

## Yb(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O-18C6-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 体系(25℃)的相化学研究 及固态配合物的合成与性质

李谦定\*<sup>1</sup> 刘祥<sup>1</sup> 畅柱国<sup>2</sup> 任德厚<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 西安石油学院石油化学工程系, 西安 710065)

(<sup>2</sup> 西北大学化学系, 西安 710069)

关键词: 高氯酸钇 配合物 冠醚 18C6 三元体系 相平衡  
分类号: O642.42

王冠醚能选择性配位于阳离子,使无机盐溶于有机溶剂及类似酶功能的特性,因而引起人们很大的研究兴趣。文献<sup>[1]</sup>报道在乙腈中制得了组成为:Ce(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18C6 的配合物;文献<sup>[2]</sup>在乙腈中制得了组成为 RE(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18C6(RE = Pr, Eu) 的配合物;而 RE(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O-18C6-CH<sub>3</sub>CN 体系(RE = Dy, Y) 的相化学研究指出:体系中均形成两种化学计量的配合物<sup>[3,4]</sup>。Yb(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O 与 18C6 在乙醇中的配合行为未见报道。为了寻找制备配合物的热力学依据,避免盲目性,本文采用适合于稀贵物质热力学体系的半微量相平衡方法<sup>[5]</sup>,在全浓度范围内研究了 Yb(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O-18C6-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 体系(25℃)的相化学行为,发现该体系中形成两种化学计量的新配合物。在相平衡结果指导下,制备了固态配合物,用化学分析、IR、DTG、TG 及 DSC 等研究了配合物的组成及性质。

### 1 实验

#### 1.1 试剂及仪器

Yb(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O: 将 99.99% 的 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 30% 的 HClO<sub>4</sub> 溶液反应,制得 Yb(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 8H<sub>2</sub>O。在 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 存在下,于 50℃ 抽真空部分脱水制得,经分析确定其组成为:Yb(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O。乙醇为优级纯,冠醚 18C6 为分析纯。WZS-1 型阿贝折光仪;岛津 440 型红外分光光度计;TGS-2 型与 DSC-2 型热分析仪;恒温槽(温度波动小于 ±0.05℃)。

#### 1.2 分析方法

镱用 EDTA 配位滴定;乙醇与水用挥发失重法测定:在浓硫酸干燥器中干燥恒重后失重量恰为乙醇的量;在 85~89℃ 烘箱中恒重后的失重量为水量;冠醚 18C6 的含量由差减法求得。

#### 1.3 相平衡实验

采用半微量相平衡方法<sup>[5]</sup>,配样时准确称取各样管中所取试剂的量,得到合成复体组成(即物系点),平衡温度 25 ± 0.05℃。用配位滴定液相镱离子浓度与测定液相折光率的方法检查是否达到平衡,约 14 天即达平衡。取样用前述方法分析,同时取样测定饱和液相折光率。

收稿日期:1999-12-07。收修改稿日期:2000-04-20。

\* 通讯联系人。

第一作者:李谦定,男,40岁,副教授;研究方向:稀土配位化学及油田化学。

## 2 相平衡实验结果与讨论

### 2.1 $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}-18\text{C}_6-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(25^\circ\text{C})$ 相平衡结果

根据在  $25^\circ\text{C}$  对三元体系  $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}-18\text{C}_6-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  的相化学研究所得到的溶液数据与饱和溶液折光率数据(表 1), 绘制了该体系的溶解度图和饱和溶液折光率曲线(图 1)。

表 1 三元体系  $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}-18\text{C}_6-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  在  $25^\circ\text{C}$  的溶解度和饱和溶液折光率

Table 1 Solubility and Refractive Index Data of Ternary System  $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}-18\text{C}_6-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  at  $25^\circ\text{C}$

synthetic complex/wt%		saturated solution/wt%		wet residue/wt%		equilibrium solid phase	$\frac{A \times 100}{A+B}$	refractive index $n_D^{25}$
A	C	A	C	A	C			
—	—	76.04	23.96	—	—	A	100.00	1.4418
78.92	15.06	75.07	20.07	81.00	12.00	A + (I)	94.42	1.4538
66.79	25.13	68.66	28.47	64.25	19.89	(I)	95.99	1.4293
60.45	24.72	60.98	36.12	60.09	17.02	(I)	95.46	1.4180
53.98	37.88	53.14	44.46	56.78	26.49	(I)	95.68	1.4108
47.02	44.71	45.96	50.84	50.59	36.75	(I)	93.49	1.4035
46.95	38.05	38.94	55.96	51.59	28.97	(I)	88.42	1.3989
40.09	49.02	36.02	56.92	50.62	28.34	(I)	83.61	1.3978
37.99	48.98	39.18	56.33	47.32	32.92	(I)	78.27	1.4007
35.11	50.02	33.26	53.88	40.00	43.06	(I)	72.12	1.4100
37.99	43.02	33.41	50.03	51.63	22.77	(I)	66.86	1.4180
43.94	23.22	34.53	46.58	45.10	20.13	(I) + (II)	64.64	1.4228
33.96	41.06	24.28	66.09	39.54	25.51	(II)	71.60	1.3894
29.99	45.98	15.51	79.81	36.22	31.81	(II)	76.82	1.3789
19.26	65.72	10.63	86.11	32.64	37.14	(II)	76.53	1.3732
12.02	74.96	1.71	95.74	32.00	35.28	(II)	40.14	1.3643
11.98	70.92	1.31	91.05	32.20	33.28	(II)	14.64	1.3709
15.19	59.95	1.36	83.41	31.90	30.91	(II)	8.20	1.3750
15.18	44.67	1.11	62.55	30.19	25.70	(II)	2.75	1.3950
16.30	29.71	0.92	42.37	31.09	17.75	(II)	1.60	1.4176
—	—	0.00	11.20	—	—	B	0.00	1.4480

\* A =  $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; B = 18C6; C =  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

(I)  $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 18\text{C}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ; (II)  $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2(18\text{C}_6) \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

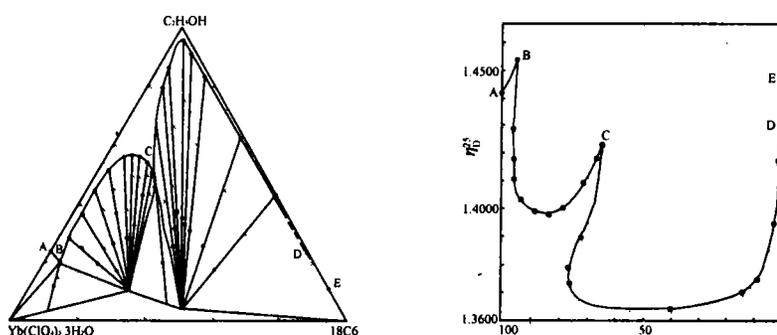


图 1 三元体系  $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}-18\text{C}_6-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  在  $25^\circ\text{C}$  时的溶解度图(a)和饱和溶液折光率曲线(b)

Fig. 1 Solubility diagram and refractive index curve of saturated solutions of ternary system  $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}-18\text{C}_6-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  at  $25^\circ\text{C}$

●: liquid phase point and wet-solid phase point, ×: total composition point of system

由图 1 看出:各液相点和相应的湿固相点及物系点均较好地落在一条直线上。体系溶解度曲线和饱和溶液的折光率曲线相互对应,均由三支组成(图 1 的线段 AB, BC, CD),分别与  $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、配合物  $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 18\text{C6} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (I) 和配合物  $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2(18\text{C6}) \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (II) 相对应。B 点为  $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  与配合物(I)的共饱和点,C 点为配合物(I)与(II)的共饱和点。根据相律,在 B, C 点,体系的自由度  $F=0$ ,故而,每一共饱和点都是一个不变点。由于高醚区的液相粘度过大,确定配合物(II)与冠醚 18C6 的共饱和点组成是很困难的。由图不难看出,与冠醚 18C6 相对应的溶解度曲线很短,这就排除了还有其它化学计量配合物形成的可能。总之,该体系在 25℃ 形成两种未见文献报道的三元配合物,其组成分别为:  $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  59.58%, 18C6 29.97%,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  10.54% 与  $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  47.76%, 18C6 48.05%,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  4.19%,  $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 : 18\text{C6} : \text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  的摩尔比相应地为: 1: 1: 3: 2 与 1: 2: 3: 1。两者均为固液同成分溶解的配合物。

## 2.2 相平衡过程中水的行为

我们考察了相平衡过程中水的行为,结果(表 2)表明:无论在液相中还是在固相中,每摩尔高氯酸铽均带有 3 摩尔水,这进一步说明上述的相平衡结果是可靠的。

表 2 部分液样与湿固样中水与高氯酸铽的摩尔比

Table 2  $\text{H}_2\text{O} : \text{Yb}(\text{ClO}_4)_3$  Ratios in Saturation Solutions and Wet Solid Phases

$\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3/\text{wt}\%$	$\text{H}_2\text{O}/\text{wt}\%$	$\text{H}_2\text{O} : \text{Yb}(\text{ClO}_4)_3$	$\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3/\text{wt}\%$	$\text{H}_2\text{O}/\text{wt}\%$	$\text{H}_2\text{O} : \text{Yb}(\text{ClO}_4)_3$
45.39	5.20	3.00	35.88	4.12	3.00
32.32	3.72	3.01	40.46	4.69	3.03
45.41	5.15	2.97	32.49	3.70	2.98
30.61	3.51	2.99	28.62	3.26	2.98
41.23	4.78	3.03	28.08	3.12	3.01

## 2.3 稀土阳离子与盐的阴离子对形成配合物的影响

文献<sup>[6]</sup>报道三水硝酸铽与 18C6 在乙醇溶剂中仅生成盐醚摩尔比为 1: 1 的配合物,且相区大,溶解度小。而三水高氯酸铽与 18C6 在乙醇溶剂中能形成 1: 1 与 1: 2 型两种配合物。这与  $\text{NO}_3^-$  比  $\text{ClO}_4^-$  的配位能力强有关。

与本文体系形成两种配合物明显不同,文献<sup>[7]</sup>指出,  $\text{Y}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  与 18C6 在乙醇溶剂中(15℃),生成盐醚比为 4: 3, 1: 1, 1: 2 及 2: 3 四种配合物;而在 25℃ 时则形成 4: 3, 1: 1 与 1: 2 的三种化学计量的配合物<sup>[8]</sup>。文献<sup>[9]</sup>指出,  $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  与 18C6 在乙醇溶剂中(25℃),生成盐醚比为 4: 3, 1: 1 与 1: 2 三种化学计量的配合物<sup>[10]</sup>。而  $\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  与 18C6 在乙醇溶剂中(25℃),仅形成 1: 1 与 1: 2 两种化学计量的配合物。这表明稀土高氯酸盐与 18C6 间的配合物比较复杂,绝不是仅形成 1: 1 一种配合物。

可以看出,溶液中存在多种化学平衡,没有相平衡结果提供的热力学依据,要制备出纯组分的高氯酸稀土冠醚配合物是比较困难的。这可能是高氯酸稀土冠醚配合物报道较少的一个重要原因。所以有必要用半微量平衡方法深入探讨稀土盐与冠醚形成配合物的规律性。

## 3 配合物的合成与表征

### 3.1 配合物的组成与存在条件的关系

依据相平衡结果,以乙醇为溶剂,平衡 14 天后,分离制备得盐醚比为 1: 1 与 1: 2 两种固态配合物,在不同干燥条件下处理至恒重,分析结果列于表 3。

表 3 配合物的分析结果

Table 3 Analytical Data for the Complexes

drying condition	% found (calcd.)			complex composition
	Yb(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	18C6	H <sub>2</sub> O	
indrier with concentrated sulfusic acid	59.62(59.69)	33.54(33.47)	6.84(6.84)	Yb(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 18C6 · 3H <sub>2</sub> O (III)
	44.79(44.72)	50.04(50.15)	5.17(5.13)	Yb(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 2(18C6) · 3H <sub>2</sub> O (IV)
in ais oven at 85 ~ 89°C	64.00(64.07)	36.00(35.93)	0	Yb(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 18C6 (V)
	47.23(47.14)	52.77(52.86)	0	Yb(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 2(18C6) (VI)

由表 3 可见, 分离并经后处理恒重的配合物组成与和母液处于平衡状态的配合物组成有所不同, 随着干燥条件的不同, 配合物中的 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 与 H<sub>2</sub>O 相继失去。

### 3.2 配合物的红外光谱

表 4 列出了 18C6 及其配合物的红外光谱分析结果。可以看出。冠醚 18C6 的若干特征吸收峰在配合前后发生了明显的位移。吸收度的相对比值在配位前后也发生了明显的变化。这说明 18C6 参与了对镱离子的配位。配合物(III)与(IV)分别在 3360cm<sup>-1</sup>, 1635cm<sup>-1</sup> 与 3450cm<sup>-1</sup>, 1655cm<sup>-1</sup> 处有水的两个吸收峰。

表 4 18C6 及其配合物若干特征吸收峰与吸收度的相对值

Table 4 Relative Ratio Values of Absorptive Capacity of some IR Characteristic Absorption for 18C6 and its Complex

compounds	some IR characteristic absorption/cm <sup>-1</sup>				ralative ratio values of absorptive capacity
	δ(CH <sub>2</sub> )	ρ(CH <sub>2</sub> )	ν(C-O-C <sub>(10)</sub> )	ν(ethercycle)	
18C6	1333	1278	940	855	1.12: 1: 1.29: 1.25
Yb(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 18C6 · 3H <sub>2</sub> O	1350	1297	922	835	1.10: 1: 1.23: 1.02
Yb(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 2(18C6) · 3H <sub>2</sub> O	1352	1290	920	840	1.17: 1: 1.03: 0.82
Yb(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 18C6	1354	1292	905	830	1.00: 1: 1.30: 1.19
Yb(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 2(18C6)	1355	1290	925	832	1.17: 1: 1.14: 1.00

在 1000 ~ 1200cm<sup>-1</sup> 间 18C6 与 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的吸收相互重叠, 形成强而宽的吸收峰, 无法利用该区间的红外吸收判断 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的配位情况。Hathaway 等<sup>[11]</sup>指出: 游离的 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 在 620 ~ 630cm<sup>-1</sup> 处出现一个峰; 单齿配位的 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 分别在 615 ~ 625 与 640 ~ 660cm<sup>-1</sup> 出现两个峰; 而双齿配位的 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 在 610 ~ 620、625 ~ 635 与 640 ~ 660cm<sup>-1</sup> 处则分别出现三个峰。配合物的红外光谱表明: 在配合物(III), 除在 620cm<sup>-1</sup> 处有一尖峰外, 在 ~ 645cm<sup>-1</sup> 处还有一肩峰; 而配合物(IV), 仅在 ~ 620cm<sup>-1</sup> 处有一尖峰出现。这表明在配合物(III)中, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 有微弱的单齿配位, 而在配合物(IV)中, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 呈未配位的游离态。配合物(V)在 615 与 650cm<sup>-1</sup> 处出现两个峰, 表明在配合物(V)中已明显单齿配位。而配合物(VI)除在 618cm<sup>-1</sup> 处有一尖峰外, 在 ~ 647cm<sup>-1</sup> 处还有一肩峰, 说明配合物(VI)中, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 有微弱的单齿配位。配合物结构的详情尚待通过测定晶体的结构来确定。

### 3.3 配合物的热分析

用 TGS-2 热分析仪考察了固态配合物(III)和(IV)的热失重行为, 得到了它们的 DTG 与 TG 曲线, 由 TG 曲线推测了两种配合物的热分解过程。表 5 列出了各步分解过程的测量失重值和理论计算失重值。采用热分析仪考察了两种配合物(III)和(IV)的热分析行为, 测得了配合物一些分解过程的焓变。结果也列于表 5 中。这些结果说明了我们对热分解过程的判断是比较符合实际的。

表 5 配合物(Ⅲ)和(Ⅳ)的 DTG、TG 及 DSC 结果  
Table 5 DTG, TG and Results of Complexes (Ⅲ) and (Ⅳ)

complex	DGT peak temp. /°C	weightlossness found(calcd) /%		thermal decomposition process	DSC peak temp. /°C	$\Delta H$ / (kJ · mol <sup>-1</sup> )
Ⅲ	59.5	6.9	6.84	$\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 18\text{C}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 18\text{C}_6$	85.4	11.83
	132.6	13.8	13.54	$\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 18\text{C}_6 \rightarrow 5\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4(18\text{C}_6)$	126.1	201.07
	—	15.5	15.21	$5\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4(18\text{C}_6) \rightarrow 4\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3(18\text{C}_6)$	—	—
	375.1	—	—	fast decomposition explosive	360.4	-9669.2
Ⅳ	70.1	4.6	5.13	$\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2(18\text{C}_6) \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2(18\text{C}_6)$	—	332.1
	118.5	10.4	10.14	$\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2(18\text{C}_6) \rightarrow 5\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9(18\text{C}_6)$	125.8	—
	189.7	30.0	32.71	$5\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9(18\text{C}_6) \rightarrow 10\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9(18\text{C}_6)$	176.0	-524.8
	—	34.4	34.47	$10\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9(18\text{C}_6) \rightarrow 6\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 5(18\text{C}_6)$	—	—
	394.1	78.3	78.70	$6\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 5(18\text{C}_6) \rightarrow \text{YbOCl}$ (fast decomposition)	361.5	-2074.6

## 参 考 文 献

- [1] WANG Jing-Qiu(王静秋), XIAO Wen-Jin(肖文锦), ZHONG Jiao-Heng(鍾家恒) et al *Wuhan Daxue Xuebao (Journal of Wuhan University, Natural Science)*, **1986**, (2), 73.
- [2] Bünzli J. C. G., Wessner D., Oahn H. T. T. *Inorg. Chim. Acta*, **1979**, **32**, L33.
- [3] REN De-Hou(任德厚), XUE Gang-Lin(薛岗林), JIA Pu-Xiao(贾普孝) et al *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **1989**, **47**, 1197.
- [4] REN De-Hou(任德厚), CHANG Zhu-Guo(畅柱国), GUO Xiu-yun(郭秀云), CHEN Jian-Cheng(陈建成) *Yingyong Huaxue (Chinese Journal of Applied Chemistry)*, **1991**, **8**(5), 92.
- [5] JIANG Hai-Ying(蒋海盈), REN De-Hou(任德厚), XUE Hong-Fu(薛鸿福), HE Ming-An(何明安) *Xibei Daxue Xuebao (Journal of Northwest University, Natural Science Edition)*, **1986**, **16**(2), 21.
- [6] XUE Hong-Fu(薛鸿福), REN De-Hou(任德厚), YE Meng(叶 猛) *Xibei Daxue Xuebao (Journal of Northwest University, Natural Science Edition)*, **1987**, **17**(2), 105.
- [7] REN De-Hou(任德厚), XUE Gang-Lin(薛岗林), SUN Ju-Chang(孙聚昌) et al *Zhongguo Xitu Xuebao (Journal of the Chinese Rare Earth Society)*, **1989**, **7**(3), 10.
- [8] XUE Gang-Lin(薛岗林), REN De-Hou(任德厚), SUN Ju-Chang(孙聚昌) et al *Xibei Daxue Xuebao (Journal of Northwest University, Natural Science Edition)*, **1991**, **21**, 51.
- [9] LI Qian-Ding(李谦定), REN De-Hou(任德厚) *Xi'an Shiyou Xueyuan Xuebao (Journal of Xi'an Petroleum Institute, Natural Science Edition)*, **1992**, **7**(2), 158.
- [10] XUE Gang-Lin(薛岗林), LI Qian-Ding(李谦定), HU Shao-Ming(胡少明) et al *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **1996**, **54**, 568.
- [11] Hathaway B. J., Underbill A. E. *J. Chem. Soc.*, **1961**, **65**(8), 3091.

## Studies on Phase Chemistry of $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -18C6- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ System at 25°C and Synthesis Characterization of Solid Complexes

LI Qian-Ding<sup>1</sup> LIU Xiang<sup>1</sup> CHANG Zhu-Guo<sup>2</sup> REN De-Hou<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> Department of Petrochemical Engineering, Xi'an Petroleum Institute, Xi'an 710065)

(<sup>2</sup> Department of chemistry, Northwest University, Xi'an 710069)

The solubilities of  $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -18C6- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ternary system at 25°C were investigated by a semimicro method for study of phase equilibrium. and the refractive indexes of saturated solutions were determined. The behavior of water in this system during the equilibrium was examined. The results indicate that there are two kinds of complexes formed in the system, their chemical compositions are:  $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 18\text{C6} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (I) and  $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 18\text{C6} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Both are incongruently soluble in EtOH. The influences of rare earth ions and salt anions on formation of complexes were discussed. The two solid complexes have been prepared, and their compositions and properties have been investigated by chemical analysis, IR, DTG and DSC. According to the DSC, the enthalpies of some steps during the decomposition have been obtained for complexes (III) and (IV).

**Keywords:** ytterbium perchlorate complex crown ether 18C6 ternary system phase equilibrium