研究简报

8-羟基喹啉合十钒酸盐的研究

V.镧(Ⅲ)、铈(Ⅲ)、钕(Ⅲ)、钐(Ⅲ)、铕(Ⅱ)和钆(Ⅲ)盐合成、鉴定与性质

王君 宋玉林 段井林 张永利

(辽宁大学化学系，沈阳 110036)

杜尧国 修立坤 樊玉国 杜文才

(吉林大学 环境科学系，长春 130023)

关键词: 8-羟基喹啉 十钒酸盐 镧 铈 镨 钕 钐 铕 钆 合成

我们曾报道过碱金属盐的合成[1-3]．近来，这方面报道较多[4-5]，本文研究了希土盐。

实 验

一、合成 称28克 $NaVO_3-4H_2O$(分析纯)溶于500ml水中，加200ml HO_x的丙酮溶液(10克/100ml)，搅匀分成七份，加热70℃时，每份分别滴加50ml溶有2克希土硝酸盐水溶液，调pH=6.2～6.8之间，搅拌30分钟，分出沉淀并干燥。

二、组成分析 C、H和N用元素分析仪，V和希土用原子吸收光谱仪和灼烧法。见表1。

表1 化合物的颜色与元素分析

Table 1 Colour and Elemental Analysis of Compounds

compounds	colour	element %				
		C	H	N	V	Ln
$La_2V_{10}O_{28}\cdot 28HO_x$	yellow	57.54 (57.12)	3.85 (3.73)	7.48 (7.42)	9.73 (9.61)	5.28 (5.24)
$Ce_2V_{10}O_{28}\cdot 24HO_x$	brown	54.84 (54.95)	3.63 (3.59)	7.28 (7.12)	10.84 (10.79)	6.08 (5.94)

本文于1988年11月17日收到.

续表 1

$Pr_2V_{10}O_{28}\cdot 24HO_x$	brown	55.05 (54.93)	3.64 (3.59)	7.18 (7.12)	10.84 (10.79)	6.01 (5.97)
$Nd_2V_{10}O_{28}\cdot 26HO_x$	green	56.14 (55.99)	3.74 (3.65)	7.28 (7.25)	10.28 (10.15)	5.85 (5.75)
$Sm_2V_{10}O_{28}\cdot 22HO_x$	yellow	54.17 (53.42)	3.53 (3.49)	6.81 (6.92)	11.56 (11.44)	6.85 (6.76)
$Eu_2V_{10}O_{28}\cdot 28HO_x$	yellow	57.22 (56.83)	3.69 (3.71)	7.42 (7.37)	9.66 (9.56)	5.82 (5.71)
$Gd_2V_{10}O_{28}\cdot 20HO_x$	green	52.11 (51.79)	3.41 (3.38)	6.80 (6.71)	12.24 (12.20)	7.55 (7.53)

calculated value in parenthesis

表 2　化合物的^{13}C-NMR 数据(ppm)

Table 2　^{13}C-NMR Data of Compounds (ppm) (in D_2O)

C_i / compounds	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
HOX	111.0	117.8	136.0	138.6	128.8	121.7	127.5	148.0	153.2	
$La_2V_{10}O_{28}28HO_x$	112.3	115.9	136.8	139.7	131.2	122.6	130.8	146.7	164.2	196.5
$Ce_2V_{10}O_{28}24HO_x$	111.7	116.2	136.5	139.5	131.4	122.5	129.1	146.2	163.7	199.2
$Pr_2V_{10}O_{28}24HO_x$	111.9	116.4	137.1	138.2	130.5	123.8	129.4	145.5	163.8	199.0
$Nd_2V_{10}O_{28}26HO_x$	111.2	115.8	138.2	137.9	130.8	123.7	130.5	146.2	165.8	198.3
$Sm_2V_{10}O_{28}22HO_x$	112.4	115.6	137.3	138.5	131.2	123.4	130.8	146.3	165.7	199.7
$Eu_2V_{10}O_{28}28HO_x$	112.5	115.7	137.4	138.9	131.7	122.9	131.8	146.5	165.4	199.7
$Gd_2V_{10}O_{28}20HO_x$	112.3	115.8	137.2	139.9	131.1	122.0	129.7	146.7	166.2	199.1

结　果　与　讨　论

一、红外光谱与核磁共振

七种盐 IR 谱相似。3400cm^{-1} 有缔合 H-O 宽吸收峰，3050cm^{-1} 有 C-H 伸缩振动峰。证明合成物中有 HO_x 存在。苯核振动(C=N 和 C=C)由 1532cm^{-1} 和 1598cm^{-1} 移到了 1510 cm^{-1} 和 1581cm^{-1}。1105cm^{-1} 处有纯试剂 HO_x 没有的强吸收峰。这由于 HO_x 中羟基 O-H 的 H 受 $V_{10}O_{28}^{6-}$ 吸引远离 O_x^- 后的 C-O 伸缩振动峰所致。

^{13}C-NMR 数据如表 2。合成物中 HO_x 的 C 化学位移(ppm)都有变化。特别是 C_9，出现了两个数值，证明合成物在水中有两种 HO_x 分子存在。

二、X-射线衍射谱： HO_x 和七种盐的 X-射线衍射数据见表 3。HO_x 和盐无一重复。

三、热分析谱： La 盐热谱如图 1(其他与此相似)所示。根据热谱和文献[2,3]，可知合成物中 HO_x 是不同的。随温度升高，先失去结合不太牢固的 HO_x，接着与 Ln^{3+} 和 $V_{10}O_{28}^{6-}$ 相连的 HO_x 被氧化成烟酸一类的化合物[6]。最后，有机成份燃烧放出大量热。

四、溶解性 七种盐在水中溶解度较小，微溶于丙酮、乙醇和甲醇等有机溶剂，易溶于 DMF 等胺类溶剂。酸中分解成相应希土盐和单核配合物 $VO(OH)(O_x)_2$；碱中分解成各种多酸盐类。

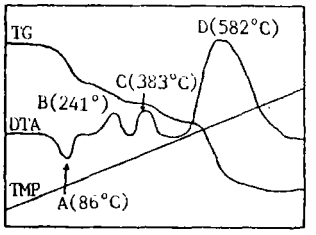

图 1 热分析谱(空气中)

Fig 1 Thermo-analysis spectra of $La_2V_{10}O_{28}28HO_x$(in air)

结 论

合成了七个化合物，经分析可知分子式为：

$La_2(HO_x)_{10}[V_{10}O_{28}(HO_x)_6]\cdot 12HO_x$；　$Sm_2(HO_x)_8[V_{10}O_{28}(HO_x)_6]\cdot 8HO_x$；

$Ce_2(HO_x)_{10}[V_{10}O_{28}(HO_x)_6]\cdot 8HO_x$；　$Eu_2(HO_x)_{12}[V_{10}O_{28}(HO_x)_6]\cdot 10HO_x$；

$Pr_2(HO_x)_{10}[V_{10}O_{28}(HO_x)_6]\cdot 8HO_x$；　$Gd_2(HO_x)_6[V_{10}O_{28}(HO_x)_6]\cdot 8HO_x$。

$Nd_2(HO_x)_{10}[V_{10}O_{28}(HO_x)_6]\cdot 10HO_x$；

表 3 化合物 X-射线衍射数据

Table 3 Data of X-Ray Powder Diffraction for Compounds

HO_x			$La_2V_{10}O_{28}\cdot 28HO_x$			$Ce_2V_{10}O_{28}\cdot 24HO_x$			$Pr_2V_{10}O_{28}\cdot 24HO_x$		
2θ°	d(Å)	I/I_o	2θ°	d(Å)	I/I_o	2θ°	d(Å)	I/I_o	2θ°	d(Å)	I/I_o
9.47	9.34	16.1	8.42	10.51	100.0	6.83	12.95	93.8	5.35	16.50	11.6
12.45	7.11	4.8	10.80	8.19	94.2	8.72	10.14	65.2	10.34	8.56	27.8
14.44	6.14	100.0	12.90	6.86	87.3	16.29	5.44	30.9	13.60	6.51	92.3
15.58	5.09	2.0	13.54	6.54	83.4	18.28	4.85	29.0	16.39	5.41	31.2
18.99	4.67	8.0	16.93	5.24	75.1	19.79	4.93	18.5	17.98	4.95	24.6
23.50	3.78	10.3	18.35	4.84	76.8	22.10	4.02	24.9	21.84	4.07	27.5
25.87	3.44	5.4	19.77	4.49	81.3	23.68	3.76	29.0	23.05	3.86	27.2
28.58	3.12	16.3	24.05	3.70	91.6	24.12	3.69	100.0	24.91	3.58	34.5
31.31	2.86	20.4	25.58	3.48	12.6	27.68	3.22	25.5	29.45	3.03	100.0
38.21	2.36	2.5	26.89	3.32	74.5	30.91	2.89	25.3	31.83	2.81	21.0
40.59	2.22	8.0	27.43	3.25	69.2	34.96	2.57	23.2	35.28	2.54	10.8
43.02	2.10	4.0	28.25	3.16	53.1	39.14	2.30	24.3	39.04	2.31	29.4
46.75	1.93	31.2				41.55	2.17	24.1	42.58	2.12	16.6

$Nd_2V_{10}O_{28}\cdot 26HO_x$			$Sm_2V_{10}O_{28}\cdot 22HO_x$			$Eu_2V_{10}O_{28}\cdot 28HO_x$			$Gd_2V_{10}O_{28}\cdot 20HO_x$		
2θ°	d(Å)	I/I_o	2θ°	d(Å)	I/I_o	2θ°	d(Å)	I/I_o	2θ°	d(Å)	I/I_o
7.32	12.07	56.8	7.58	11.66	100.0	7.46	11.85	29.2	7.13	12.41	90.6
11.92	7.43	88.4	9 31	9.50	56.2	10.21	8.66	35.7	9.14	9.68	99.2
13.74	6.45	23.2	13.03	6.79	11.5	12.45	7.11	41.8	11.35	7.79	100.0
19.45	4.56	93.6	15.04	5.89	62.4	16.51	5.37	39.2	16.29	5.44	30.9
20.94	4.25	18.5	17.94	4.94	63.5	19.96	4.44	57.4	19.79	4.48	29.0
23.60	3.77	21,6	22.21	4.00	11.0	23.45	3.79	60.7	22.10	4.02	24.9
24.45	3.64	100.0	23.98	3.71	54.0	27.88	3.20	65.8	25.68	3.47	87.2
26.32	3.39	47.2	25.83	3.45	11.6	30.52	2.93	47.5	29.15	3.06	89.0
30.48	2.93	23.7	27.21	3.27	51.9	31.58	2.83	100.0	32.53	2.75	79.7
32.73	2.77	18.6	32.58	2.75	12.4	35.74	2.51	29.6	36.96	2.43	70.9
35.49	2.53	26.7	34.33	2.61	9.8	40.81	2.21	40.6	41.28	2.19	82.5
38.05	2.36	24.5	37.75	2.38	10.7	42.42	2.13	55.7	45.14	2.01	87.9
			39.93	2.25	34.4						

参 考 文 献

〔1〕杜尧国、杜文才，吉林大学自然科学学报，(1)，135 (1982).

〔2〕杜尧国、王君等，吉林大学自然科学学报，(3)，94 (1987).

〔3〕杜尧国、王君等，高等学校化学学报，**9**(3)，277 (1988).

〔4〕邵美成、张泽莹等，中国科学，**B**辑，**9**，775 (1985).

〔5〕Arricta, J. M., Gili, P., Amigo, J. M., *J. Appl. Cryst.*, **14**, 209 (1981).

〔6〕杜尧国，吉林大学自然科学学报，(4)，83 (1965).

INVESTIGATION ON THE METAL DECAVANADATES COORDINATING WITH OXINE

V. SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PROPERTIES OF La(Ⅲ), Ce(Ⅲ), Pr(Ⅲ), Nd(Ⅲ), Sm(Ⅲ), Eu(Ⅲ) AND Gd(Ⅲ) SALTS

Wang Jun　Song Yulin　Duan Jinglin　Chang Yongli

(*Department of Chemistry, Liaoning University, Shenyang* 110036)

Du Yaoguo　Xiu Zhengkun　Fan Yuguo　Du Wencai

(*Department of Environmenial Science, Jilin University, Chanchun* 130023)

The addition compounds of the rare earth metal decavanadates——La(Ⅲ), Ce(Ⅲ), Pr (Ⅲ), Nd(Ⅲ), Sm(Ⅲ), Eu(Ⅲ) and Gd(Ⅲ) salts with oxine were prepared.The IR and ^{13}C-NMR of the addition compounds were studied. The molecular formulas of the addition compounds were suggested by the means of the elemental analysis and thermo-analysis. The molecular formulas as follows:

$La_2(HO_x)_{10}V_{10}O_{28}(HO_x)_6 12HO_x$;
$Ce_2(HO_x)_{10}V_{10}O_{28}(HO_x)_6 8HO_x$;
$Pr_2(HO_x)_{10}V_{10}O_{28}(HO_x)_6 8HO_x$;
$Nd_2(HO_x)_{10}V_{10}O_{28}(HO_x)_6 10HO_x$;
$Sm_2(HO_x)_8V_{10}O_{28}(HO_x)_6 8HO_x$;
$Eu_2(HO_x)_{12}V_{10}O_{28}(HO_x)_6 10HO_x$;
$Gd_2(HO_x)_6V_{10}O_{28}(HO_x)_6 8HO_x$.

Keywords: oxine (HO_x) decavanadate La(Ⅲ) Ce(Ⅲ) Pr(Ⅲ) Nd(Ⅲ) Sm(Ⅲ) Eu(Ⅲ) Gd(Ⅲ) synthesis