La(NCS)₃·4. 5H₂O 与 18C6 在乙醇中的配合行为及热化学研究

薛岗林* 党高潮 杨一心 王小芳 张泉珍 任德厚 (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 $La(NCS)_3 \cdot 4.5H_2O-18C6-C_2H_3OH$ 在 298.15K 的溶解度 ,测定了各饱和溶液的折光率。该体系形成两种化学计量的配合物,其组成分别为: $[La(NCS)_318C6] \cdot 4.5H_2O(I)$ 和 $[La_2(NCS)_6(18C6)_3] \cdot 9H_2O(II), (I)$ 为溶解一致化合物,(II)为溶解不一致化合物。依据相平衡结果,制备了两种固态配合物 ,用 IR ,DTG ,TG ,DSC 及电导对配合物进行了表征。测量了 298.15K 时 18C6 配合物(I)在无水乙醇中的热效应,依据本文所设计的热化学循环,求得了溶解一致化合物(I)的标准生成焓, $\Delta H_{\infty}^{\text{IR}}([La(NCS)_318C6] \cdot 4.5H_2O,s)$ 为 $-3196.7kJ \cdot mol^{-1}$ 。

关键词: 相平衡 配合物 冠醚 18C6 异硫氰酸镧 标准生成焓

分类号: 0642.42

冠醚能选择性的与金属离子配位 ,使无机盐溶解于有机相 ,这些特性已在分离及示踪分析中得到了应用 $^{[1-3]}$ 。冠醚能与稀土离子形成多种盐醚摩尔比的配合物 ,阴离子的性质是影响形成配合物的种类及数目的主要因素之一。稀土硝酸盐 ,氯化物 ,高氯酸盐 ,三氟乙酸盐与冠醚 18C6 配合物的研究已有一些报道。对于硝酸盐和氯化物 ,已制备出盐醚摩尔比 4:3 和 1:1 型的配合物 $^{[4-6]}$,对于高氯酸盐,已制备出 4:3 ,1:1 ,1:2 和 2:3 型的配合物 $^{[7-10]}$,对于三氟乙酸盐,已制备出 2:1 型的配合物 $^{[1]}$ 。有关稀土异硫氰酸盐与 18C6 配合物的报道尚少 ,Bünzli J. -C. G. 等曾报道 $Eu(NCS)_3$ 与 18C6 形成 1:1 型的配合物 $^{[12]}$ 。为了寻找制备配合物的热力学依据 ,发现新的盐醚摩尔比的配合物 ,本文采用半微量相平衡方法 $^{[13]}$,在全浓度范围内研究三元体系 $La(NCS)_3 \cdot 4.5 H_2O-18C6-C_2H_5OH$ 在 298.15K 的相化学行为。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 ,并利用本文所设计的热化学循环 ,测定了配合物的标准生成焓。

1 实验部分

1.1 主要试剂

18C6 为分析纯 ,四川沱江化工厂产品 ,在 P_2O_5 存在下 ,室温真空干燥至恒重 ,储存在浓硫酸干燥器中备用。无水乙醇为优级纯。 $La(NCS)_3\cdot 4.5H_2O$ 的制备方法同文献 141 ,经分析 $La:NCS:H_2O$ 的摩尔比为 1:2.99:4.50。

1.2 相平衡半微量方法

采用半微量相平衡方法测定体系的相图。本文将合成复体法及湿渣法联合使用,以确保相

收稿日期 2001-01-12。收修改稿日期: 2001-03-02。

*通讯联系人。

第一作者:薛岗林 ,男 43 岁 副教授;研究方向:配位化学及杂多酸的研究。

平衡结果的可靠性。平衡槽温度为 298. 15 ± 0.05 K ,用配位滴定液相镧离子浓度与测定液相折光率的方法检查平衡是否到达 约 25 天即达平衡。然后取样测定各成分含量: La^3+ 用 EDTA 配位滴定。乙醇和水用挥发失重法测定(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,在盛有 45 ~ 50%的 H_2SO_4 干燥器中恒重时,所失重量为乙醇量,进而在盛有浓 H_2SO_4 的干燥器中恒重时,样品中的水全部失去;对于多盐样品,在盛有 ~ 70%的 H_2SO_4 干燥器中恒重时,所失重量为乙醇量,进而在 70% 、 P_2O_5 及 ~ 0. 8kPa 条件下恒重,水可全部失去)。 18C6 由差减法确定。 取样的同时,测定各饱和液相的折光率。

1.3 量热试验

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 l15.161。本文用该量热计测量了 298.15K 时 1mol KCl(基准级) 在 200mol H₂O 中的积分溶解热 ,以检查量热系统的可靠性 ,测定的溶解热值为 17.57 ± 0.14kJ·mol l,与文献值 l17] 17.556kJ·mol l相符 ,证明量热系统和量热方法是可靠的。测量了 298.15 ± 0.1K 时 ,18C6、配合物(I)在无水乙醇中的积分溶解热 ,以及 La(NCS)₃·4.5H₂O 在 18C6-C₂H₃OH 溶液中的积分溶解热。所有试样的测量中 ,18C6 配合物(I)或 La(NCS)₃·4.5H₂O 与 C₂H₅OH 的摩尔比均为 1:204.9。本文测量在常压下进行 ,直接观测值以 $x=x\pm2\sigma_a$ 表示 ,对间接测量的物理的误差 ,按标准误差传递公式计算 ,本文量热实验次数为 7~9 次。

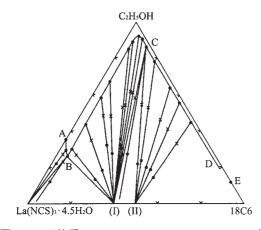
2 相平衡结果与讨论

La(NCS)₃·4.5H₂O-18C6-C₂H₅OH 三元体系在 298.15K 的相平衡数据和溶液的折光率列表 1 三元体系 La(NCS)₃·4.5H₂O-18C6-C₂H₅OH(298.15K)的相平衡数据和饱和溶液的折光率

Table 1 Solubilities and Refractive Indexes of Saturated Solutions of the Ternary System $La(NCS)_3 \cdot 4.\ 5H_2O\text{-}18C6\text{-}C_2H_5OH(298.\ 15K)$

| No. | synthetic complex/wt% | | saturated solution/wt% | | wet-solie | wet-solids/wt% | | |
|-----|-----------------------|--------|------------------------|--------|-----------|----------------|-----------------|-------------|
| | A | C | A | C | A | C | $n_{ m D}^{25}$ | solid phase |
| 1 | | | 63.45 | 36. 59 | | | 1. 5207 | A |
| 2 | 70. 14 | 27. 32 | 68. 23 | 29. 25 | 85. 97 | 12. 34 | 1. 5262 | A |
| 3 | 71.65 | 23.71 | 68. 51 | 26. 57 | 84. 32 | 12. 12 | 1. 5290 | A + (I) |
| 4 | 64. 61 | 26. 45 | 64. 74 | 30.01 | 62.04 | 13.37 | 1. 5117 | (1) |
| 5 | 53.42 | 34. 29 | 51. 53 | 42.81 | 55.87 | 18.93 | 1. 4741 | (1) |
| 6 | 40.42 | 48.89 | 37. 05 | 58. 04 | 47. 19 | 32.30 | 1. 4316 | (1) |
| 7 | 36. 92 | 48.00 | 28. 31 | 67. 15 | 46. 32 | 28. 19 | 1.4170 | (I) |
| 8 | 29.68 | 53. 28 | 10. 43 | 85. 57 | 40.67 | 32. 29 | 1. 3809 | (1) |
| 9 | 27.49 | 54. 63 | 6. 73 | 89. 32 | 38.42 | 36. 17 | 1. 3751 | (1) |
| 10 | 21.32 | 62.04 | 2. 38 | 92. 45 | 40.55 | 31.05 | 1. 3668 | (1) |
| 11 | 20.74 | 61. 25 | 2. 34 | 90.09 | 43.11 | 26. 31 | 1. 3705 | (I) |
| 12 | 21. 17 | 58.38 | 2. 32 | 86. 40 | 41.01 | 26. 96 | 1. 3737 | (I) + (II) |
| 13 | 20.04 | 54. 27 | 2. 33 | 85. 92 | 37. 64 | 22. 31 | 1. 3773 | (II) |
| 14 | 18.47 | 52. 53 | 2. 31 | 78. 76 | 35. 13 | 24.01 | 1. 3832 | (II) |
| 15 | 15.49 | 45.88 | 2. 30 | 63. 67 | 34. 92 | 20.03 | 1. 3985 | (II) |
| 16 | 14. 87 | 40. 51 | 1.72 | 55. 46 | 32. 96 | 19.58 | 1.4050 | (II) |
| 17 | 13.72 | 33.90 | 2. 14 | 44. 42 | 34. 31 | 14. 47 | 1. 4169 | (II) |
| 18 | | | 0 | 11. 20 | | | 1.4480 | В |
| | | | | | | | | |

 $A = La(NCS)_3 \cdot 4.5H_2O$; B = 18C6; $C = C_2H_5OH$.



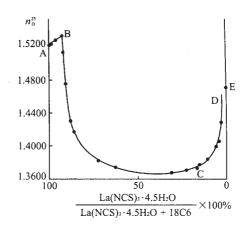


图 1 三元体系 La(NCS)3·4.5H₂O-18C6-C₂H₃OH 在 298.15K 的溶解度图和饱和溶液的折光率 - 组成曲线 Fig. 1 Solubility diagram and refractive indexes of saturated solutions of ternary system La(NCS)3·4.5H₂O-18C6-C₂H₅OH at 298.15K

·: liquid phase point and wet-solid phase point, x: synthetic complex point of system

于表 1。图 1 为体系的溶解度图和折光率 - 组成 $(+\pm)$ 图。由图 1 看出 ,已作出的溶解度曲线及折光率曲线均由三条组成,分别与 $(+\pm)$ La $(+\pm)$ NCS $(+\pm)$ La $(+\pm)$ NCS $(+\pm)$ NCS $(+\pm)$ La $(+\pm)$ NCS $(+\pm)$

根据异硫氰酸镧和相应的失水量计算了部分液样和湿固样中水与异硫氰酸镧的摩尔比。 表 2 的数据表明 ,无论在液相或固相每摩尔异硫氰酸镧均带有 4.5 摩尔水, 这间接地保证了相 平衡结果的可靠性。

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

依据相图 ,分别在配合物(I)和(II)的相区且接近配合物的盐醚摩尔比处配样, 经平衡后 ,离表 2 部分液样和湿固样中水与异硫氰酸镧的摩尔比

Table 2 Molar Ratio of H₂O: La(NCS)₃ in Saturated Solutions and "Wet Solid Samples"

| No. | sample state | La(NCS) ₃ /% | $\mathrm{H_2O}/\%$ | H ₂ O: La(NCS) ₃ |
|-----|-----------------------|-------------------------|--------------------|--|
| 1 | saturated solution | 40. 93 | 10. 59 | 4. 50 |
| 2 | saturated solution | 29. 41 | 7. 63 | 4. 51 |
| 3 | saturated solution | 8. 28 | 2. 13 | 4. 47 |
| 4 | saturated solution | 5. 34 | 1.39 | 4. 53 |
| 5 | saturated solution | 1.84 | 0.84 | 4. 54 |
| 6 | " wet solid samples " | 32. 21 | 8. 34 | 4.50 |
| 7 | " wet solid samples " | 34. 20 | 8. 91 | 4. 53 |
| 8 | " wet solid samples " | 29. 91 | 7. 73 | 4. 49 |
| 9 | " wet solid samples " | 27. 79 | 7. 13 | 4. 46 |
| 10 | "wet solid samples" | 26. 18 | 6. 72 | 4. 52 |

心试样,用滤纸尽可能沾掉湿固样上所沾的溶液,然后将固样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 $40\sim50\%$ 的硫酸干燥器中恒重时,得到与相平衡条件下相同的配合物(I)和(II);进而在浓硫酸干燥器中恒重时,配合物(I)和(II)转变成无水配合物 [La(NCS) $_3$ (18C6)](III)和[La2(NCS) $_6$ (18C6) $_3$](IV)。

表 3 配合物的分析结果

Table 3 Analytical Data and Drying Conditions for Complexes

| Anatonia and 150 and | | chemical analysis/% * | | | | |
|---|---|-----------------------|-----------------|----------------|--|--|
| drying condition | complex composition | La(NCS) ₃ | 18C6 | H_2O | | |
| $40 \sim 50\% \ H_2SO_4$ | $[La(NCS)_3(18C6)] \cdot 4.5H_2O(I)$ | 47. 59 (47. 55) | 40.06(40.14) | 12. 35(12. 31) | | |
| $40 \sim 50\% \ H_2SO_4$ | $[La_2(NCS)_6(18C6)_3] \cdot 9H_2O(II)$ | 39. 52(39. 60) | 50. 21 (50. 14) | 10. 27(10. 26) | | |
| $\mathrm{H_2SO_4}(\mathrm{concentrated})$ | [La(NCS) ₃ (18C6)] (III) | 54. 28 (54. 23) | 45. 72 (45. 77) | 0(0) | | |
| H ₂ SO ₄ (concentrated) | $[La_2(NCS)_6(18C6)_3]$ (IV) | 55. 76(55. 87) | 44. 23 (44. 13) | 0(0) | | |

^{*:} The data in parentheses are calculated values

3.2 配合物的红外光谱

用日立 270-30 型红外光谱仪记录 $La(NCS)_3 \cdot 4.5 H_2O$, 18C6,配合物(I)和(II)的红外光谱,其主要结果列于表 4。在配合物(I)和(II)的红外光谱中,18C6 在 $1100 cm^{-1}$ 处的 C-O-C 反对称吸收峰均向低频位移了 $20 cm^{-1}$,在 $990 cm^{-1}$ 处的 C-O-C 对称吸收峰均向低频分别位移了 22 和 $28 cm^{-1}$,由此可以认为 18C6 向 La^{3+} 发生了配位 La^{181} 。在 $La(NCS)_3 \cdot 4.5 H_2O$ 中, La^{28} 中的 La^{28} 化 包含 La^{28} 化 La^{28}

表 4 化合物的主要红外吸收

Table 4 Main IR Absorption for the Compounds (cm⁻¹)

| compounds | $ u_{ m cn}$ | $\delta_{	ext{NCS}}$ | $ u_{\rm as(C-O-C)}$ | $ u_{\rm s(C-O-C)}$ | <i>t</i> (oH ₂) | $ u_{ m OH}$ | $ u_{ m OH}$ |
|---|--------------|----------------------|----------------------|---------------------|------------------------------|--------------|--------------|
| La(NCS) ₃ · 4. 5H ₂ O | 2080(vs) | 481(w) | | | | 3432(b) | 1624(s) |
| | | 457(w) | | | | | |
| 18C6 | | | 1100(vs) | 990(s) | 1295(s) | | |
| | | | 1040(s) | | 1258(s) | | |
| (I) | 2048 (vs) | 477(w) | 1080(vs) | 968(s) | 1288(s) | 3418(b) | 1588(w) |
| | 1995 (w) | 437(w) | 1032(s) | | 1244(m) | | 1566(m) |
| (II) | 2023 (vs) | 480(w) | 1080(ws) | 962(s) | 1286(s) | 3370(b) | 1604(s) |
| | | 448(w) | 1030(s) | | 1243(m) | | 1582(m) |

3.3 配合物的摩尔电导

3.4 配合物的热分析

采用 TGA-2950 型热分析仪 (美国杜邦公司) 考察了配合物(III)和(IV)热失重行为, 得到了它们的 DTG-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与理论失重值。采用 DSC-2C(PE 公司) 热分析仪考察了两种配合物的热分析行为 得到了配合物分解时 DSC 峰温 结果列于表 5。

4 配合物的热化学行为研究结果

我们设计了以下的热化学反应:

$$La(NCS)_3 \cdot 4.5H_2O(s) + 18C6 \cdot nC_2H_5OH(l)$$

$$\Delta H_1$$

$$[La(NCS)_3(18C6)] \cdot 4.5H_2O \cdot nC_2H_5OH(l)$$
(1)

[La(NCS)₃(18C6)] · 4. 5H₂O(s) +
$$nC_2H_5OH(l)$$

$$[La(NCS)_3(18C6)] \cdot 4.5H_2O \cdot nC_2H_5OH(1)$$
 (2)

$$18C6(s) + nC_2H_5OH(1) \qquad 18C6 \cdot nC_2H_5OH(1)$$
 (3)

由(1)+(3)-(2)得

$$La(NCS)_3 \cdot 4.5 H_2O(s) + 18C6(s)$$
 [La(NCS)₃(18C6)] · 4.5 H₂O(s) (4)

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

$$\Delta_{l}H_{m}^{\odot}([La(NCS)_{3}(18C6)] \cdot 4.5H_{2}O, s)$$
 (5)

$$\Delta H_4 + \Delta_f H_m^{\odot} (\text{La}(\text{NCS})_3 \cdot 4.5 \text{H}_2\text{O}, \text{s}) + \Delta_f H_m^{\odot} (18\text{C6}, \text{s})$$

上述 (1) ,(2) ,(3) 三步热化学反应的热效应 ΔH_1 , ΔH_2 , ΔH_3 的测量结果以及 La(NCS)₃ · 4. 5H₂O(s) 与 18C6(s) 反应生成 [La(NCS)₃(18C6)] · 4. 5H₂O(s) 的反应热 ΔH_4 的计算结果列于表 6。

表 5 配合物的热分解结果

Table 5 DTG, TG and DSC Results of Complex (III), (VI)

| | DTG peak | weight loss/% | | | DSC peak |
|-----------|----------|---------------|--------|--|-----------------------|
| compounds | temp. /K | found | calcd. | thermal decomposition | temp. /K |
| (III) | 598.62 | 58. 20 | 58.78 | $[La(NCS)_3(18C6)]-La(NCS)_3 \cdot 1/2La_2O_3$ | 593. 25 (endothermic) |
| (VI) | 452. 28 | 18.46 | 18.62 | $[La_2(NCS)_6(18C6)_3]$ - $[La(NCS)_3(18C6)]$ | 393.04 (endothermic) |
| | 589.82 | 66. 33 | 66.46 | $[La(NCS)_3(18C6)]-La(NCS)_3 \cdot 1/2La_2O_3$ | 589. 37 (endothermic) |

表 6 热化学反应中的热效应

Table 6 Heats of the Thermochemical Cycle at 298. 15K

$$\Delta H_1/(kJ \cdot mol^{-1})$$
 $\Delta H_2/(kJ \cdot mol^{-1})$ $\Delta H_3/(kJ \cdot mol^{-1})$ $\Delta H_4/(kJ \cdot mol^{-1})$ -79.55 ± 1.03 22.32 ± 0.10 46.17 ± 0.24 -55.70

由(5)式可计算配合物的标准生成焓。其中 $\Delta_i H_m^{\odot}(18C6,s)$ 本文采用氧弹量热计测定 18C6(s)的燃烧热求出 ,其值为 – 1388. 7 ± 7 . $3kJ\cdot mol^{-1}$, $\Delta_i H_m^{\odot}(La(NCS)_3\cdot 4.5H_2O,s)$ 由文献 [14] 查出 ,其值为 – 1752. $1kJ\cdot mol^{-1}$,故 $\Delta_i H_m^{\odot}([La(NCS)_3(18C6)]\cdot 4.5H_2O,s)$ 为 – 3196. $7kJ\cdot mol^{-1}$ 。

参 考 文 献

- [1] Gjeci E. J. Radioanal. Nucl. Chem., 1996, 213(3), 165.
- [2] Shinkai S. Compr. Supramol. Chem., 1996, 1, 670.
- [3] Kudo Y., Miyakawa T., Taketa Y. et al J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem., 1996, 26(4), 331.
- [4] Bünzli J.-C. G., Wessner D. Coord. Chem. Rev., 1984, 60, 191.
- [5] XUE Hong-Fu(薛鸿福), REN De-Hong(任德厚), YE Meng(叶 猛) Xibei Daxue Xuebao (J. Northwest Univ.), 1987, 17(2), 105.
- [6] XUE Gang-Lin(薛岗林), REN De-Hong(任德厚), HU Shao-Ming(胡少明) et al Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chin. Univ.), 1995, 16, 1054.

- [7] REN De-Hong(任德厚), JIA Pu-Xiao(贾普孝), XUE Gang-Lin(薛岗林) et al Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica), 1989, 47, 1197.
- [8] REN De-Hong(任德厚), XUE Gang-Lin(薛岗林), SUN Ju-Chang(孙聚昌) et al Zhongguo Xitu Xuebao (J. Chin. Rare Earth Soc.), 1989, 7(3), 10.
- [9] XUE Gang-Lin(薛岗林), REN De-Hong(任德厚), SUN Ju-Chang(孙聚昌) Xibei Daxue Xuebao (J. Northwest Univ.), 1991, 21, 51.
- [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] Bünzli J.-C. G., Wessner D. Isr. J. Chem., 1984, 24(4), 313.
- [12] Bünzli J.-C. G., Wessner D., Oahn H. T. T. Inorg. Chim. Acta, 1979, 32, L33.
- [13] JIANG Hai-Ying(蒋海盈), REN De-Hong(任德厚), XUE Hong-Fu(薛鸿福) et al Xibei Daxue Xuebao (J. Northwest Univ.), 1986, 16(2), 21.
- [14]YIN Jing-Zhi(尹敬执), JIANG Ben-Gao(蒋本杲), SUN Tong-Shan(孙同山) et al Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chin. Univ.), 1984, 10(4), 244.
- [15]TIAN An-Ming(田安民), QIN Zi-Ming(秦自明), ZENG Xian-Cheng(曾宪诚) et al Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chin. Univ.), 1988, 18(1), 80.
- [16]ZHANG Quan-Zhen(张泉珍), WEI Xiao-Lin(卫晓琳), SONG Di-Sheng(宋迪生) et al Xibei Daxue Xuebao (J. Northwest Univ.), 1988, 18(1), 80.
- [17] Wagman D. D. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Natl Bur Stand (U. S.) Tech Note 270-8, U. S. Department of Commerce, Washington DC, 1981.
- [18] Seminara A., Musumeici A. Inorg. Chim. Acta, 1980, 39, 9.

Study on Coordination Behavior between La(NCS)₃ · 4. 5H₂O and Crown Ether 18C6 in Absolute Ethanol and Thermochemistry

XUE Gang-Lin* DANG Gao-Chao YANG Yi-Xin WANG Xia-Fang REN De-Hou ZHANG Quan-Zhen (Department of Chemistry, Northwest University, Xi' an 710069)

The solubilities of the ternary system, $La(NCS)_3 \cdot 4.5H_2O-18C6-C_2H_5OH$, have been investigated by a semimicro method at 298. 15K for study of phase equilibrium and the refractive indexes of saturated solutions have been determined. The results indicate that there are two kinds of coordination compounds formed in the system, their chemical compositions are: $[La(NCS)_3(18C6)] \cdot 4.5H_2O(I)$ and $[La_2(NCS)_6(18C6)_3] \cdot 9H_2O(II)$, (I) is congruently soluble, and (II) is incongruently soluble. The coordination compounds (I) and (II) have been prepared on the basis of the phase equilibrium and characterized by IR, DTG, TG, DSC and conductivity measurements. The integral heats of solution of 18C6 and the coordination compound (I) in C_2H_5OH have been measured calorimetrically at 298.15K. By means of a thermochemical cycle suggested in this paper, the standard molar enthalpy of formation for (I) was obtained and the value $\Delta_t H_m^{\odot}([La(NCS)_3(18C6)] \cdot 4.5H_2O$, s) = $-3196.7kJ \cdot mol^{-1}$ was recommended.

Keywords: phase equilibrium complex crown ether 18C6
lanthanum isothiocyanate standard molar enthalpy of formation