

硝酸钆低水合物的制备及表征

杨祖培 高胜利* 宋迪生 刘翊纶
(西北大学化学系, 西安)

本文用两种方法制得硝酸钆的低水合物 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$, 其中 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 是文献中尚未报道的, 给出了它们的 M.P. 和 X-衍射特征值。

关键词: 硝酸钆低水合物 制备 表征

文献报道硝酸钆有三种水合物^[1-3]: 六水、五水和四水, 其中后两种来自多元体系^[4-6]。显然这样制得的样品常因混有难以除尽的组份而不宜用来测定理化性质。为此, 我们进行了本工作。

实验部分

一. 试剂

Gd_2O_3 , 99.95% (上海跃龙化工厂); HNO_3 : 优级纯 (西安试剂厂); 分析试剂: 分析纯; 脱水剂 H_2SO_4 、 P_4O_{10} 均为化学纯, 用精密比重计测定 H_2SO_4 的浓度。二次蒸馏水的电导率小于 $2.3 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$ 。

二. 仪器

红外光谱仪用日本岛津 IR-440 型, 石蜡油涂膜。X-衍射仪用日本理学 D/max-III A 型, CuK_α 靶, 40kV, 20A。分析天平所用的砝码和容量分析仪器均经校正。

实验结果

一. $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 6, 5, 3.5$) 的制备

1. 硝酸钆高水合物 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的制备: Gd_2O_3 在 800°C 下灼烧 2-3 小时, 然后按 Guy Odent 等的方法制得白色针状晶体 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^[1]。

2. 用不同脱水剂制备低水合物: 室温下将 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 放入盛有不同浓度 H_2SO_4 或 P_4O_{10} 的干燥器内, 使其脱水至恒重, 用化学分析确定脱水产物的组成 (表 1、图 1)。

本文于1987年11月18日收到。

国家自然科学基金资助课题。

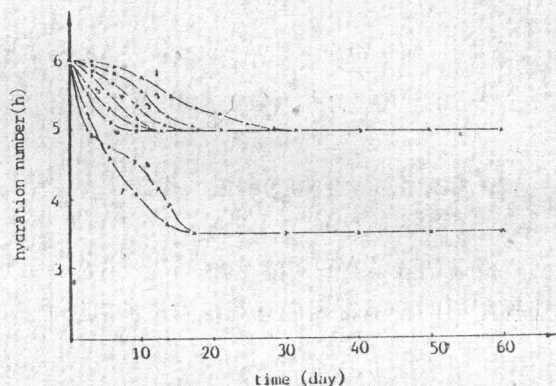
* 通信联系人。

表 1 室温下 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在不同脱水剂下的脱水产物Table 1 Dehydration Products of $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with Different Dehydrants at Room Temperature

dehydrant	60–85% H_2SO_4	98% H_2SO_4	P_4O_{10}
dehydration product	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$

图 1 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在不同气氛中的脱水曲线Fig.1 Dehydration curves of $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in different atmosphere

1–60% H_2SO_4 ; 2–65% H_2SO_4 ;
 3–70% H_2SO_4 ; 4–75% H_2SO_4 ;
 5–80% H_2SO_4 ; 6–85% H_2SO_4 ;
 7–98% H_2SO_4 ; 8– P_4O_{10}



为进一步证实方法的可靠性,将 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 晶体置于盛有 70% H_2SO_4 的干燥器内,使其反向吸水,经 90 天后,得 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。说明用该法制出的样品 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 是热力学平衡产物。

3. 用常压恒温加热法制备低水合物: 将 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 放入一定温度范围的烘箱内,使其脱水,直至恒重,化学分析后继续升温,使其继续脱水,又至恒重,用化学分析确定其组成(表 2、图 2)。

表 2 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在常压和不同温度区间的脱水产物Table 2 Dehydration Products of $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ at Atmospheric Pressure and Different Temperature Range

temperature range($^{\circ}\text{C}$)	40–67	70–85	>90
dehydration product	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$	decompose

二. $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=6, 5, 3.5$) 的分析及表征

用化学分析法(表 3, EDTA 配位滴定法)、熔点测定(表 3, 毛细管法)、(图略)和衍射分析(表 4)证明所得样品为不含碱式盐和其他杂质、分属不同物相的高纯化合物。

图2 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在常压和不同温度区间的脱水曲线

Fig.2 Dehydration curves of $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ at atmospheric pressure and different temperature range

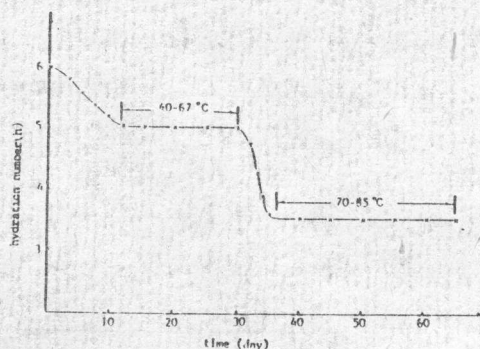


表3 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=6,5,3.5$) 的化学分析结果和熔点

Table 3 Chemical Analysis and M.P. of $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=6,5,3.5$)

result	Gd_2O_3 %			M.P.(°C)	
	found	calculated	hydration number		
$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40.17	40.16	5.99 ± 0.01	found	89.5–90.0
				lit.	91.0
$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	41.85 [*]	41.83	4.99 ± 0.01	found	91.2–91.5
	41.83 ^{**}		5.00 ± 0.01	lit.	92.0
$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$	44.64 [*]	44.61	3.49 ± 0.01	found	126.0–127.5
	44.64 ^{**}		3.49 ± 0.02	lit.	—

* obtained from dehydration with dehydrant

** obtained from dehydration by heating

表4 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=6,5,3.5$)的X-衍射特征值

Table 4 Characteristic Values of X-Ray Diffraction for $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=6,5,3.5$)

hydrate	characteristic value of X-ray			
$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7.92 _x	5.40 _y	5.47 _z	badge card A.S.T.M.30–553
	8.04 _x	5.39 _y	5.47 _y	found
$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	8.41 _x	5.78 _y	4.67 _y	found
$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$	5.44 _x	4.33 _x	3.87 _x	found

讨 论

1. 制得了两种硝酸钆低水合物 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$, 没有得到 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 这点与文献^[2,8]不同。所得 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 是文献中未见报道的新化合物, 与我们正在研究 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 热分解机理所得结论是相符的: 在 TG-DTG 曲线上发现有 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 存在的平台, 而没有 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的平台。

2. 文献认为 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 可以在一定浓度的硫酸气氛中存在^[2], 与我们的制备不同。为此, 我们较详细地研究了 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在 85–91% H_2SO_4 气氛中的脱水行为, 结果如下

H_2SO_4 (%)	85	86	87	89	91
hydration number of dehydration product	5	3.5	3.5	3.5	3.5

可见, 在硫酸气氛中是不存在 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的。

参 考 文 献

- [1] Guy Odent, *Revue de Chimie minerale*, t(12), 17(1975).
- [2] Wendlandt, W.W., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 12, 276(1960).
- [3] *Solubility Data Ser.*, 13, 380(1983).
- [4] Бабиевская, И.З., Лерельман, ф.М., *Ж. Неорг. Хим.*, 10(3), 681(1965).
- [5] Бабиевская, И.З., Лерельман, ф.М., *Ж. Неорг. Хим.*, 9(4), 986(1964).
- [6] Афанасьев, Ю.А., Ажина, Л.Т., Сальник, Л.В., *Ж. Неорг. Хим.*, 27(3), 769(1982).
- [7] Weast, R.C., *CRC Handbook of Chem. and Phys.*, B-113, 58th. (1977–1978).
- [8] 谭钦德、过玮、何明安、高胜利、刘翊纶, 高等学校化学学报, 7(12), 1067(1986).

THE PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF GADOLINIUM NITRATE LOWER HYDRATES

Yang Zupei Gao Shengli Song Disheng Liu Yilun

(Department of Chemistry, Northwest University, Xian)

Two Gadolinium nitrate lower hydrates $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ have been prepared by two methods. The later one have not seen in the literature. This paper also presented their M.P. and characteristic values of X-ray diffraction.

Keywords: gadolinium nitrate lower hydrate preparation characterization