

三元体系 $Y(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}-\text{B15C5}-\text{CH}_3\text{OH}(25^\circ\text{C})$ 的半微量相平衡研究

薛岗林* 任德厚 杨一心 宋迪生 孙聚昌

(西北大学化学系, 西安 710069)

采用半微量相平衡方法研究了三元体系 $Y(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}-\text{B15C5}-\text{CH}_3\text{OH}$ 在 25°C 的溶解度, 测定了各饱和溶液的折光率. 该体系在 25°C 生成三种化学计量的配合物, 其组成分别为: $4Y(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{B15C5} \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot 12\text{CH}_3\text{OH}(\text{I})$ 、 $Y(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{B15C5} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 1.5\text{CH}_3\text{OH}(\text{II})$ 与 $Y(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{B15C5} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}(\text{III})$, 其中配合物(I)和(II)是溶解不一致化合物. 在甲醇溶剂中, 分离制备了配合物(III), 在 $69-72^\circ\text{C}$ 下干燥得到配合物 $Y(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{B15C5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. 利用 IR 光谱、电导测量及 X-射线衍射分析对配合物进行了表征.

关键词: 三元体系 相平衡 配合物 冠醚 B15C5 三水高氯酸铯

希土硝酸盐、氯化物、硫氰酸盐与冠醚 B15C5 的配合物研究已有许多报道⁽¹⁾, 已制备出的配合物均为 1:1 型. 有关希土高氯酸盐与 B15C5 的配合物的报道尚少, 金林培等⁽²⁾ 在乙腈溶剂中制备出了 $\text{Ce}(\text{ClO}_4)_3$ 与 B15C5 的 1:1 型配合物. 本文拟采用半微量相平衡方法⁽³⁾ 在 25°C 研究三元体系 $Y(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}-\text{B15C5}-\text{CH}_3\text{OH}$, 以便发现新的盐醚摩尔比的配合物, 并为在甲醇溶剂中制备固态配合物提供理论依据. 在相平衡结果的指导下, 制备固态配合物, 对其性质进行表征.

实验部分

一. 主要试剂

B15C5 为分析纯, 四川沱江化工厂生产; 无水 CH_3OH 为优级纯, 西安试剂厂生产; $Y(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 是由 99.99% 的 $Y_2\text{O}_3$ 溶解于 30% 的高氯酸水溶液中, 制得 $Y(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. 然后在 P_2O_5 存在下, 于 72°C 抽真空脱水制得, 经分析确定其组成为 $Y(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

二. 半微量相平衡测定方法

采用半微量相平衡方法测定体系的相图. 试剂的用量为常量方法的十分之一以下, 配样时各样管中所取试剂的量均准确称量, 这样就得到了合成复体组成. 平衡槽温度为 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$. 用配位滴定液相钇离子浓度与测定液相折光率的方法检查平衡是否到达, 约 12 天即达平衡. 然后取样测定各成分含量: 钇用 EDTA 配位滴定, 甲醇用挥发失重法测定(已知样的挥发失重结果指出: 盐醚摩尔比接近 1:1 或醚量较多的样品, 在 $69-72^\circ\text{C}$ 干燥箱中干燥恒重

本文于1993年7月6日收到.

* 通讯联系人.

时失重量即为甲醇量。多盐样品在 55℃, P₂O₅ 真空干燥箱中干燥至恒重时失重量即为甲醇量), B15C5 用紫外分光光度法测定, 水的含量用差减法求得。各试样测量的相对误差在千分之二以内。同时取样测定饱和溶液的折光率。

结果与讨论

一. 相平衡

Y(ClO₄)₃ · 3H₂O-B15C5-CH₃OH 三元体系在 25℃ 的相平衡数据及饱和溶液的折光率列于表 1。图 1、图 2 分别为体系的溶解度图和折光率-组成(干盐)图。由图 1 看出, 体系在 25℃ 的溶解度曲线由五支组成, 分别与 Y(ClO₄)₃ · 3H₂O、4Y(ClO₄)₃ · 3B15C5 · 12H₂O · 12CH₃OH(I)、Y(ClO₄)₃ · B15C5 · 3H₂O · 1.5CH₃OH(II)、Y(ClO₄)₃ · 2B15C5 · 3H₂O · CH₃OH(III)及 B15C5 的固相相对应。配合物(I)与(II)为溶解不一致化合物, 且相区既偏又小, 配合物(III)为溶解固液同成分化合物, 溶解度较大, 为 267.6g/100g 溶剂。由图 2 看出, 折光率-组成(干盐)曲线与溶解度曲线吻合, 亦由五条曲线所组成。

表 1 三元体系 Y(ClO₄)₃ · 3H₂O-B15C5-CH₃OH(25℃)的相平衡数据及折光率

Table 1 Data of Phase Equilibrium and Refractive Index of Saturated Solution in the Ternary System Y(ClO₄)₃ · 3H₂O-B15C5-CH₃OH at 25℃

No.	synthetic complex(wt%)		saturated solution(wt%)		wet residuc(wt%)		refractive index n _D ²⁵	equilibrium solid phase
	A	C	A	C	A	C		
1			68.70	31.30			1.4300	A
2	71.69	24.69	69.50	28.29	73.40	21.31		A+(I)
3	65.83	26.71	67.23	30.54	64.38	22.78	1.4338	(I)
4	63.52	27.65	64.94	32.58	62.01	22.79	1.4286	(I)
5	61.96	26.15	62.71	34.20	61.06	20.10		(I)
6	60.58	26.06	61.34	34.92	59.98	18.91	1.4269	(I)+(II)
7	60.66	26.86	60.73	35.59	59.75	20.55	1.4255	(II)
8	59.69	26.01	60.11	35.63	59.01	19.38	1.4267	(II)
9	58.76	26.03	58.58	36.84	58.38	20.22	1.4256	(II)
10	57.25	26.50	56.43	38.11	57.36	20.54	1.4252	(II)
11	54.72	26.11	52.75	36.44	55.56	18.69	1.4325	(II)
12	51.98	26.24	52.28	35.69	52.36	18.93	1.4340	(II)+(III)
13	52.06	25.23	52.05	35.78	52.08	18.56	1.4341	(II)+(III)
14	49.23	27.59	51.40	36.38	47.23	17.13	1.4340	(III)
15			44.40	33.95	44.18	23.49	1.4396	(III)
16	43.05	24.83	42.55	33.95	43.44	14.97		(III)
17	42.67	21.78	41.40	33.25	42.61	15.25		(III)
18	35.21	25.84	33.81	29.90	36.64	22.06	1.4619	(III)
19	32.51	23.45	30.66	25.90	33.84	20.15		(III)
20	33.01	20.92	30.39	25.75	35.56	16.68	1.4758	(III)
21			29.60	20.87	34.51	13.88	1.4880	(III)+B
22	27.36	18.95	29.61	20.85	20.75	15.25	1.4879	B
23	14.01	34.22	15.91	39.07	11.90	28.44	1.4225	B
24			0	75.36			1.3689	B

A = Y(ClO₄)₃ · 3H₂O

B = B15C5

C = CH₃OH

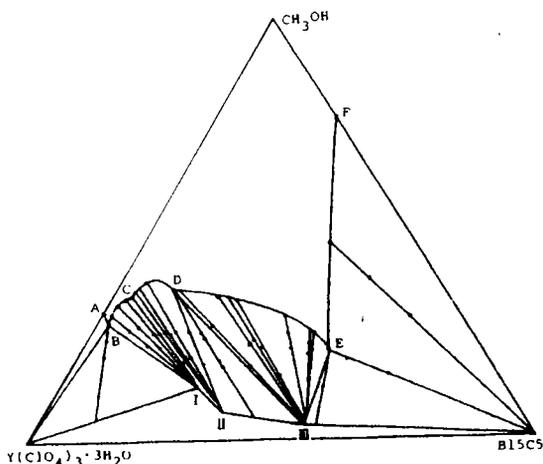


图1 三元体系 $Y(ClO_4)_3 \cdot 3H_2O-B15C5-CH_3OH$ (25°C) 的溶解度图

Fig.1 Solubility diagram of ternary system $Y(ClO_4)_3 \cdot 3H_2O-B15C5-CH_3OH$ at 25°C

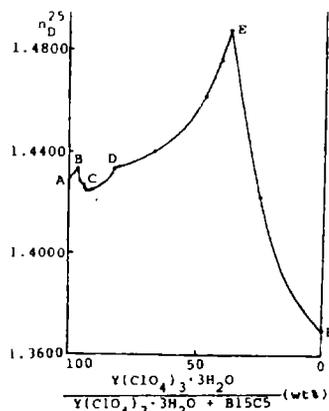


图2 三元体系 $Y(ClO_4)_3 \cdot 3H_2O-B15C5-CH_3OH$ (25°C) 饱和溶液折光率-组成曲线

Fig.2 Refractive index-composition curve of saturated solution in the ternary system $Y(ClO_4)_3 \cdot 3H_2O-B15C5-CH_3OH$ at 25°C

根据高氯酸钇含量和相应的失水量，计算了部分液相和湿固样中水与高氯酸钇的摩尔比。表 2 的数据说明，无论在固相或液相每摩尔高氯酸钇均带有三摩尔水，这间接地表明了相平衡结果的可靠性。

表 2 部分液相与“湿渣”中水与高氯酸钇的摩尔比

Table 2 Mole Ratio of $Y(ClO_4)_3$ to H_2O in Some Samples of Liquid Phase and Wet Residues

sample	$Y(ClO_4)_3$ %	H_2O %	$\frac{H_2O}{Y(ClO_4)_3}$ mole ratio
wet residue	38.02	5.40	3.05
	37.39	5.22	3.00
	36.27	5.07	3.00
	32.15	1.95	3.00
liquid phase	45.80	6.41	3.01
	49.61	6.90	2.99
	37.34	5.23	3.01
	36.33	5.05	2.99
	30.24	4.12	2.93
	13.96	1.95	3.00

二. 配合物的合成与表征

1. 配合物的组成与存在条件的关系 根据相图，按摩尔比近于 1 : 2 称取盐与 B15C5，然后加入适量甲醇，发现盐、冠醚完全溶解后又有白色沉淀析出。使部分溶剂挥发后，分离制得固态配合物样品，在不同条件下处理至恒重。表 3 列出了配合物的分析结果。

结果表明：在浓硫酸干燥器中干燥恒重时，配合物(III)失去 0.5 分子 CH_3OH ，转变为配

合物(IV), 在 69–72℃ 干燥恒重时, 配合物(IV)失去 0.5 分子 CH₃OH 转变为三水配合物(V), 在 P₂O₅ 及真空条件下, 55–70℃ 时, 配合物(V)脱水转变成无水配合物(VI)。

表 3 配合物的分析结果

Table 3 Analytical Data for the Complexes

drying condition	complex	% found (calcd.)		
		Y(ClO ₄) ₃	H ₂ O	B15C5
over concentrated H ₂ SO ₄	Y(ClO ₄) ₃ · 2B15C5 · 3H ₂ O · 0.5CH ₃ OH (IV)	38.94 (38.96)	54.01 (53.99)	5.42 (5.44)
between 69–72℃	Y(ClO ₄) ₃ · 2B15C5 · 3H ₂ O(V)	39.58 (39.60)	54.89 (54.87)	5.53 (5.53)
between 55–70℃, in vacuo, over P ₂ O ₅	Y(ClO ₄) ₃ · 2B15C5(VI)	41.90 (41.92)	58.10 (58.08)	0 (0)

由于 4 : 3 及 1 : 1 型配合物在甲醇中均为溶解不一致化合物, 相区既偏又小, 未能制备出纯组分的 4 : 3 及 1 : 1 型配合物。

2. 配合物的红外光谱

采用石蜡油涂膜, 用日本岛津 IR-440 红外光谱仪记录了 Y(ClO₄)₃ · 3H₂O、B15C5、配合物(V)与(VI)的红外光谱, 主要结果列于表 4。在配合物(V)与(VI)的 IR 光谱中, B15C5 在 1110–1045cm⁻¹ 区域的 C–O–C 反对称伸缩振动峰分别向低频位移了 25cm⁻¹ 和 33cm⁻¹, 这是冠醚配位的特征标志⁽⁴⁾。游离 ClO₄⁻ 在 620cm⁻¹ 处的吸收峰在配合物(V)中未分裂, 表明 ClO₄⁻ 未参与配位, 在配合物(VI)中, 除在 620cm⁻¹ 有一锐峰外, 在 644cm⁻¹ 出现一肩峰, 这说明有单齿配位的 ClO₄⁻ 存在。

表 4 化合物的主要红外吸收

Table 4 Major IR Absorption in the Compounds(cm⁻¹)

compound	$\nu_{\text{as}}(\text{ClO}_4^-)$	$\nu_{\text{as}}(\text{ClO}_4^-)$ $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$	$\nu_{\text{as}}(\text{Ar})$	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	ν_{OH}
Y(ClO ₄) ₃ · 3H ₂ O	620(s)	1090(b)			3450(b)
B15C5		1110–1045(b)	1593(s)	1299(m)	
(V)	620(s)	1150–1020(b)	1596(m), 1620(w)	1315(w)	3440(b)
(VI)	620(s), 644(SH)	1180–1012(b)	1610(m), 1620(w)	1315(SH)	

3. 配合物的摩尔电导

采用 DDS-11A 型电导率仪, 在 25℃, 10⁻³mol · l⁻¹CH₃OH 溶液中, 分别测定了 Y(ClO₄)₃ · 3H₂O 及配合物(V)的摩尔电导率, 其值为 2.31 × 10⁻² 和 2.32 × 10⁻²S · m² · mol⁻¹, 这表明在此条件下, 盐及配合物在表观上属 1 : 2 型电解质⁽⁵⁾。

4. X-射线粉晶衍射分析

在日本理学 D/max-3C 自动 X-射线衍射仪上, 对 Y(ClO₄)₃ · 3H₂O 及 Y(ClO₄)₃ · 2B15C5 · 3H₂O 进行了 X-射线粉晶衍射分析。实验条件为: Cu 靶、电压 40kV, 管流 30mA。Y(ClO₄)₃ · 3H₂O、B15C5、(JCPDS 卡)及 Y(ClO₄)₃ · 2B15C5 · 3H₂O 的 X-射线八条强线数据列于表 5。

表 5 粉末样品的 X-射线衍射数据

Table 5 Data of X-ray Diffraction of the Powder Samples

$Y(ClO_4)_3 \cdot 3H_2O$	<i>d</i>	7.369	7.030	5.909	4.388	4.328	4.175	4.062	3.962
	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	100	91	46	63	63	58	68	57
B15C5*	<i>d</i>	12.7	8.42	7.33	6.39	5.58	5.22	4.91	4.70
	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	40	80	80	80	80	100	80	60
$Y(ClO_4)_3 \cdot 2B15C5 \cdot 3H_2O$	<i>d</i>	9.167	7.396	7.224	5.983	5.408	5.267	4.801	4.437
	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	39	100	92	32	33	39	45	51

* from JCPDS

配合物的主要衍射数据与盐及配体明显不同, 说明配合物是新的化学体, 而不是盐与配体的混合物。

参 考 文 献

- [1] Bunzli, J.-C.G., Wessner, D., *Coord. Chem. Rev.*, 60, 191(1984).
- [2] 金林培等, 中国稀土学报, 3(1), 89(1985).
- [3] 蒋海盈等, 西北大学学报(自然科学版), 16(2), 21(1986).
- [4] Seminara, A., Musumeici, A., *Inorg. Chim. Acta*, 39, 9(1980).
- [5] Vicentini, G., Oliveira, D.W., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37, 2018(1957).

STUDY ON PHASE EQUILIBRIUM OF THE TERNARY SYSTEM $Y(ClO_4)_3 \cdot 3H_2O-B15C5-CH_3OH$ AT $25^\circ C$ BY THE SEMIMICRO METHOD

Xue Ganglin Ren Dehou Yang Yixin Song Disheng Sun Juchang

(Department of Chemistry, Northwest University, Xian 710069)

The solubilities of the ternary system, $Y(ClO_4)_3 \cdot 3H_2O-B15C5-CH_3OH$, at $25^\circ C$ have been investigated by the semimicro method of phase equilibrium study. The refractive indexes of saturated solutions have been determined. There are three coordination compounds formed in the system at $25^\circ C$. The compositions of the three coordination compounds are: $4Y(ClO_4)_3 \cdot 3B15C5 \cdot 12H_2O \cdot 12CH_3OH$ (I), $Y(ClO_4)_3 \cdot B15C5 \cdot 3H_2O \cdot 1.5CH_3OH$ (II) and $Y(ClO_4)_3 \cdot 2B15C5 \cdot 3H_2O \cdot CH_3OH$ (III). The coordination compounds (I) and (II) are soluble incongruently. The coordination compound(III) has been isolated from methyl alcohol solution and dried between $69-72^\circ C$ to give $Y(ClO_4)_3 \cdot 2B15C5 \cdot 3H_2O$. The properties of $Y(ClO_4)_3 \cdot 2B15C5 \cdot 3H_2O$ has been characterized by IR, conductivity measurement and X-ray diffraction analysis.

Keywords: ternary system phase equilibrium coordination compound crown ether B15C5 trihydrated yttrium perchlorate