

希土硝酸盐冠醚 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{B15C5}$ 配合物的研究*

薛鸿福 吕余刚 邱向明 任德厚 刘子如 阴翠梅

(西北大学化学系 西安)

用改进的半微量相平衡方法研究了 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}-\text{B15C5}-\text{CH}_3\text{COCH}_3$ 三元体系在 18°C 时的溶解度,测定了各液相的折光率。结果指出只有一种化学计量的配合物($\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B15C5} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$)生成。分离、洗涤、浓硫酸干燥器中恒重后,经化学分析,确定配合物的组成为: $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B15C5} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.65\text{CH}_3\text{COCH}_3$ 。用红外光谱、DTG、TG及DSC等对配合物进行了研究。测得配合物的脱溶剂与热分解的热焓值(ΔH)。按照Kissinger法,求得配合物热分解过程的表现活化能。

关键词: 配合物 B15C5 硝酸盐

前言

King, R.B.等^[1]采用直接合成法从丙酮溶液中制备出盐、醚摩尔比为1:1的配合物,组成为 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B15C5} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$ 。为了进一步弄清楚 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 与B15C5在丙酮溶液中能否生成其他配合物,我们用改进的半微量相平衡方法对 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}-\text{B15C5}-\text{CH}_3\text{COCH}_3$ 三元体系在 18°C 时的溶解度进行研究,考查了在该体系中生成配合物的组成与性质。

实验部分

实验用冠醚B15C5是分析纯试剂; $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 是由 Yb_2O_3 溶于硝酸制得水合硝酸盐,在浓硫酸干燥器中部分脱水制得;分析纯丙酮按文献[2]方法进行干燥,蒸馏分折光率 $n_D^{20} = 1.3616$ 与文献[2]值一致。

按文献[3]报导的半微量相平衡方法进行,平衡温度为 $18 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 。用配位滴定镧离子浓度与测定溶液折光率的方法检查平衡是否到达。平衡约10-12天后即到达,然后

本文于1986年9月17日收到

* 中国科学院科学基金资助课题

表1 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}-\text{Bi5C5}-\text{CH}_3\text{COCH}_3$ 体系在18℃时的溶解度
Table 1 Solubilities of $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}-\text{Bi5C5}-\text{CH}_3\text{COCH}_3$ System at 18℃

No	synthetic complex %		composition of saturated solution %		composition of wet residue %		solid phase
	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	CH_3COCH_3	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	CH_3COCH_3	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	CH_3COCH_3	
1	—	—	76.59	23.41	—	—	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
2	—	—	63.73	33.95	60.63	29.27	
3	54.59	26.45	55.12	42.10	53.23	22.84	
4	50.08	10.24	48.06	49.40	49.73	33.33	
5	45.44	43.73	40.08	56.18	45.60	37.57	
6	39.54	49.57	36.45	58.73	—	—	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Bi5C5} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$
7	34.66	50.44	30.68	63.02	43.25	31.80	
8	32.60	45.71	18.30	65.30	39.36	33.92	
9	25.04	58.52	19.77	68.28	41.82	31.28	
10	24.73	52.48	13.67	67.72	38.73	32.40	
11	24.50	46.72	10.48	62.06	36.97	30.74	
12	—	—	7.42 } 7.45 } 7.48 }	57.24 } 57.23 } 57.24 }	30.50	27.74	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Bi5C5} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$ + Bi5C5
13	12.59	48.85	6.16	59.78	22.94	32.83	
14	5.90	53.04	4.12	63.71	3.65	33.65	
15	3.53	55.88	2.48	68.10	2.75	41.22	
16	2.03	63.24	0	72.15	1.68	42.92	Bi5C5
17	—	—	—	—	—	—	

按文献[4]改进的方法取样。测定各成分含量；镱采用EDTA配位滴定。丙酮采用挥发失重法进行测定。B15C5用751分光光度计测定， $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的干扰通过等吸收波长法消除。水由差减法求得。同时取液样测定折光率。

结果与讨论

一、相平衡实验结果

$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -B15C5- CH_3COCH_3 三元体系在 18°C 时的溶解度数据列于表1。并绘于图1。由图1可见，该体系在 18°C 时的溶解度曲线由两支组成，其中曲线AB的平衡固相是 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B15C5} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ，相区较大，曲线BC的平衡固相是冠醚B15C5，相区较小。共饱和点(B)的组成为： $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，7.45%；B15C5，35.31%； CH_3COCH_3 ，57.24%。该体系在 18°C 时，只有一种配合物生成，其组成为： $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，51.81%；B15C5，33.64%； CH_3COCH_3 ，14.55%。因此，同生成它的母液处于平衡状态时的固态配合物组成与King, R.B.报导合成制得的配合物组成不相同。

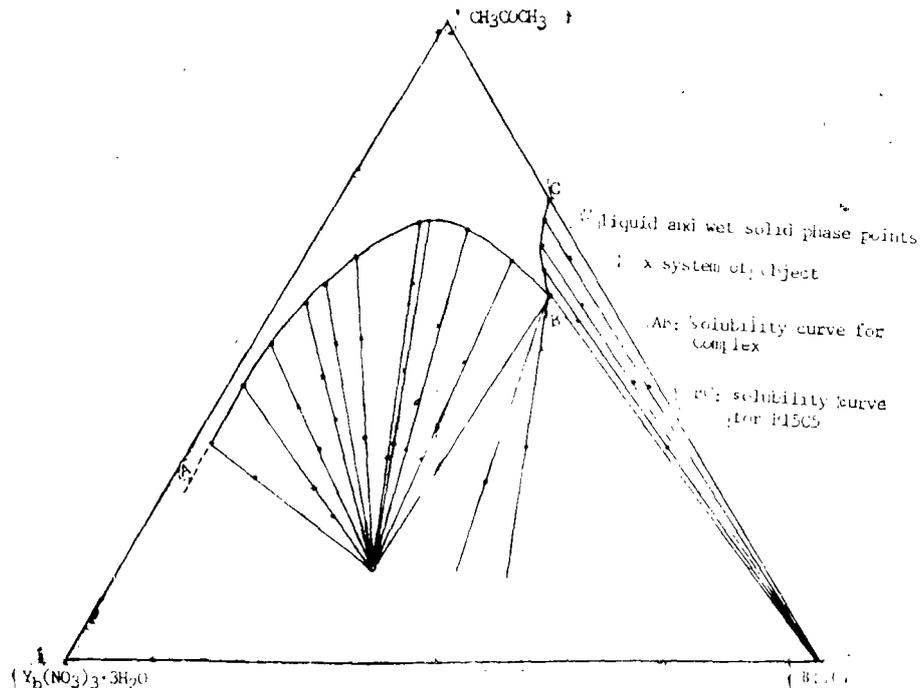


图1 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -B15C5- CH_3COCH_3 三元体系在 18°C 时的溶解度相图

Fig. 1 Solubility diagram for $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -B15C5- CH_3COCH_3 system at 18°C

由于高盐区相应的液相粘度过大，确定盐与配合物的共饱和点组成非常困难。由图1的溶解度线可以推测，与盐的固相相对应的平衡溶解度曲线将是极短的。

该体系各饱和溶液的折光率测定结果见表2。由图2可以看出，饱和溶液的折光率曲线与溶解度曲线是一致的。

表2 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}-\text{B15C5}-\text{CH}_3\text{COCH}_3$ 体系在18℃时的饱和溶液折光率
 Table 2 Refractive Indexes of $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}-\text{B15C5}-\text{CH}_3\text{COCH}_3$ System
 at 18℃

No	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ %	B15C5%	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ + B15C5 %	refractive index (satd. soln.) n_D^{18}
1	76.59	0.00	100	1.4616
2	48.06	2.54	94.08	1.4231
3	40.08	3.74	91.46	1.4161
4	36.45	4.82	88.32	1.4092
5	30.68	6.30	82.96	1.4089
6	26.58	13.71	65.80	1.4133
7	19.77	11.95	62.33	1.4029
8	13.67	18.61	42.35	1.4135
9	10.18	27.46	27.62	1.4151
10	7.15	35.27	17.14	1.4282
11	2.48	29.12	7.77	1.4167
12	0.00	27.85	0.00	1.4318

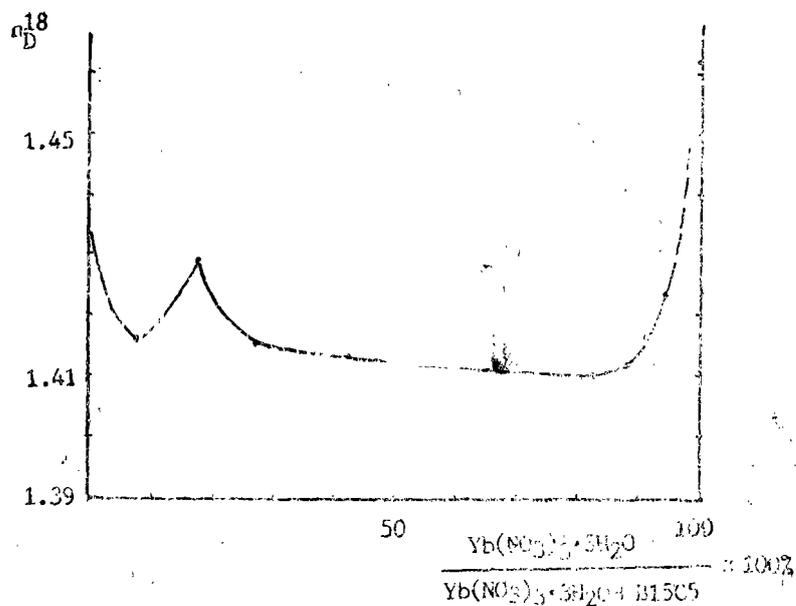


图2 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}-\text{B15C5}-\text{CH}_3\text{COCH}_3$ 体系的饱和溶液折光率曲线

Fig. 2 Refraction index curve of saturated solution of $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}-$
 $\text{B15C5}-\text{CH}_3\text{COCH}_3$ system

我们考查了相平衡过程中水的行为。根据测得的各成分的含量,计算部分液样与湿固样中水与硝酸铕的摩尔比。从表3中所列结果表明:不论是固相中还是在液相中,每摩尔硝酸铕都带有三摩尔水。

表3 部分液样与湿固样中水与硝酸铕的摩尔比

Table 3 Mol H_2O /mol $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ in Liquid Sample and Wet Residue

No	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$, %	B15C5%	CH_3COCH_3 , %	H_2O %	mole ratio $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Yb}(\text{NO}_3)_3}$
1	66.57	0	23.41	10.02	3.00
2	55.39	2.32	33.95	8.34	3.02
3	52.70	10.10	29.27	7.93	3.00
4	41.77	2.54	49.40	6.29	3.00
5	26.67	6.30	63.02	4.01	3.00
6	37.59	21.95	34.80	5.63	3.00
7	17.18	11.95	68.28	2.59	3.01
8	36.35	26.90	31.28	5.47	3.00
9	11.88	18.61	67.72	1.79	3.01
10	9.11	27.46	62.06	1.37	3.00
11	32.13	32.29	30.74	4.84	3.00
12	5.35	34.02	59.78	0.85	3.16
13	3.58	32.17	63.71	0.54	3.01

二、配合物组成及其热稳定条件

我们收集湿固样,用丙酮洗涤,在浓硫酸干燥器中恒重。分析结果含49.92% $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 、37.33% B15C5、5.26% CH_3COCH_3 和7.51% H_2O ,与配合物 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B15C5} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.65 \text{CH}_3\text{COCH}_3$ 的计算值相符合。这表明:后处理后的配合物和与母液处于平衡状态的配合物是不相同的。King, R.B.等从丙酮溶液中制得的固态配合物,在25°C与35mm汞柱下干燥1—2小时,经分析其配合物组成为: $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B15C5} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$ 。我们的结果与这一结果也不相同。由于后处理条件不同,所以这种差别是可以理解的。但是,应该指出,king, R.B.等在文章中,并未说明样品在该条件下已经恒重。所以他们得到的配合物是否属于一种稳定形式,可以说还是有疑问的。

配合物的红外光谱(日本JR-440型红外光谱仪)中出现有水、丙酮和冠醚B15C5的特征吸收峰。另外, Lever, A.B.P.^[5]等指出:根据硝酸根在1700~1800 cm^{-1} 范围内的峰值间隔,可以判断 NO_3^- 的配位情况。我们的结果为39 cm^{-1} ,可以认为配合物 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B15C5} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.65 \text{CH}_3\text{COCH}_3$ 中的 NO_3^- 是双齿配位。

利用TGS-2(PE公司)热分析仪记录该配合物的DTG与TG曲线如图3所示。为了更准确地考查配合物的热失重情况,我们在常量情况下,将配合物样品,先后分别在40°C、100°C、115°C、125°C及220°C处理至恒重。

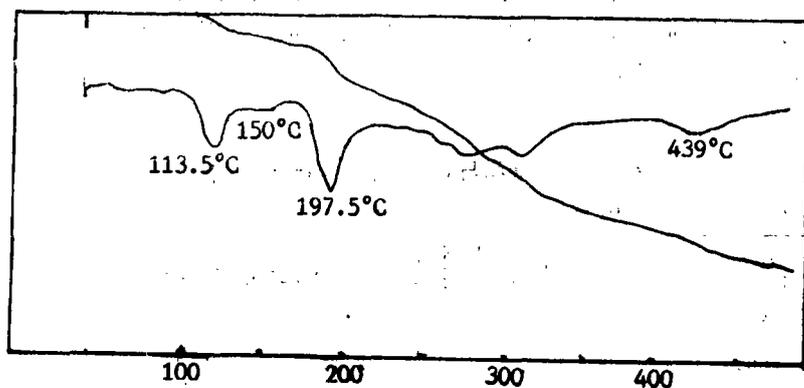


图3 配合物 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B15C5} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.65\text{CH}_3\text{COCH}_3$ 的DTG-TG曲线

Fig. 3 DTG-TG curve for complex $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B15C5} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.65\text{CH}_3\text{COCH}_3$

根据TG曲线的失重计算和常量情况下恒温热失重结果, 可以认为配合物在加热过程中的变化如下:

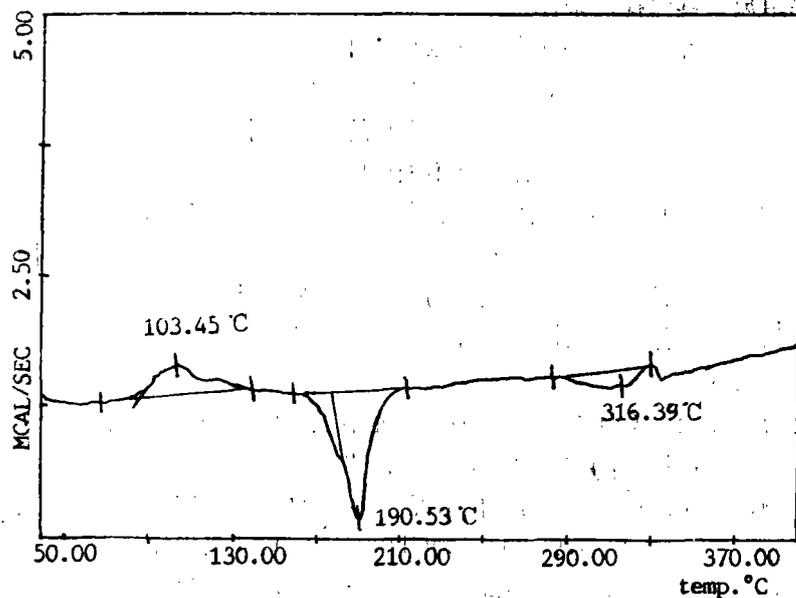
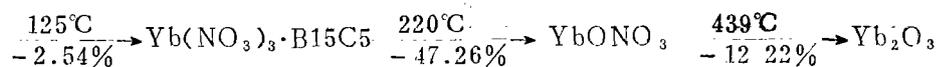
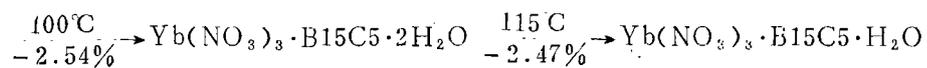


图4 配合物 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B15C5} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.65\text{CH}_3\text{COCH}_3$ 的DSC曲线

Fig. 4 DSC curve for complex $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B15C5} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.65\text{CH}_3\text{COCH}_3$

在配合物DSC(PE公司)曲线(图4)上有一个吸热峰和两个放热峰; 67.4~139.3°C时的吸热峰与配合物脱丙酮和脱水的过程相对应, ΔH 为157.0kJ/mol, 154.2~213.4°C时的放热峰对应于配合物的热分解过程, ΔH 为-366.7kJ/mol, 283.2~329.3°C时的放热峰则相应于完全分解形成 YbONO_3 这一过程, ΔH 为-75.5kJ/mol。

此外, 我们还记录了在升温速率分别为每分钟5°C、10°C、20°C、40°C的DSC曲线, 按文献[6]方法作 $\lg\phi/T_m^2-1/T_m$ (ϕ 为升温速率, T_m 为峰温)图, 用最小二乘法求得配合物热分解过程(159-213°C)的表观活化能为117.46kJ/mol。

参 考 文 献

- [1] King, R.B., and Heckley, P.R., *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 3118(1974).
- [2] Weissberger, A. Proskauer, E.S., et al "Organic Solvents: Physical Properties and Method of Purification", 2nd ed. New York Interscience (1955).
- [3] 蒋海盈, 任德厚等, 化学学报, 41, (7)610(1983).
- [4] 蒋海盈, 李成林, 任德厚, 渭南师专学报, 1, 72(1986).
- [5] Lever, A.B.P., Mantovani, E., and Ramaswamy B.S., *Can. J. Chem.*, 49 1957(1971).
- [6] Kissinger, H.E., *Anal Chem.*, 29, 1702(1957).

STUDIES ON COMPLEXES OF CROWN ETHER WITH RARE EARTH NITRATES

Xue Hongfu Lu Yugang Qiu Xiangming Ren Dehou Liu Ziru Yin Cuimei

(Department of Chemistry, Northwest University, Xian)

The solubility of $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}-\text{B15C5}-\text{CH}_3\text{COCH}_3$ system at 18°C has been investigated by the modified semimicro method to study of phase equilibrium. The resultant indicated that there are two solubility curves in the ternary system; the long one corresponds to $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B15C5} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$ solid phase, the short one the solid phase B15C5. The eutectic point occurs at 7.45% $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 35.27% B15C5 and 57.28% CH_3COCH_3 . The curve of refractive indexes in saturated solutions consist of two curves which correspond with solubility curves.

The behavior of water in this system has been examined. The results indicate that the mole ratio, $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Yb}(\text{NO}_3)_3}$, no matter whether it is in liquid phase or solid phase, is equal to 3:1,

The complex has been isolated. Its chemical analysis results show that it is $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 15\text{C}_5\text{H}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.65\text{CH}_3\text{COCH}_3$. This complex investigated by infrared spectra, DTG, TG and DSC. The infrared spectra show that the nitrate group is bidentate coordination ligand for this complex. The enthalpies of desolvent (H_2O and CH_3COCH_3) and decomposition have been determined by DSC and the apparent activation energy of the thermal decomposition has been evaluated by DSC curves with Kissinger method.

Keywords coordination compound crown ether ytterbium nitrate