

# 三水合希土氯化物(镨、钆)与 18-冠-6 配合物的热化学研究

薛岗林\* 徐宏 任德厚

(西北大学化学系, 西安 710069)

张泉珍 宋迪生

(西北大学热化学研究室, 西安 710069)

制备了  $\text{RECl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{RE} = \text{Pr}, \text{Gd}$ ) 与 18C6 的固态配合物, 其化学组成为:  $\text{RECl}_3 \cdot 18\text{C6} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。对其进行了 IR、溶解度、DTG 和 TG 分析, 推测了热分解机理。测量了 298.15K 时 18C6 及两种配合物在无水乙醇中的积分溶解热, 以及  $\text{RECl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  在 18C6-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 溶液中的溶解配位热效应。依据本文所设计的热化学循环, 求得了  $\text{RECl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  与 18C6(s) 生成  $\text{RECl}_3 \cdot 18\text{C6} \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  的反应热及两种配合物的标准生成焓。

关键词: 希土氯化物 冠醚 配合物 标准生成焓

近二十年来, 希土盐与冠醚固态配合物的制备和性质已有广泛的研究<sup>[1]</sup>。但迄今为止, 希土盐与冠醚配合物的热化学研究报道尚少, 配合物标准生成焓的研究尚未见报道。Izatt, R.M.<sup>[2]</sup> 和 Zhou Jinzhong<sup>[3]</sup> 采用量热滴定法, 曾分别测定了多水合希土氯化物与 18C6 在 50% 的甲醇水溶液和甲醇溶剂中的反应热, 发现从 La 到 Gd, 反应热逐渐减小, 到 Gd 时, 反应热几乎难以检测。本文在无水乙醇中制备了  $\text{RECl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{RE} = \text{Pr}, \text{Gd}$ ) 与 18C6 的两种未见报道的三水固态配合物, 并对其性质进行了表征。采用量热法, 在  $298.15\text{K} \pm 0.10\text{K}$ , 测定了两种固态配合物的标准生成焓。

## 实验部分

### 一. 主要试剂及配合物的制备

18C6 为四川沱江化工厂产品, 分析纯, 在  $\text{P}_2\text{O}_5$  存在下, 室温真空干燥至恒重。 $\text{RECl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  的制备方法同文献<sup>[4]</sup>, 用 EDTA 配位滴定确定  $\text{RE}^{3+}$  含量, 用佛尔哈德法测定  $\text{Cl}^-$  含量, 证明其化学组成与  $\text{RECl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  相符。无水乙醇为西安试剂厂产品, 分析纯, 测定折光率与标准值吻合。

将  $5 \times 10^{-3} \text{mol}$  的 20%  $\text{RECl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  乙醇溶液与  $5 \times 10^{-3} \text{mol}$  的 20% 18C6 乙醇溶液混合, 搅拌, 溶液澄清几分钟后出现沉淀, 将沉淀与母液分离, 洗涤, 在盛有 62-65% 的硫酸干燥器中干燥至恒重, 得固体配合物。

### 二. 配合物的组成分析及性质测试

收稿日期: 1995-01-14.

\* 通讯联系人.

第一作者: 薛岗林, 男, 38 岁, 讲师, 研究方向: 希土元素配位化学.

用前述方法测定  $RE^{3+}$  与  $Cl^-$  的含量, C、H 用 PE-2400 元素分析仪测定。用日本 IR-440 光谱仪进行红外光谱分析, 用 PE 公司 TGS-2 型热分析仪进行热重分析。

### 三. 量热计及量热实验

使用 RD-1 型导热式自动量热计(四川大学科仪厂), 其量热元件的热电堆由 144 对镍铬-考铜热电偶串联而成。量热计的装置、工作原理及量热方法见文献<sup>(5,6)</sup>。本文用该量热计测量了 298.15K 时 1mol KCl(基准级)在 200mol  $H_2O$  中的积分溶解热, 以检查量热系统的可靠性, 测得的溶解热值为  $17.57 \pm 0.14 kJ \cdot mol^{-1}$ , 与文献值  $17.556 kJ \cdot mol^{-1}$ <sup>(7)</sup> 相符, 证明量热系统和量热方法是可靠的。

测量了  $298.15K \pm 0.10K$  时,  $18C6$ 、 $RECl_3 \cdot 18C6 \cdot 3H_2O$  在乙醇中的积分溶解热, 以及  $RECl_3 \cdot 3H_2O$  在  $18C6-C_2H_5OH$  溶液中的溶解配位热效应, 所有测量中,  $18C6$  与  $C_2H_5OH$  的化学计量比均为 1 : 453.4。

本文测量在常压下进行, 直接观测值以  $x = x \pm 2\sigma_x$  表示, 对间接测量的物理量的误差, 按标准误差传递公式计算, 本文量热实验次数为 6-9 次。

## 结 果 与 讨 论

### 一. 组成分析和物性测试结果

表 1 列出了配合物的组成分析结果, 在 62-65% 硫酸干燥恒重条件下配合物的组成为:  $PrCl_3 \cdot 18C6 \cdot 3H_2O$  和  $GdCl_3 \cdot 18C6 \cdot 3H_2O$ 。

表 1 配合物的组成分析结果

Table 1 Results of Component Analyses for Complexes

complex	found(%)				calc.(%)			
	RE	Cl	C	H	RE	Cl	C	H
$PrCl_3 \cdot 18C6 \cdot 3H_2O$	24.78	18.91	25.41	5.35	24.80	18.80	25.46	5.30
$GdCl_3 \cdot 18C6 \cdot 3H_2O$	26.98	18.31	24.64	5.23	27.02	18.28	24.75	5.16

配合物的红外光谱: 在配合物  $PrCl_3 \cdot 18C6 \cdot 3H_2O$  和  $GdCl_3 \cdot 18C6 \cdot 3H_2O$  的 IR 图谱中, 在  $3400-3100$ ,  $1602-1590$ ,  $600-500cm^{-1}$  间均出现较强的水吸收带, 表明有配位水存在<sup>(8)</sup>。自由配体  $18C6$  在  $1150cm^{-1}$  的 C-O-C 反对称伸缩振动峰在  $PrCl_3 \cdot 18C6 \cdot 3H_2O$  和  $GdCl_3 \cdot 18C6 \cdot 3H_2O$  中分别向低频位移了 32 和  $44cm^{-1}$ , 在  $1100cm^{-1}$  处的吸收峰向低频位移了 21 和  $40cm^{-1}$ , 这表明  $RE^{3+}$  同  $18C6$  发生了配位<sup>(9)</sup>,  $Pr$  配合物的位移数比  $Gd$  配合物的位移数少, 说明在配合物中,  $18C6$  与  $Pr$  的作用比与  $Gd$  的作用弱, 这也间接地表明了固态配合物  $GdCl_3 \cdot 18C6 \cdot 3H_2O$  比  $PrCl_3 \cdot 18C6 \cdot 3H_2O$  稳定。

配合物的溶解度: 在 298.15K, 测定了  $PrCl_3 \cdot 18C6 \cdot 3H_2O$  和  $GdCl_3 \cdot 18C6 \cdot 3H_2O$  在无水乙醇中的溶解度, 其值分别为  $15.57g/100g$  溶剂与  $7.37g/100g$  溶剂, 溶解度数据也证实了固态配合物  $GdCl_3 \cdot 18C6 \cdot 3H_2O$  比  $PrCl_3 \cdot 18C6 \cdot 3H_2O$  易于形成。这似乎与文献<sup>(2,3)</sup> 所得结论有所矛盾, 其原因是文献<sup>(2,3)</sup> 得出  $Gd^{3+}$  及其后镧系离子难以与  $18C6$  配位的结论是在所用盐的水合度较高以及所用溶剂(甲醇或甲醇与水的混合溶剂)极性较强的条件下得出的。这表明溶剂及盐的水合度对希土盐冠醚配合物的形成有着重要影响。

配合物的热重分析: 在氮气气氛中, 考察了两种配合物的热失重行为, 得到了它们的 DTG 和 TG 曲线, 由 TG 曲线推测了两种配合物的热分解过程。表 2 列出了各步分解过程的测量失重与理论计算失重值。

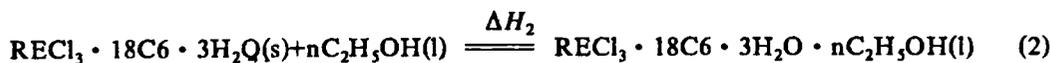
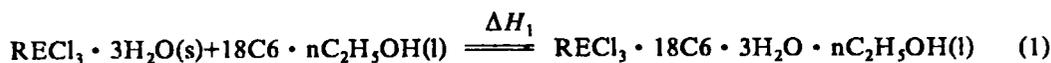
表2 配合物的DTG和TG结果

Table 2 DTG and TG Results of Complexes

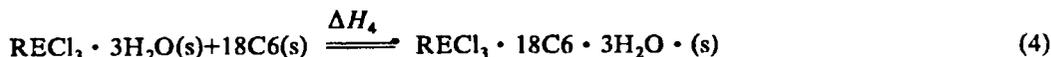
complex	DTG peak	weightlessness		corresponding decomposition process
	temperature T / K	found	calcd.	
PrCl <sub>3</sub> · 18C6 · 3H <sub>2</sub> O	392.40	9.4	9.53	PrCl <sub>3</sub> · 18C6 · 3H <sub>2</sub> O → Pr(OH)Cl <sub>2</sub> · 18C6
	488.44	19.6	19.24	Pr(OH)Cl <sub>2</sub> · 18C6 → PrOCl · 18C6
	653.39	65.8	65.97	PrOCl · 18C6 → PrOCl
GdCl <sub>3</sub> · 18C6 · 3H <sub>2</sub> O	404.45	15.6	15.54	GdCl <sub>3</sub> · 18C6 · 3H <sub>2</sub> O → Gd(OH) <sub>2</sub> Cl · 18C6
	471.47	30.2	29.86	Gd(OH) <sub>2</sub> Cl · 18C6 → 4GdOCl · 3(18C6)
	675.61	70.7	68.86	4GdOCl · 3(18C6) → Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

## 二. 配合物的热化学行为研究结果

我们设计了如下的热化学循环



由(1)+(3)-(2)得



所以  $\Delta H_4 = \Delta H_1 + \Delta H_3 - \Delta H_2$



热化学循环中  $\Delta H_1$ 、 $\Delta H_2$ 、 $\Delta H_3$  的测量结果以及  $\text{RECl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  与  $18\text{C6}(\text{s})$  反应生成  $\text{RECl}_3 \cdot 18\text{C6} \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  的反应热  $\Delta H_4$  的计算结果列于表3。

表3 热化学循环中的热效应(298.15K)

Table 3 Heats of the Thermochemical Cycle at 298.15K

RE	$\Delta H_1$ (/kJ · mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_2$ (/kJ · mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_3$ (/kJ · mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_4$ (/kJ · mol <sup>-1</sup> )
Pr	-41.76 ± 0.41	23.38 ± 1.82	46.22 ± 0.14	-18.91
Gd	-44.03 ± 1.37	35.50 ± 0.97	46.22 ± 0.14	-33.29

按(5)式, 可以计算配合物的标准生成焓。式中  $\Delta_r H_m^\ominus(18\text{C6}, \text{s})$  本文采用氧弹热量计测定  $18\text{C6}(\text{s})$  燃烧热(测量次数为6)求出, 其值为  $-1388.7 \pm 7.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r H_m^\ominus(\text{GdCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, \text{s})$  由文献[10]查出,  $\Delta_r H_m^\ominus(\text{PrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, \text{s})$  由文献[10]报道的  $\Delta_r H_m^\ominus[\text{RECl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, (\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}), \text{s}]$  系列数据通过做图推出。两种固态配合物的标准生成焓的计算结果列于表4。

表4 配合物的标准生成焓

Table 4 Standard Molar Enthalpies of Formation for Complexes

RE	$\Delta H_4$ (/kJ · mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_r H_m^\ominus(\text{RECl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, \text{s})$ (/kJ · mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_r H_m^\ominus(18\text{C6}, \text{s})$ (/kJ · mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_r H_m^\ominus(\text{RECl}_3 \cdot 18\text{C6} \cdot 3\text{H}_2\text{O}, \text{s})$ (/kJ · mol <sup>-1</sup> )
Pr	-18.91	-1965.7	-1388.7	-3373.3
Gd	-33.29	-1943.06	-1388.7	-3365.0

比较由  $\text{RECl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  与  $18\text{C}6(\text{s})$  生成两种固态配合物  $\text{RECl}_3 \cdot 18\text{C}6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  的反应热  $\Delta H_f$ , 可以看出, 生成  $\text{GdCl}_3 \cdot 18\text{C}6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  比生成  $\text{PrCl}_3 \cdot 18\text{C}6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  能放出更多的热量, 这表明  $\text{GdCl}_3 \cdot 18\text{C}6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  比  $\text{PrCl}_3 \cdot 18\text{C}6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  稳定, 这同前述的物性测试所得的推论是一致的。

## 参 考 文 献

- [1] Bunzli, J. G., Wessner, D., *Coord. Chem. Rev.*, **60**, 191(1984).
- [2] Izatt, R. M., Lamb, J. D., Christensen, J. J., Haymore, B. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 8433(1977).
- [3] Zhou Jinzhong et al, Abstr., First Int. Conf. Chemistry and Technology of Lanthanides and Actinides, ICLA, Venice, 41(1983).
- [4] 王建民、郭志斌、陈运生, 西北大学学报(自然科学版), **20**, 49(1990年增刊).
- [5] 田安民、秦白明、曾宪诚, 高等学校化学学报, **2**(2), 244(1981).
- [6] 张泉珍、卫晓琳、宋迪生, 西北大学学报(自然科学版), **18**(1), 80(1988).
- [7] Wagman, D. D. et al, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Natl. Bur. Stand. (U S) Tech. Note 270-8, U S Department of Commerce, Washington DC, (1981).
- [8] 王静秋、肖文锦、钟家桢, 武汉大学学报(自然科学版), **2**, 73(1985).
- [9] Seminara, A., Musumeci, A., *Inorg. Chim. Acta*, **39**, 9(1980).
- [10] 王建民、郭志斌、陈运生, 化学学报, **48**, 967(1990).

## STUDY ON THERMOCHEMISTRY OF COMPLEXES OF TRIHYDRATED RARE EARTH(Pr, Gd) WITH 18-CROWN-6

Xuc Ganglin    Xu Hong    Ren Dchou

(Department of Chemistry, Northwest University, Xian 710069)

Zhang Quanzhen    Song Disheng

(Research Laboratory of Thermochemistry, Northwest University, Xian 710069)

The solid coordination compounds of  $\text{RECl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (RE = Pr, Gd) with 18C6 have been prepared in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , their chemical composition is:  $\text{RECl}_3 \cdot 18\text{C}6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . The properties of the complexes have been investigated by IR, solubility, DTG and TG. The thermal decomposition processes of the complexes have been proposed. The integral heats of solution of  $\text{RECl}_3 \cdot 18\text{C}6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 18C6 in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , and the heats of solution and coordination of  $\text{RECl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 18C6- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  solution have been measured calorimetrically at 298.15K. By means of a thermochemical cycle suggested in this paper, the reaction heat of  $\text{RECl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  with 18C6(s), forming  $\text{RECl}_3 \cdot 18\text{C}6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ , and the standard molar enthalpies of formation for the two complexes were obtained.

**Keywords:** rare earth chloride    crown ether    complex    standard molar enthalpy of formation