

## 研究简报

三元体系  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -EBU- $\text{H}_2\text{O}$  30℃ 时等温溶度及其新相研究

赵 霏 李 珺 张逢星\* 霍涌前 史启祯

(西北大学化学系, 西安 710069)

关键词: 三元体系 溶度图 硝酸铜 乙撑二脲  
 分类号: O614.42 O645.12

脲与醛、胺类化合物缩合反应产物是一类具有缓释性的氮肥, 在美、欧、日本等发达国家已有相当的生产规模和应用。但以缓释单元素肥为基础进一步研制、开发相应的络合态复合肥料的工作却不多见。许多脲醛缩合物, 例如乙撑二脲(EBU)、丁烯二脲(CDU)、甘脲(GlyU), 既是具有缓释功能的氮素肥料, 又具有脲的优良金属络合功能。我们研究了甘脲与硝酸铜<sup>[1]</sup>和硝酸铜<sup>[2]</sup>与水的三元体系相平衡, 本文报道三元体系  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -EBU- $\text{H}_2\text{O}$  30℃ 时等温溶度及其新相研究结果。

## 1 实验部分

EBU 按文献合成<sup>[3]</sup>, 重结晶, 白色针状晶体。熔点 193.4 ~ 194.2℃ (文献值 193 ~ 194℃), 元素分析 C: 33.15, H: 6.92, N: 38.51% (理论计算 C: 32.88, H: 6.85, N: 38.36%); 其它试剂均系国产 A. R. 级试剂。

恒温槽 (自制), 温度控制  $\pm 0.05^\circ\text{C}$ ; WZX-1 阿贝折光仪 (上海光学仪器厂); 2400 元素分析仪 (美国 PE 公司), 440 红外光谱仪 (日本岛津公司); D/MAX-3C 型 X-射线衍射仪 (日本理学公司), Cu 靶、石墨晶体单色器、管电压 40kV、狭缝 DS、RS、SS 分别为  $1^\circ$ 、0.3mm、 $1^\circ$ , 数指速度  $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。

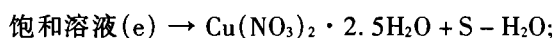
研究方法和步骤同文献<sup>[1,2]</sup>。体系平衡时间约为 20d, 一般取样时间都在 25d 以后。

## 2 结果与讨论

2.1 三元体系  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -EBU- $\text{H}_2\text{O}$  30℃ 时等温溶度

三元体系  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -EBU- $\text{H}_2\text{O}$  30℃ 时的等温溶度数据列在表 1 中。由表 1 中数据绘出的体系的溶度图和饱和溶液折光率-组成图如图 1 所示。

由图 1 和表 1 可以看出, 三元体系  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -EBU- $\text{H}_2\text{O}$  在 30℃ 时形成 1 个新相, 湿渣法确定其组成对应  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{EBU}$  (记作 S)。相应体系的溶度图中有 3 条溶度线, 分别对应于组分  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 、EBU 及其形成新相  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{EBU}$  的单饱和和结晶析出。这 3 支溶度线两两交汇于 2 个双饱和和无变点 e 和 p。连线  $\text{H}_2\text{O}$ -S 并未通过对应固相 S 的溶度线 ep, 所以化合物 S 是一个不一致溶解的相, 如此双饱和点 e 一个低共饱型点, 发生相反应为:



而双饱和点 p 则是一个转熔点, 发生的相反应如下:



溶度图上的这些特征也反映在体系饱和溶液的折光率-组成图 (图 1b) 上, 对应低共饱点 e, 呈现一个极大值点; 相反对应转熔点 p, 则表现为一个拐点。由于化合物 S 是一个不一致溶解的相, 因而制备这样的化合物时, 就不能简单地选定金属盐和配体的比例来获得, 而只能将金属盐: 配体: 溶剂三者的比例调整在溶度图中化合物 S 对应的扇形单饱和和结

收稿日期: 2002-07-16。收修改稿日期: 2002-10-08。

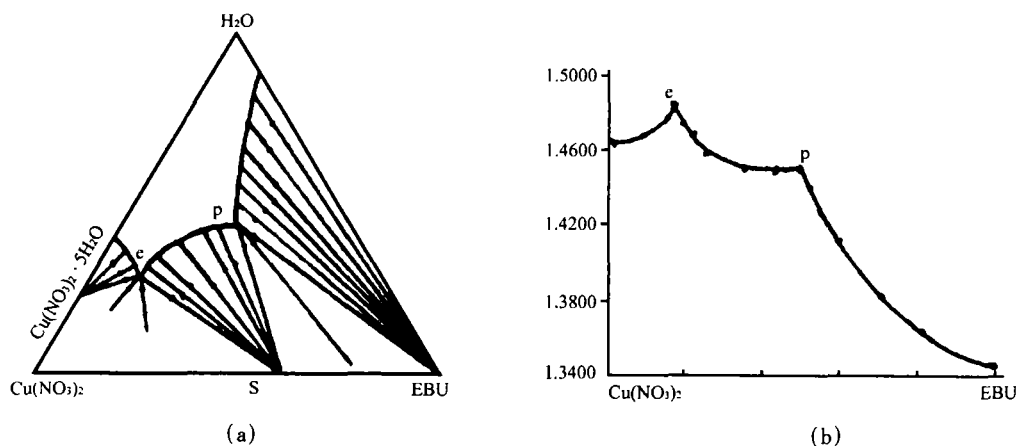
陕西省教委专项科研基金资助项目 (No. 95JK012)。

\* 通讯联系人。E-mail: zhangfx@nwnu.edu.cn

第一作者: 赵 霏, 男, 32 岁, 讲师, 现在第一军医大学化学教研室工作; 研究方向: 无机化学。

表 1 三元体系  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -EBU- $\text{H}_2\text{O}$  在 30℃ 时等温溶度数据Table 1 Isothermal Solubility Data of the Ternary System  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -EBU- $\text{H}_2\text{O}$  at 30℃

| No. | composition of solution (w%) |       | composition of residue (w%) |       | refraction indices ( $n_D^{30}$ ) | solid phase in equilibrium*                                       |
|-----|------------------------------|-------|-----------------------------|-------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
|     | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$   | EBU   | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  | EBU   |                                   |                                                                   |
| 1   | 60.51                        | 0.00  | —                           | —     | 1.4640                            | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$            |
| 2   | 58.96                        | 5.62  | 73.90                       | 1.42  | 1.4671                            | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$            |
| 3   | 59.12                        | 9.87  | 74.42                       | 1.71  | 1.4730                            | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$            |
| 4   | 59.67                        | 11.88 | 74.65                       | 2.12  | 1.4796                            | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$            |
| 5   | 59.55                        | 11.69 | 75.44                       | 11.65 | 1.4832                            | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O} + \text{S}$ |
| 6   | 59.38                        | 11.94 | 64.20                       | 27.15 | 1.4800                            | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O} + \text{S}$ |
| 7   | 59.76                        | 11.90 | 42.32                       | 57.76 | 1.4772                            | S                                                                 |
| 8   | 56.65                        | 12.13 | 41.56                       | 58.36 | 1.4680                            | S                                                                 |
| 9   | 52.54                        | 13.24 | 40.90                       | 59.34 | 1.4625                            | S                                                                 |
| 10  | 45.45                        | 16.33 | 39.98                       | 60.22 | 1.45577                           | S                                                                 |
| 11  | 37.87                        | 21.20 | 38.96                       | 61.08 | 1.4523                            | S                                                                 |
| 12  | 33.43                        | 24.20 | 38.68                       | 61.49 | 1.4497                            | S                                                                 |
| 13  | 28.44                        | 28.46 | 37.36                       | 61.88 | 1.4468                            | S                                                                 |
| 14  | 28.38                        | 28.55 | 17.44                       | 82.63 | 1.4470                            | S + EBU                                                           |
| 15  | 28.79                        | 28.65 | 7.76                        | 92.37 | 1.4438                            | EBU                                                               |
| 16  | 25.68                        | 32.60 | 6.43                        | 93.85 | 1.4160                            | EBU                                                               |
| 17  | 33.35                        | 23.13 | 5.10                        | 95.04 | 1.4371                            | EBU                                                               |
| 18  | 19.25                        | 22.05 | 4.06                        | 96.14 | 1.4250                            | EBU                                                               |
| 19  | 15.80                        | 23.85 | 2.90                        | 97.26 | 1.3962                            | EBU                                                               |
| 20  | 11.04                        | 26.22 | 1.95                        | 98.33 | 1.3703                            | EBU                                                               |
| 21  | 5.44                         | 13.48 | 0.88                        | 99.40 | 1.3350                            | EBU                                                               |
| 22  | 0.00                         | 11.46 | —                           | —     | 1.3481                            | EBU                                                               |

\*: S =  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{EBU}$ 图 1 三元体系  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -EBU- $\text{H}_2\text{O}$  在 30℃ 时等温溶度图(a)和折光率图(b)Fig. 1 Isothermal solubility diagram (a) and refraction indices diagram (b) of the ternary system  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -EBU- $\text{H}_2\text{O}$  at 30℃

晶区内。

2.2 新相  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{EBU}$  的表征

## 2.2.1 合成与组成分析

在图 1a 对应化合物 S 的单饱和结晶区内选点配样, 长时间反应使之达到平衡, 然后取出固样, 迅速用滤纸粘压, 并不断更换滤纸, 以带走母液, 最后获得较干燥的固相 S。用碘量法测定金属离子  $\text{Cu}^{2+}$

含量, 元素分析确定配合物中 C、H、N 含量, 结果为:  $\text{Cu}^{2+}$  13.68 (计算 13.24); C 19.88 (20.02); H 3.99 (4.20); N 28.75 (29.19)%。

结果表明, 化合物 S 具有溶度图中带线法确定的化学式, 即组成为  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{EBU}$ 。

## 2.2.2 新相的 IR 光谱及其分析

新相 S 及配体 EBU 的 IR 谱图见图 2, 结果见表

表 2 新相 S 以及配体 EBU 的 IR 光谱结果  
Table 2 Results of IR Spectra of the New Phase S and Ligand EBU ( $\text{cm}^{-1}$ )

| compounds | $\nu(\text{N-H})$            | $\nu(\text{C=O})$ | $\nu(\text{C-N})$ | $\nu(\text{NO}_3^-)$ |
|-----------|------------------------------|-------------------|-------------------|----------------------|
| EBU       | 3250 ~ 3150<br>1590 1150 625 | 1670              | 1400              | —                    |
| S         | 3250 ~ 3150<br>1580 1150 625 | 1645              | 1390              | 1380 820             |

表 3 新相 S 以及配体 EBU 的 X- 射线衍射数据  
Table 3 X-ray Diffraction Data of the New Phase S and Ligand EBU

| No. | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{EBU}$ |                |         | EBU               |                |         |
|-----|----------------------------------------------|----------------|---------|-------------------|----------------|---------|
|     | $2\theta/(\circ)$                            | $d/\text{\AA}$ | $I/I_0$ | $2\theta/(\circ)$ | $d/\text{\AA}$ | $I/I_0$ |
| 1   | 10.48                                        | 8.434          | 27      | 14.84             | 5.965          | 1       |
| 2   | 12.92                                        | 6.847          | 52      | 16.00             | 5.535          | 4       |
| 3   | 13.74                                        | 6.440          | 33      | 19.94             | 4.449          | 10      |
| 4   | 14.88                                        | 5.949          | 100     | 20.56             | 4.316          | 100     |
| 5   | 15.76                                        | 5.619          | 68      | 21.00             | 4.227          | 8       |
| 6   | 16.32                                        | 5.427          | 61      | 23.84             | 3.729          | 1       |
| 7   | 18.18                                        | 4.876          | 26      | 24.56             | 3.622          | 1       |
| 8   | 19.76                                        | 4.489          | 28      | 26.52             | 3.358          | 29      |
| 9   | 22.26                                        | 3.990          | 54      | 27.42             | 3.250          | 3       |
| 10  | 23.46                                        | 3.789          | 21      | 29.04             | 3.072          | 8       |
| 11  | 25.24                                        | 3.526          | 30      | 29.62             | 3.014          | 36      |
| 12  | 25.90                                        | 3.437          | 31      | 31.84             | 2.808          | 4       |
| 13  | 26.74                                        | 3.331          | 20      | 32.38             | 2.763          | 7       |
| 14  | 27.40                                        | 3.252          | 18      | 33.96             | 2.638          | 1       |
| 15  | 28.58                                        | 3.121          | 95      | 34.62             | 2.589          | 2       |
| 16  | 28.92                                        | 3.058          | 32      | 35.14             | 2.525          | 1       |
| 17  | 31.18                                        | 2.866          | 19      | 36.54             | 2.457          | 4       |
| 18  | 31.60                                        | 2.829          | 33      |                   |                |         |
| 19  | 32.86                                        | 2.723          | 19      |                   |                |         |
| 20  | 34.24                                        | 2.617          | 36      |                   |                |         |

2.结果发现, 相对游离配体 EBU, 配合物中对应 N-H 键的 IR 吸收峰及强度变化不大, 而羰基的吸收峰红移了  $25\text{cm}^{-1}$ 。这说明 EBU 是通过羰基氧原子与

$\text{Cu}^{2+}$  配位的。另外, 对应游离  $\text{NO}_3^-$  的吸收峰 1380 和  $820\text{cm}^{-1}$  出现, 似乎没有参与配位。由于 EBU 具有两个羰基, 是二齿配位体, 可以推测新化合物  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{EBU}$  中, 中心金属离子  $\text{Cu}^{2+}$  的配位数为 4。

2.2.3 新相 S 的 X- 射线粉末衍射分析

新相 S 的 X- 射线衍射分析测定, X- 射线衍射数据见表 3。

由表 2 数据可见, 合成的新相  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{EBU}$  的 X- 射线粉末衍射数据反映其是一种纯相, 其中不存在配体 EBU 的衍射数据, 这表明新相 S 是一个新化合物。

参 考 文 献

[1] ZHAO Pei(赵 霏), ZHANG Feng-Xing(张逢星), CUI Bin(崔 斌), SHI Qi-Zhen(史启祯) *Huaxue Tongbao*

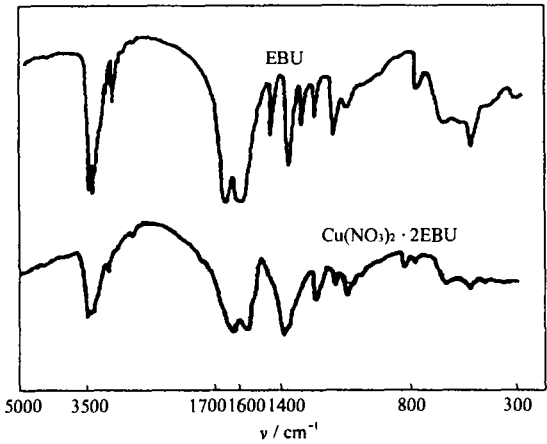


图 2 新相  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{EBU}$  及配体 EBU 的 IR 光谱  
Fig. 2 IR spectra of the new phase  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{EBU}$  and ligand EBU

- (*Chemistry*), 2000, Wc00042.  
[2] ZHAO Pei(赵 霏), ZHANG Feng-Xing(张逢星), YANG Qin(杨 琴), SHI Qi-Zhen(史启祯) *Huaxue Shijie* (Chemical World), 2000, 10, 516.  
[3] Ebachmann W., Gorton W. J., Jeneer E. L., Mancnaghton N. W. *J. Am. Chem. Sci.*, 1950, 72, 3133.

### Study on the Isothermal Solubility and New Phase in the Ternary System $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-EBU-H}_2\text{O}$ at 30°C

ZHAO Pei LI Jun ZHANG Feng-Xing\* HUO Yong-Qian SHI Qi-Zhen  
(Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069)

The isothermal solubility of the ternary system  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-EBU-H}_2\text{O}$  at 30°C has been studied for the first time and the solubility diagram and refractive indices diagram have been given. New phase  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{EBU}$  has been found in this system, which dissolves incongruently in water. The phase has been characterized by element analysis, IR spectra and X-ray diffraction powder analysis.

**Keywords:** ternary system solubility diagram copper nitrate ethyl biurea