

硝酸钬水合物热分解及配位性质的研究

高胜利 何水样 姜相武 杨秉勤

(西北大学化学系, 西安 710069)

关键词: 硝酸钬水合物 热分解 表观活化能 配合物 二甲基甲酰胺

文献报道了 $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的热分解行为^[1-2], 但 $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 脱水机理不清, $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 按文献[1]不能制出。六水、三水合物的热分解及与 DMF 的配位作用未见报道。

实验部分

一、样品制备及鉴定 见文献[3]。

二、仪器及条件 TG-DTG 用 PE 公司 TG-2 热重分析仪, 样重 5mg 左右, 升温速率 5.00, 2.50 和 1.25℃/min, N_2 流量 60ml/min。

结果与讨论

一、水合物的热分解

图 1 为 $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在升温速率为 5.00℃/min 的 TG-DTG 曲线; 分析结果见表 1。同样方法研究五水和三水合物可得类似图、表。同时发现: 升温速率越慢, 各阶段的脱水就越完全, 百分残留率和失重量就越与计算值接近, TG 曲线的平台越明显。IR 分析表明: 260℃ 取样在 1200 cm^{-1} 处出现 Ho-O 键特征峰^[4], 700℃ 取样与 Ho_2O_3 标准图谱相同^[5], 370℃ 取样既不完全与其他 $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ 图谱相似^[6], 又不与 HoONO_2 的特征峰完全相同, 说明 $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ 存在困难, 水一旦脱完, 受热即有碱式盐存在。三种水合物的热分解机理为:

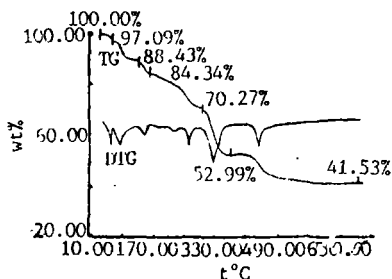


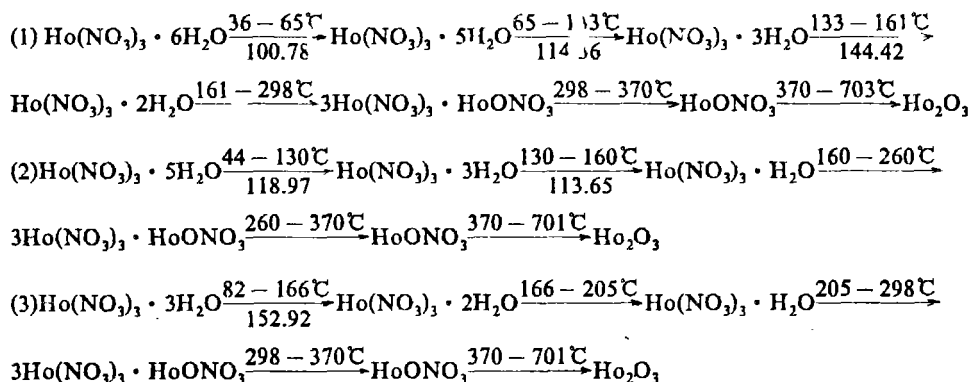
图 1 $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的热分析曲线

Fig.1 Thermolysis curves of $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

表 1 $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的热分解阶段和温度范围Table 1 Thermolysis process and Temperature Range of $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

thermolysis or dehydration process	temperature, °C		weight-loss of TG			
	T	DTG*	residual amount, %		loss of weight, mg	
			found	cal.	found	cal.
$\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	36-65	36-56-65	0.16	0.22	97.09	96.08
$\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	65-135	55-79-135	0.62	0.62	88.43	88.23
$\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	135-161	135-161	0.23	0.22	84.34	84.30
$\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{HoONO}_2$	161-298	161-265-298	0.67	0.61	70.27	70.57
$3\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{HoONO}_2 \rightarrow \text{HoONO}_3$	298-370	298-326-370	1.08	1.08	52.99	52.95
$\text{HoONO}_3 \rightarrow \text{Ho}_2\text{O}_3$	370-703	370-446-703	0.64	0.66	41.53	41.16

* The medians are peak values.



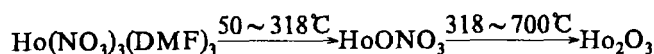
在六水和五水的脱水过程中未见四水合物存在,与我们的制备一致⁽³⁾。

用 Kissinger 法求得的脱水表观活化能值见机理箭头下方数据(单位 kJ/mol)。

二、水合物与 DMF 配合物的研究

0.01mol 水合物溶于 0.05mol 的 DMF 中,回流 1hr,减压浓缩至粘稠状,加入少量甲苯,搅拌即析出晶体。抽滤并用甲苯洗涤, CaCl_2 干燥器中真空干燥 4hr。元素分析 (%): Ho 28.51(28.92), C 18.97(18.96), H 3.46(3.71), 表明组成为 $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3(\text{DMF})_3$; X-衍射测定(特征值 $7.723_\times$ $7.114_\times$ $4.329_\times$ 5.001_3 2.737_3 4.189_3 3.952_2 3.877_2) 和熔点测定(119~120°C)说明是新化合物; IR 光谱图中缔合 OH 吸收消失,出现 DMF 的特征吸收(1248cm^{-1} , 1115cm^{-1}), 1647cm^{-1} 出现较强 C=O 伸缩振动,比配体中 C=O 向低波数位移 19cm^{-1} ,说明配体是以 C=O 中的氧原子与 Ho^{3+} 离子配位; UV 图说明配合物最大吸收 $\lambda_{\text{max}} = 197.7\text{nm}$,与 DMF ($\lambda_{\text{max}} = 195.7\text{nm}$) 和 $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\lambda_{\text{max}} = 200.7\text{nm}$) 均不同。

利用研究水合物热分解的同样方法和条件研究配合物在 50~700°C 的热分解过程,得知其热分解过程为:



显然,利用加热办法不能使配合物中 3 分子 DMF 先行脱去而得到 $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$, 与水合物

的热分解结果一致。

参考文献

- (1) Wendlandt, W. W. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 17, 276-8(1960).
- (2) Иванов-эмин. Б. и др., *Хим. Уим. Техн. Наука*, 19(6), 851-5(1976).
- (3) 高胜利等, 科学通报, 34(7), 791-2(1989).
- (4) Bunzli, G., Jean-Claude, et al., *Helv. Chim. Acta.*, 61(2), 762-71(1978).
- (5) Sadtler 标准.
- (6) Frederick, U., *Appl. Spectroscopy*, 13, 59(1959).

INVESTIGATION ON THERMOLYSIS OF HYDRATES AND DMF ADDUCT OF HOLMIUM NITRATE

Gao Shengli He Shuifeng Jiang Xiangwu Yang Bingqin

(Department of Chemistry, Northwest University, Xian 710069)

The study of thermolysis of three holmium nitrate hydrates was undertaken, revealing a series of decomposition stages and each end-product being the oxide, Ho_2O_3 . A thermal decomposition mechanism of the compounds is proposed and the apparent active energy values of dehydration are calculated with Kissinger method. The coordination of the hydrates with DMF was also studied by elemental analysis, infrared spectra, thermoanalysis, and X-ray diffraction.

Keywords: holmium nitrate hydrate thermolysis apparent activation energy
complex dimethylformamide