

$\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 的制备、性质及标准生成焓的测定

张建华 蒋本杲 孙同山 尹敬执*

(山东大学化学系, 济南 250100)

本文首次制备了异硫氰酸钇低水合物 $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, 采用量热法测定了它们在 298.15K 时的标准生成焓, 进而计算了它们的晶格能以及相应的标准脱水焓。

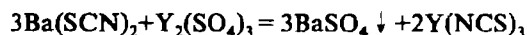
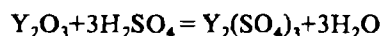
关键词: 钇 异硫氰酸盐 低水合物 标准生成焓

随着稀土元素的开发和应用, 有关稀土无机盐的研究已得到了广泛的开展。由于稀土元素异硫氰酸盐能与众多的配位体形成配合物, 而稀土元素异硫氰酸盐水合物是制备相应配合物的原料; 此外, 稀土(III)-硫氰酸根体系在稀土元素的萃取、分离中也有着重要的应用, 因此, 有关稀土异硫氰酸盐的研究已引起了人们的很大兴趣。但迄今为止, 有关稀土元素异硫氰酸盐低水合物的研究还很少^[1-22], 而关于 $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 以及 $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 的研究尚未见报道。本文进行了这方面的研究, 制备了低水合物 $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, 测得了它们的熔点, 对它们进行了 X 射线衍射物相分析, 测量了低水合物 $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 以及高水合物 $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于 298.15K 时在水中的积分溶解热, 求得了这两种低水合物的标准生成焓、晶格能以及相应的从高水合物至低水合物的标准脱水焓。

实 验 部 分

一. 样品的制备

1. 高水合物 $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的制备 以纯度 99.9~99.99% 的 Y_2O_3 (上海跃龙化工厂产品), 优级纯浓 H_2SO_4 , 分析纯 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 优级纯 NH_4SCN 为原料, 根据反应:



制得 $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 晶体。用二次蒸馏水重结晶, 将所得晶体放入盛有 50~53% H_2SO_4

本文于1988年5月4日收到。

中国科学院基金资助的课题。

* 尹敬执同志为山东大学兼职教授。

的干燥器中保持恒重,经组成分析和美国产 NICOLEFP3/4 型四圆单晶衍射仪结构测定⁽³⁾,证明其组成为 $Y(NCS)_3 \cdot 6H_2O$ 。

2. 低水合物 $Y(NCS)_3 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$ 和 $Y(NCS)_3 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ 的制备 将 $Y(NCS)_3 \cdot 6H_2O$ 放入盛有 P_2O_5 的真空干燥器中使其脱水,待脱水至一恒重阶段,根据减重计算脱水量。将脱水至 $Y(NCS)_3 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$ 和 $Y(NCS)_3 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ 的样品分别转入盛有 75.5% H_2SO_4 和 87% H_2SO_4 的干燥器中(硫酸浓度的选择是根据相平衡原理:在一定温度下各级水合物都具有其稳定的蒸气压范围,用逐步逼近法,经过长时间的多次实验,摸索到了能使水合物稳定存在的硫酸浓度),平衡并保持恒重达半年以上。在脱水和平衡恒重的过程中,常翻搅样品以保证均匀。减重计算和化学分析证明,样品符合 $Y(NCS)_3 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$ 和 $Y(NCS)_3 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ 。

二. 组成分析及物性测试

1. 组成分析 采用容量滴定法,用 EDTA 滴定 Y^{3+} 的含量,用佛尔哈德返滴定法测定 NCS^- 的含量。结晶水的含量则由测得的 Y^{3+} 和 NCS^- 的含量计算得到,结果见表 1。实验所用容量仪器及分析天平均经校准。

2. 熔点的测定 以石蜡油为浴液,用毛细管测得了 $Y(NCS)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Y(NCS)_3 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$ 和 $Y(NCS)_3 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ 的熔点,结果见表 2。

3. X-射线物相分析 用日本产 D/Hax-ra 型 X-射线衍射仪(Cu 靶)摄取了 $Y(NCS)_3 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$ 和 $Y(NCS)_3 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ 的粉末衍射图,得到了它们的 X-射线衍射数据。为了对比,同时也测得了 $Y(NCS)_3 \cdot 6H_2O$ 的相应数据。结果见表 3-5。

三. 量热仪器及方法

量热计是经改装过的 RD-I 型热导式自动量热计(四川大学科仪厂生产),其热电堆由 144 对镍铬-考铜热电偶串联而成,对 2J 以上的热效应能准确测量。所用电学仪表经校验均合格。恒温铝块的温度由国产 DWK-702 型可控硅精密温度控制仪控制。搅拌器为四川大学科仪厂生产的 RD/JB 型加样搅拌器。

量热用反应管是内涂环氧树脂防腐层的黄铜管。固体样品装在安培瓶中,用乳胶管将内管同安培瓶相连,用橡皮塞将内管固定在反应管内,参比管内加入同体积的反应终态溶液以及同内管相连的一个已打破的安培瓶。将反应管和参比管插入量热计的恒温铝块中恒温,待达到热平衡,升起光笔记录仪,基线稳定后,打破安培瓶,然后充吸空气对“反应”和“参比”同时进行搅拌。在量热实验中,从各方面尽量使“反应”和“参比”对称,以减少搅拌热、蒸发热等因素引起的误差。根据光笔记录仪所记录的面积来计算热效应。对打破安培瓶引起的热效应做了校正,证明可忽略不计。

为了考核仪器及量热系统的可靠性,测定了 298.15K 时 Tris (BDH 产品, 0.15g) 和 HCl ($0.0998mol \cdot l^{-1}$, 30ml) 反应的热效应,其值为 $-29.74 \pm 0.20 kJ \cdot mol^{-1}$,与文献值 $-29.771 kJ \cdot mol^{-1}$ ⁽⁴⁾ 相符,证明量热系统可靠。

结果与讨论

一.样品的组成分析及物性测试结果

1.组成分析结果

表 1 异硫氰酸钪水合物的组成分析

Table 1 Composition of Yttrium Isothiocyanate Hydrates

hydrate	composition (%)			molar ratio
	Y ³⁺	NCS ⁻	H ₂ O	
Y(NCS) ₃ · 6 H ₂ O	24.08(23.95)	46.68(46.93)	29.24(29.12)	1 : 2.97 : 5.98
Y(NCS) ₃ · 4½ H ₂ O	25.87(25.83)	50.32(50.62)	23.81(23.55)	1 : 2.98 : 4.53
Y(NCS) ₃ · 2½ H ₂ O	28.94(28.85)	56.26(56.54)	14.80(14.61)	1 : 2.98 : 2.53

note: calculated values in brackets

2.性质表征

a. 熔点数据

表 2 异硫氰酸钪水合物的熔点

Table 2 Melting Points of Yttrium Isothiocyanate Hydrates

hydrate	$Y(NCS)_3 \cdot 6H_2O$	$Y(NCS)_3 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$	$Y(NCS)_3 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$
melting point ($^{\circ}C$)	103~104	112~114	126~127.5

从表 2 的熔点数据来看, $Y(NCS)_3 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$ 和 $Y(NCS)_3 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ 的熔程都很短, 而且彼此有明显差别, 这说明制得的低水合物是化合物而不是混合物。

b. X-射线衍射数据

表 3~5 分别列出了 $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 以及 $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 在同样条件下的 X-射线衍射数据。

表3 Y(NCS)₃·6H₂O 的 X-射线衍射数据

Table 3 X-Ray Diffraction Data of $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [illegible]

表 4 $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 的 X-射线衍射数据Table 4 X-Ray Diffraction Data of $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

$2\theta^\circ$	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$2\theta^\circ$	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$2\theta^\circ$	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$2\theta^\circ$	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$2\theta^\circ$	$d(\text{\AA})$	I/I_0
11.54	7.664	100	20.40	4.349	37.1	24.61	3.614	18.8	30.13	2.964	27.7	39.28	2.291	1.8
12.95	6.840	7.5	21.60	4.111	9.7	25.80	3.451	4.2	33.05	2.708	5.1	39.98	2.253	3.3
14.40	6.145	45.3	22.52	3.944	15.8	26.36	3.378	2.3	33.68	2.659	9.0	41.11	2.194	6.5
14.94	5.926	25.7	23.24	2.823	5.0	27.40	3.252	2.2	35.11	2.553	10.6	43.46	2.080	3.8
16.34	5.423	18.0	23.89	3.721	26.1	29.49	3.027	3.5	37.21	2.413	2.4	56.59	1.625	2.7
19.39	4.574	4.1												

表 5 $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 的 X-射线衍射数据Table 5 X-Ray Diffraction Data of $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

$2\theta^\circ$	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$2\theta^\circ$	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$2\theta^\circ$	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$2\theta^\circ$	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$2\theta^\circ$	$d(\text{\AA})$	I/I_0
11.56	7.646	42.8	15.02	5.893	30.4	20.37	4.355	48.2	23.83	3.730	54.0	35.12	2.552	21.6
13.01	6.799	31.4	15.67	5.650	22.6	20.77	4.272	45.3	24.69	3.602	37.2	37.19	2.415	31.8
13.79	6.412	30.4	16.36	5.418	23.1	21.58	4.114	35.5	25.81	3.448	18.0	41.10	2.194	35.8
14.45	6.124	100	17.56	5.047	27.7	22.70	3.913	60.3						

从以上的数据看,这三种水合物的衍射数据差别较大,而且低水合物的衍射谱线比高水合物要少得多。这说明它们各属不同物相, $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 是化合物而不是各级水合物的混合物。

二.积分溶解热的测量结果

测得的 $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 在水中的积分溶解热 (298.15K) 列于表 6。

本文的数据表示方法是:对于直接观测量用 $x = \bar{x} \pm 2\sigma_x$ 表示,间接测量的物理量的误差按标准误差传递公式计算。

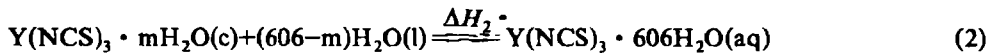
表 6 异硫氰酸钇水合物在水中的积分溶解热(298.15K)

Table 6 Integral Heats of Solution of Yttrium Isothiocyanate Hydrates in Water(298.15K)

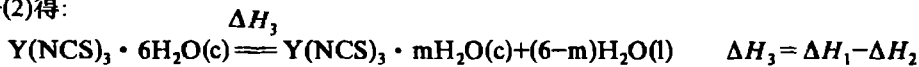
hydrate	concentration (molar ratio)	exp. time	$\Delta H \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 : 600	11	10.91 ± 0.09
$\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	1 : 601.5	7	-3.773 ± 0.015
$\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	1 : 603.5	7	-46.19 ± 0.20

三. $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 的标准生成焓的计算

根据热化学循环:



(1)-(2)得:



$$\Delta H_3 = \Delta H^\circ_{f Y(NCS)_3 \cdot mH_2O(c)} + (6-m)\Delta H^\circ_{f H_2O(l)} - \Delta H^\circ_{f Y(NCS)_3 \cdot 6H_2O(c)}$$

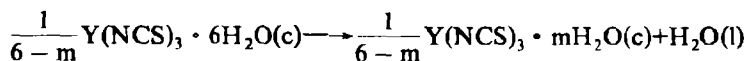
$$\therefore \Delta H^{\circ}_{f \text{ Y(NCS)}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O(c)}} = \Delta H_1 - \Delta H_2 - (6-m)\Delta H^{\circ}_{f \text{ H}_2\text{O(l)}} + \Delta H^{\circ}_{f \text{ Y(NCS)}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O(c)}}$$

$$\Delta H_{\text{f H}_2\text{O(l)}}^{\circ} = -285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (5)}, \quad \Delta H_{\text{f Y(NCS)}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O(c)}}^{\circ} = -2206 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (1)}$$

ΔH_1 和 ΔH_2 分别是 $Y(NCS)_3 \cdot 6H_2O$ 和 $Y(NCS)_3 \cdot mH_2O$ ($m=4\frac{1}{2}$ 或 $2\frac{1}{2}$) 的积分溶解热. 计算结果见表 7.

四、高水合物 $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 至低水合物 $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($m = 4\frac{1}{2}$ 或 $2\frac{1}{2}$) 的标准脱水焓

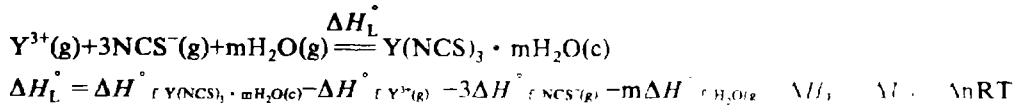
按下列方程式计算标准脱水焓:



$$\Delta H_{6 \rightarrow m}^{\circ} = \frac{\Delta H_3}{6-m} = \frac{\Delta H_1 - \Delta H_2}{6-m} \text{ (kJ/mol H}_2\text{O)}$$

式中 ΔH_1 是 $Y(NCS)_3 \cdot 6H_2O$ 的积分溶解热, ΔH_2 是 $Y(NCS)_3 \cdot mH_2O$ ($m=4\frac{1}{2}$ 或 $2\frac{1}{2}$) 的积分溶解热。结果见表 7。

五. $Y(NCS)_3 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$ 和 $Y(NCS)_3 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ 的晶格能的计算



$$\therefore \Delta U_L^\circ = \Delta H^\circ_{f, Y(NCS)_3 \cdot mH_2O(c)} - \Delta H^\circ_{f, Y^{3+}(g)} - 3\Delta H^\circ_{f, NCS^-(g)} - m\Delta H^\circ_{f, H_2O(l)} - \Delta U_R^\circ$$

$$\Delta H_{f, H_2O(g)}^\circ = -241.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (5)}, \Delta H_{f, \text{NCS}(g)}^\circ \text{ 用文献[6]的方法计算}$$

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ_{f\text{ NCS}^-(g)} &= \Delta H^\circ_{f\text{ NCS}^-(aq)} - \Delta H^\circ_{h\text{ NCS}^-(g)(ab)} \quad (7) - \Delta H^\circ_{f\text{ H}^+(aq)(ab)} \quad (6) \\ &= 76.44 - (-248.53) - 406.68 = -81.71 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})\end{aligned}$$

$$\Delta H_{f, Y^+(g)} = \Delta H_{f, Y(g)} + \sum_1^j I(298.15K), \text{ 其中 } I \text{ 代表 } Y \text{ 的电离势}$$

$$\sum_i I(298.15\text{K}) = [\sum_i I(0\text{K})]^{(8)} + 3\left(\frac{5}{2}RT\right)^{(9)}$$

$$\therefore \Delta H^\circ_{f, \text{Y}^{3+}(\text{g})} = 4216.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 的晶格能的计算结果列入表 7 中。

表 7 $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 的标准生成焓、脱水焓和晶格能 (298.15K)Table 7 Standard Molar Enthalpies of Formation, Standard Dehydration Enthalpies and Lattice Energies of $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

$\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}(\text{c})$	ΔH_f° ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta H_{6 \rightarrow m}^\circ$ ($\text{kJ} / \text{mol H}_2\text{O}$)	ΔU_L° ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
$\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	-1763	-9.79	-4625
$\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	-1149	16.31	-4499

参 考 文 献

- (1) Yin Jingzhi, Jiang Bengao, Sun Tongshan, Liu Yufeng, *Thermochimica Acta*, **123**, 43 (1988).
- (2) 尹敬执, 蒋本杲, 孙同山, 张建华, 潘景元, 唐晓明, 高等学校化学学报, **10**(4), 329(1989).
- (3) Zhu, N.J., Qian, M.X., Guo, F., Jiang, B.G., Liu, G.S., Sun, T.S., Zhao, Y.T., Yin, J.Z., Xu, G.X., Xiao, J.M., (Eds.), *New Frontiers in Rare Earth Science and Applications*, Vol. I, Science Press, Beijing, 304(1985).
- (4) Prosen, E.J., Kilday, M.V., *J. Res. Nat. Bur. Standard (U.S.)*, **77A**, 581(1973).
- (5) Wagmen, D.D. et. al., *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, NBS Tech. Note, 270-8, U.S. Government Printing House, Washington, (1981).
- (6) 尹敬执, 化学教育, 增刊 1, 4(1981).
- (7) 尹敬执, 化学教育, **6**, 4(1983).
- (8) Morss, L.R., *Chem. Revs.*, **76**, 827(1976).
- (9) Philip George and S. McClure, *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol I, Interscience Publisher, Inc., New York, 413(1959).

PREPARATION, PROPERTIES AND DETERMINATION OF STANDARD MOLAR ENTHALPIES OF FORMATION FOR $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

Zhang Jianhua Jiang Bengao Sun Tongshan Yin Jingzhi

(Department of Chemistry, Shandong University, Jinan 250100)

The lower hydrates $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ were prepared by means of dehydration of $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. The melting points of $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were determined by using capillary tube method. All of the hydrates were characterized by X-ray diffraction.

The integral heats of solution of $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were measured calorimetrically at 298.15K (see table 6). The standard enthalpies of formation of $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ were calculated (see table 7). The standard dehydration enthalpies of $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ to corresponding lower hydrates $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ and the lattice energies of $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ were also calculated (the results were shown in table 7).

Keywords: yttrium isothiocyanate lower hydrate standard enthalpies of formation