

LaCl₃ · 3H₂O-B15C5-C₂H₅OH 三元体系 25℃相平衡研究及配合物的合成与表征

任德厚 张敬乐 孙聚昌

(西北大学化学系, 西安 710069)

阴翠梅 刘子如

(西安近代化学研究所, 西安)

关键词: 三水氯化镧 相平衡 配合物 冠醚 B15C5

近年来, 希土冠醚配合物的研究受到广泛重视, 但希土氯化物冠醚配合物的报道甚少。A.Seminara 等^[1]报道过 NdB15C5Cl₃ · 2H₂O 与 EuB15C5Cl₃ · 4H₂O 两种配合物, 其他希土氯化物与冠醚 B15C5 之间形成的配合物未见报道。我们用半微量相平衡方法^[2], 研究 LaCl₃ · 3H₂O-B15C5-C₂H₅OH 三元体系在 25℃ 时的溶解度, 为合成固态配合物提供依据。在制得配合物的基础上, 利用化学分析、IR、DTG、TG、DSC、电导及 X-射线分析研究了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; LaCl₃ · 3H₂O 是由 La₂O₃ 溶解于盐酸制得七水氯化镧, 在浓硫酸干燥器中部分脱水制得; 无水乙醇为优级纯试剂, 测定折光率与文献值^[3]吻合。

采用半微量相平衡方法同文献[2]。平衡温度为 25 ± 0.05℃。用配位滴定镧离子浓度与测定液相折光率的方法检查平衡是否到达。平衡 14 天后达到。然后取样测定各成分含量; 镧采用 EDTA 配位滴定。乙醇与水采用挥发失重法测定。B15C5 用 751 分光光度法测定。同时取样测定折光率。

相平衡实验结果与讨论

LaCl₃ · 3H₂O-B15C5-C₂H₅OH 三元体系在 25℃ 时溶解度测定结果与合成复体组成(物系点)绘于图 1 中。

由图 1 可以看出, 该体系在 25℃ 时的溶解度曲线由四支组成: AB 部分与 LaCl₃ · 3H₂O 固相对应; BC 与配合物, 2LaCl₃ · B15C5 · 6H₂O · 1.5C₂H₅OH(I), 固相对应; CD 与配合物, LaCl₃ · B15C5 · 3H₂O · 1.5C₂H₅OH, 固相对应; DE 与冠醚 B15C5 固相对应。B 点为盐与配合物(I)的共饱和点, C 点为配合物(I)与(II)的共饱和点, D 点为配合物(II)与 B15C5 的共饱和点。

从饱和溶液折光率结果(图 2)可以看出, 折光率曲线与溶解度曲线是相应的。

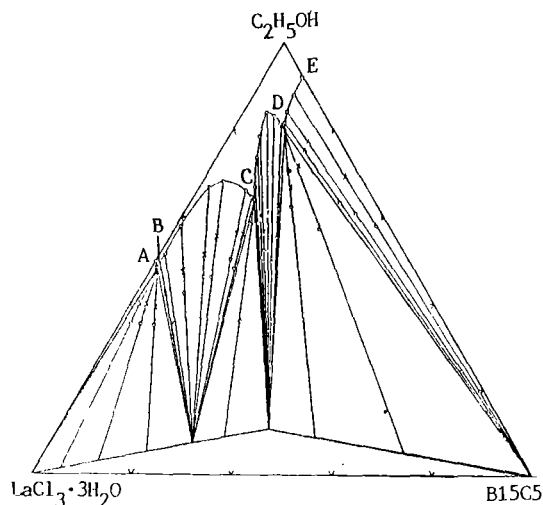


图1 $\text{LaCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -B15C5- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 三元体系
在 25℃ 时的溶解度

Fig.1 Solubilities of $\text{LaCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -B15C5- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ system at 25℃

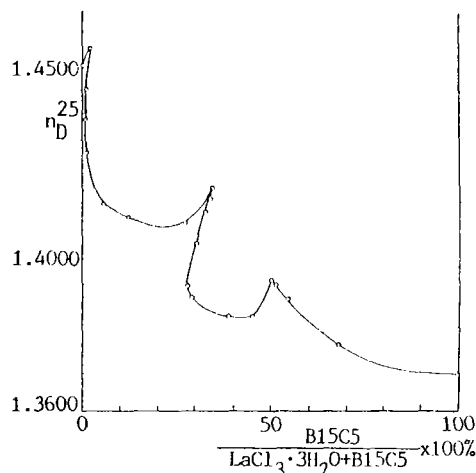


图2 $\text{LaCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -B15C5- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 体系
的饱和溶液折光率曲线
Fig.2 Refraction index curve of saturated
solution of $\text{LaCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -B15C5- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
system

配合物的合成与表征

一. 配合物的组成与后处理条件的关系

在相平衡结果的指导下, 制得了两种固态配合物, 先后在 80% H_2SO_4 干燥器、 P_2O_5 干燥器中干燥至恒重, 测定样品中 LaCl_3 、B15C5 与 H_2O 的含量(表 1)。

由表 1 中的结果可以看出, 各组份含量的实测结果与理论计算结果一致。经过一定处理后的配合物组成与母液处于平衡状态时的配合物的不同在于不含醇。

表 1 配合物的分析结果

Table 1 Analytical Results of Coordination Compounds

after treatment condition	analytical results						composition of coordination compound
	$\text{LaCl}_3\%$ (found)	$\text{LaCl}_3\%$ (calcd.)	B15C5% (found)	B15C5% (calcd.)	$\text{H}_2\text{O}\%$ (found)	$\text{H}_2\text{O}\%$ (calcd.)	
dried in dessicator for over 80% H_2SO_4	43.19	43.21	47.31	47.27	9.50	9.52	$\text{LaCl}_3 \cdot \text{B15C5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (III)
	56.58	56.58	30.97	30.95	12.45	12.47	$2\text{LaCl}_3 \cdot \text{B15C5} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (IV)
dried in dessicator over P_2O_5	47.78	47.75	52.22	52.25	—	—	$\text{LaCl}_3 \cdot \text{B15C5}$ (V)
	64.63	64.65	35.37	35.35	—	—	$2\text{LaCl}_3 \cdot \text{B15C5}$ (VI)

二. 配合物的红外光谱

对制得的含水配合物进行了红外光谱分析(日本 IR-440 型红外光谱仪), 结果指出, 冠醚

B15C5 若干特征吸收峰 (1503, 1225, 1045, 936, 849 cm^{-1}) 在配位前后发生了明显的位移。说明冠醚 B15C5 参与了对镧离子的配位, 也反映在不同配合物中 B15C5 配位情况存在一定的差别。

在 $\text{LaCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、配合物 (Ⅲ) 与 (Ⅳ) 的红外光谱图中, H_2O 的两个吸收峰的波数分别为: 1612, 3370; 1618, 3350; 1616, 3340 cm^{-1} 。说明在配合物与三水氯化镧中水的配位情况发生了变化。

根据红外光谱无法推断 Cl^- 离子是否参与了配位。但根据文献[1]与[4]可以初步推断: 在固态配合物, $\text{LaCl}_3 \cdot \text{B15C5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中, 是由 $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{B15C5}]^+$ 与 Cl^- 构成; 在固态配合物, $2\text{LaCl}_3 \cdot \text{B15C5} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中, 存在为: $[(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_2 \cdot \text{La} \cdot \text{B15C5} \cdot \text{LaCl}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ 与 Cl^- 。

三. 配合物的热分析

采用 TGS-2(PE 公司)热分析仪考查了固态配合物 (Ⅲ) 与 (Ⅳ) 的热失重行为, 得到了它们的 DTG 与 TG 曲线。表 2 中列出了两种配合物的测定结果与理论计算结果。采用 DSC-2 (PE 公司) 热分析仪考查了两种固态配合物的热分析行为。测定了配合物一些热分解过程的焓变。结果也列于表 2 中。这些结果说明了我们关于配合物热分解机理的推断是比较符合实际的。

表 2 配合物(Ⅲ)与(Ⅳ)的 DTG、TG 与 DSC 结果

Table 2 DTG, TG and DSC Results of Coordination Compound(Ⅲ), (Ⅳ)

coordination compounds	DTG peak temperature (°C)	weightlessness % (found)	weightlessness % (calcd.)	composition corresponding to solid product	DSC peak temperature (°C)	ΔH kJ · mol ⁻¹
Ⅲ	75, 103	15.5	16.02	$\text{La}(\text{OH})_2\text{Cl} \cdot \text{B15C5}$	800, 91.8	222.32 (endothermic)
	201	24.9	25.10	$8\text{LaOCl} \cdot 7\text{B15C5}$	—	—
	264	36.6	36.93	$8\text{LaOCl} \cdot 5\text{B15C5}$	—	—
	298	58.4	58.57	$6\text{LaOCl} \cdot \text{B15C5}$	297.18	116.42 (endothermic)
	451.5	70.9	71.30	La_2O_3	—	—
Ⅳ	76	17.3	16.72	$2\text{La}(\text{OH})\text{Cl}_2 \cdot \text{B15C5}$	90.53	444.20 (endothermic)
	112	23.0	22.93	$5\text{La}(\text{OH})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{B15C5}$	111.78	—
	194	27.0	27.05	$3\text{La}(\text{OH})\text{Cl}_2 \cdot \text{B15C5}$	—	—
	282	44.0	43.71	$5\text{LaOCl} \cdot \text{B15C5}$	292.3	26.77 (endothermic)
	433.5	59.3	59.25	$\text{LaOCl} + 1/2\text{La}_2\text{O}_3$	—	—

四. 配合物的电导

在相同摩尔浓度($10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)下, 分别测定了 $\text{LaCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LaCl}_3 \cdot \text{B15C5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 与 $2\text{LaCl}_3 \cdot \text{B15C5} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在无水乙醇中的摩尔电导, 其值分别为 250、248 与 334 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。结果要比按固态配合物中的 1:1 型与 1:2 型所预料的摩尔电导高得多, 这可能是由于在无水乙醇溶液中, 极性的乙醇分子配位于金属离子, 置换出一个配位的 Cl^- 离子, 而形成溶剂化的二价与三价配阳离子所造成。

X-射线分析结果表明: $\text{LaCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 与配合物(Ⅲ)及(Ⅳ)三者结构上有明显的差别。

参 考 文 献

- [1] Seminara, A., Musumeci, A., *Inorg. Chim. Acta*, **39**(1), 9(1980).
 [2] 蒋海盈、任德厚、薛鸿福、何明安, 西北大学学报 (自然科学版), **16**(2), 21(1986).
 [3] 有机化学实验技术编写组, 有机化学实验技术, 科学出版社, 北京, 17 页(1978).
 [4] Бельский, Н.К., Стручков, Ю. Т., *Кристаллография*, **10**(1), 21(1965).
 [5] 王建民、郭志箴、陈运生等, 西北大学学报 (自然科学版), **20**(增刊), 49(1990).

STUDIES ON PHASE EQUILIBRIUM OF $\text{LaCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -B15C5 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ SYSTEM AT 25°C AND SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COORDINATION COMPOUNDS

Ren Dehou Zhang Jingle Sun Juchang

(Department of Chemistry, Northwest University, Xian 710069)

Yin Cuimei Liu Zirui

(Xian Modern Chemical Institute, Xian)

The solubilities of the ternary system, $\text{LaCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -B15C5- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, at 25°C have been investigated by the semimicro method of phase equilibrium study. The refractive indexes of saturated solutions have been determined. The results indicated that there are two coordination compound formed in this system at 25°C. The composition of the two coordination compound are: $\text{LaCl}_3 \cdot \text{B15C5} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 1.5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ and $2\text{LaCl}_3 \cdot \text{B15C5} \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 1.5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

The two solid coordination compound have been prepared. Samples of these coordination compounds were dried in a dessicator over 80% H_2SO_4 and in one over P_2O_5 until constant weight were attained. The chemical analytical results show that the dried samples have the compositions: $\text{LaCl}_3 \cdot \text{B15C5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $2\text{LaCl}_3 \cdot \text{B15C5} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (80% H_2SO_4) and $\text{LaCl}_3 \cdot \text{B15C5} \cdot 2\text{LaCl}_3 \cdot \text{B15C5}$ (P_2O_5).

The compositions and properties of the coordination compounds ($\text{LaCl}_3 \cdot \text{B15C5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $2\text{LaCl}_3 \cdot \text{B15C5} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) have been also investigated by IR, DTG, TG, DSC, X-ray diffraction analysis and conductivity measurements. The enthalpies of some processes during decomposition have been determined for these two coordination compounds by DSC.

Keywords: trihydrated lanthanum chloride phase equilibrium
coordination compound crown ether B15C5