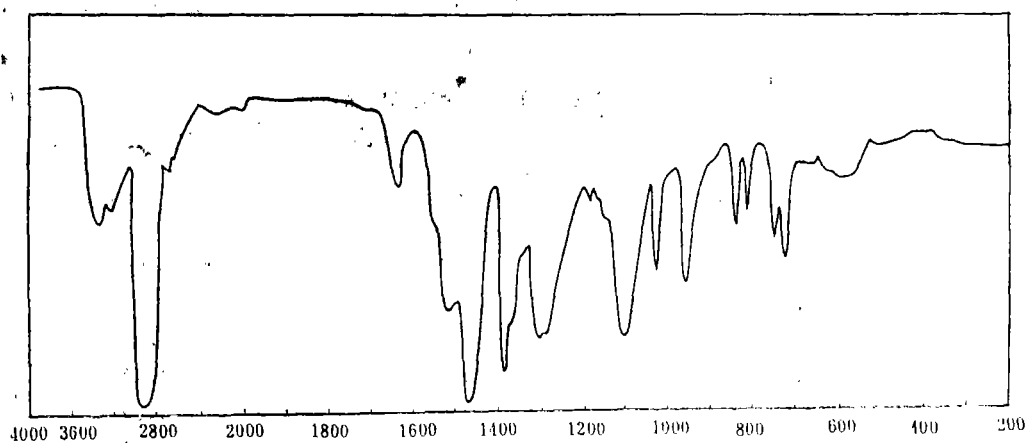
图3 配合物, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 18\text{C}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的红外光谱Fig. 3 Infrared spectra of complex, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 18\text{C}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

表6 配合物的热失重结果

Table 6 TG Data of Complex

后处理条件 after treatment condition	浓硫酸干燥器中放置 至恒重 constant weight (desiccator)	~80℃烘至恒重 constant weight (~80℃)	~148℃烘至恒重 constant weight (~148℃)	345—350℃烘至恒重 constant weight (340—350℃)
测得失重 % exptl.	0	9.12	20.36	78.31
理论失重 % calcd.	0	9.10	20.22	30.9
样品组成 composition of sample	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 18\text{C}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 18\text{C}_6$	$4\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 318\text{C}_6$	主要为 Y_2O_3

表7 不同后处理条件下恒重样品的分析结果

Table 7 Analytical Results of Samples at Different after Treatment Conditions

编 号 NO		1	2	3	平均值 av.	理论值 % calcd
80℃	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ %	50.96	50.93	50.95	50.95	50.98
148℃	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ %	58.12	58.08	58.08	58.09	58.10
340—350℃	Y_2O_3 %	97.68	97.75	97.71	97.71	100

由表6与表7可看出, 该配合物在室温浓硫酸干燥器恒重后, 所含的结晶水不变。~80℃脱水变成无水配合物, ~148℃转变为4:3的配合物, 340—350℃转变为 Y_2O_3 。

此外, 对经148℃处理后的样品的红外光谱分析表明: 在 955cm^{-1} 与 1095cm^{-1} 处仍呈现出18C6的特征吸收峰。为我们前面的推断提供了实验根据。

吴庸烈^[7]等给出含水硝酸希土18C6配合物的脱水温度(峰温)与中心原子原子序数的关系。我们得到的 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 18\text{C}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 脱水温度为96℃(峰温), 从钇离子半径大小来看, 我们的结果与文献[7]的结果大体一致。硝酸钪18C6配合物的快速分解温度与文献[7]在

趋势上也基本一致。

3. 配合物组成与溶剂的关系

在乙醇溶剂中, 与母液处于平衡状态时, 配合物的组成为: $Y(NO_3)_3 \cdot 18C6 \cdot 3H_2O \cdot C_2H_5OH$ 。这与以乙腈和丙酮作溶剂的情况下, 所生成的配合物组成, 在盐、醚摩尔比上是相同的。而在后两种溶剂的情况下, 配合物中不含有有机溶剂分子。

由于稀土离子主要是与氧配位的。因此, 在乙醇中, 形成的配合物含乙醇分子, 这是可以理解的。

参 考 文 献

- [1] 王耕霖, 张允什等, 高等学校化学学报, 1, (1), 23 (1980)。
- [2] 谢明贵, 蒋海盈等, 稀土硝酸盐冠醚配合物的研究, (II), 1983年陕西省化学会议论文集第39页。
- [3] 蒋海盈, 任德厚等, 高等学校化学学报, 5, (1), 26 (1984)。
- [4] 任德厚, 蒋海盈等, 中国稀土学报, 2, (1) 32 (1984)。
- [5] Weissberger A. Technique of Organic Chemistry, Vol. VI1, Interscience Publishers INC NEW YORK, p. 92 (1955)。
- [6] 蒋海盈, 任德厚等, 化学学报, 41, (7), 610 (1983)。
- [7] 吴庸烈, 金淑芳等, 化学通报, 8, 27 (1980)。

COMPLEXES OF CROWN ETHER WITH RARE EARTH NITRATES

X. STUDIES ON SOLUBILITIES OF TERNARY SYSTEM, $Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O - 18C6 - C_2H_5OH$, AT 25°C

Ren Dehou Jiang Haiing He Mingan Li Chenglin
Wang Anqin Pei Hong

The solubilities of the ternary system, $Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O - 18C6 - C_2H_5OH$, at 25°C have been investigated by the modified semimicro method to study of phase equilibrium. The results indicated that there is only one solubility curve for this ternary system, it corresponds with the solid phase of the complex, $Y(NO_3)_3 \cdot 18C6 \cdot 3H_2O \cdot C_2H_5OH$. The curve of refractive indexes for saturated solutions consists of only one branch line, which corresponds with the solubility curve. We have not found another complex species having different ratios, Y/crown.

The behavior of water for this system in equilibrium has been examined. The results are: the mole ratio, $\frac{H_2O}{Y(NO_3)_3}$, no matter whether it is in liquid phase or solid phase, is always 3:1.

The complex has been isolated from organic solvent, C_2H_5OH . The composition and properties of this complex have been examined by chemical analysis, infrared spectra and thermogravimetric analysis.

Keywords: complex crown ether yttrium nitrate