

Yb(NO₃)₃ · 3H₂O 与 B15C5 在乙醇中配合行为的研究

孙聚昌 任德厚* 薛鸿福 陈萍

(西北大学化学系, 西安)

阴翠梅 刘子如

(西安近代化学研究所, 西安)

关于稀土冠醚配合物的研究近年来一直为人们所重视。但多采用直接合成的方法进行研究, 采用溶剂多为乙腈或丙酮^[1]。为了考查溶剂对稀土盐与冠醚间配合行为的影响, 我们用半微量相平衡方法^[2]研究了 Yb(NO₃)₃ · 3H₂O-B15C5-C₂H₅OH 三元体系在 18℃ 时的溶解度。此外, 还用其它方法对该体系中形成的配合物进行了考查。

实 验 部 分

1. 试剂与仪器

冠醚 B15C5 为四川沱江化工厂产品。Yb(NO₃)₃ · 3H₂O 系由 Yb₂O₃ (99.9%) 溶解于稀硝酸中所得晶体经浓 H₂SO₄ 部分脱水制得。经分析其组成为 Yb(NO₃)₃ · 2.994H₂O。无水乙醇是西安化学试剂厂 A.R. 级试剂。其它试剂均为 A.R. 级, 水经二次蒸馏。主要仪器为 751 型与 730 型分光光度计 (中国); IR-440 型红外光谱仪 (日本) 及 TGS-2 型热分析仪 (美国)。

2. 分析方法

铈的含量用 EDTA 配位滴定。乙醇用挥发失重法测定。对于已知样的实验指出: 80℃ 烘至恒重时, 所失重量即为所含乙醇量。B15C5 含量用分光光度法测定。实验结果表明: 盐与乙醇的存在不影响 B15C5 的分光光度测定。NO₃⁻ 的影响通过等吸收波长 (322.3nm) 消除。

3. 相平衡实验研究方法

采用本实验室设计的半微量相平衡研究方法^[2]。在实际工作中将合成复体法与“湿渣”法联合使用。恒温槽温度控制在 18.0 ± 0.1℃。用测定液相折光率和液相 Yb³⁺ 含量, 确定平衡到达的时间。实验证明经 10—12 天体系已达平衡。按文献^[3]方法采样。然后对各样品进行成分分析。

1986年9月16日收到初稿, 1987年6月9日收到修改稿。
国家自然科学基金资助课题。

结果与讨论

$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}-\text{B15C5}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 三元体系在18℃时溶解度测定结果及合成复体组成列

表1 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}-\text{B15C5}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 三元体系在18℃的溶解度

Table 1 Solubilities of $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}-\text{B15C5}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ system at 18°C

No	Synthetic complex		Composition of saturated solutions		Composition of wet residues		Solid phase
	Wt%		Wt%		Wt%		
	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	
1	78.14	21.86	76.76	23.24	—	—	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
2	70.05	16.32	61.70	36.15	55.65	26.26	
3	49.34	38.79	50.05	47.00	50.84	33.10	
4	43.12	47.99	41.36	55.71	55.99	26.31	
5	40.00	47.99	32.35	64.41	42.21	38.95	
6	30.87	59.16	26.57	69.91	40.98	37.06	
7	29.76	58.27	21.87	74.35	40.27	38.60	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B15C5} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 2.5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
8	24.17	61.08	12.89	80.71	35.75	40.32	
9	22.02	60.84	11.06	76.87	35.38	40.28	
10	21.29	60.45	11.06	75.13	35.24	38.16	
11	20.04	61.17	11.41	72.97	30.69	44.40	
12	20.45	59.15	11.46	73.07	29.38	44.97	
13	15.01	49.88	11.59	72.96	15.47	42.29	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B15C5} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 2.5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{B15C5}$
14	10.14	60.05	11.57	72.86	7.63	45.74	
15	3.99	69.16	5.47	85.36	3.16	54.46	B15C5
16	2.01	71.17	2.54	90.31	1.49	58.15	
17	0.00	70.00	0	94.80	—	—	

于表1中。

将该体系的溶解度数据绘图得知，各液相点与相应的湿固相点及物系点，一般较好地落在一条直线上。在18℃时，该体系的溶解度曲线主要由两支组成。较长的一支与配合物 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B15C5} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 2.5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的固相对应；较短的一支与冠醚B15C5的固相对应。

在高盐区，由于饱和溶液粘度过大，盐与配合物的共饱和点组成不易测得，但是由已得的数据可以看出，对应于盐的溶解度曲线是极短的。总之，该体系在18℃时只生成一种化学计量的配合物，即 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B15C5} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 2.5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 。

在取样的同时，我们还测定了各饱和溶液的折光率，并计算了饱和溶液的盐、醚份组成，结果示于图1。

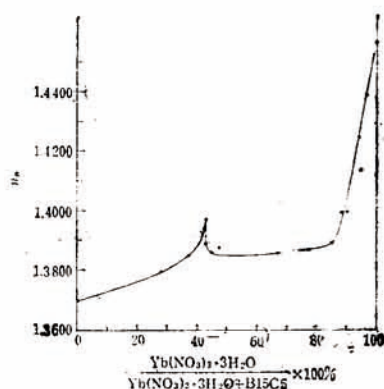


图1 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}-\text{B15C5}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 体系的饱和溶液折光率曲线
Fig.1 Refraction index curve of saturated solutions of $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{B15C5}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ system at 18°C

由图 1 可见, 该体系的饱和溶液折光率曲线也由两支组成, 恰与溶解度曲线的两支相对应。

考虑到冠醚与金属盐所形成的配合物中盐与水的摩尔比并不一定与所用水合盐中盐与水的摩尔比相一致, 所以我们考查了在相平衡过程中水的行为, 根据测得的 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 及 B15C5 的含量, 由差减法求得 H_2O 的含量, 我们计算了 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 与 H_2O 的摩尔比, 结果列在表 2 中。

表2 部分液相与湿固相中水、盐摩尔比
Table 2 $\text{H}_2\text{O}/\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ mole ratio in partial liquid phases and wet residues

No	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ Wt%	B15C5 Wt%	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ Wt%	H_2O Wt%	mole ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$
1	43.47	2.95	47.00	6.58	3.02
2	43.52	2.97	46.98	6.53	2.99
3	28.07	3.24	64.41	4.28	3.04
4	10.08	15.45	72.96	1.51	2.99
5	9.63	13.78	75.16	1.42	2.94
6	11.21	6.40	80.71	1.68	2.99
7	35.60	21.96	37.06	5.38	3.01
8	9.62	12.07	76.87	1.44	2.98
9	31.09	24.33	40.29	4.65	2.99
10	9.97	15.27	73.07	1.49	2.99

表 2 数据说明, 无论在液相中还是在固相中, 每摩尔硝酸铪均带有三摩尔水。这说明前述的相平衡结果是可靠的。

1. 配合物组成与其存在条件的关系

应当指出, 与母液处于平衡状态的配合物, 其组成未必和制备实验中实际得到的配合物组成相同。我们收集各样管中剩余湿固样, 用无水乙醇洗涤多次后分离, 置于浓 H_2SO_4 干燥器中干燥恒重。经分析确定其组成为: $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B15C5} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.65\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 。红外光谱分析表明, 除了 $\sim 3300\text{cm}^{-1}$ 和 1630cm^{-1} 处出现水的特征吸收峰外, 在 3560cm^{-1} 处有乙醇的特征吸收峰。

2. 配合物的红外光谱与紫外光谱

我们分别测定了配合物与冠醚 B15C5 的乙醇溶液的紫外光谱, 结果表明: 冠醚 B15C5 的吸收波长 ($277\text{--}278\text{nm}$) 稍有变化, 但消光系数 ($2273\text{--}2627$) 却有了明显的改变。这说明配合物在乙醇溶液中是稳定的。

红外光谱结果指出: 冠醚 B15C5 的特征吸收峰, 在形成配合物前后发生了分裂与位移。这说明冠醚上的氧原子参与了对铪离子的配位。

Lever^[4] 等指出, 可根据硝酸根在红外光谱 $1700\text{--}1800\text{cm}^{-1}$ 范围内的峰值间隔情况, 区别配位的 NO_3^- 是单齿 ($5\text{--}26\text{cm}^{-1}$) 还是双齿 ($20\text{--}66\text{cm}^{-1}$) 的。我们的实验结果指出: 这个峰

值间隔为 43cm^{-1} , 说明在配合物 $(\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B15C5} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.65\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ 中 NO_3^- 是双齿配位的。

3. 配合物的热分析

我们对配合物的热重行为进行了考查。根据 TG 曲线, 我们判断配合物的分解过程如下:

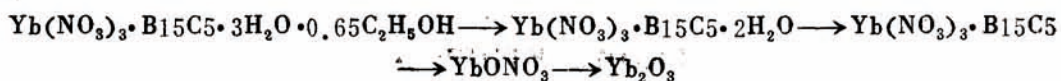


表 3 给出了测定结果与预期结果的比较。

由表 3 可以看出, 实验结果表明我们的推断是比较符合实际的。

为了更准确地了解配合物的热失重情况, 我们用较多的样品考查了配合物的

热失重行为, 并对其处理样品进行了化学分析。其结果也证明我们的推断是符合实际的。

表 3 配合物的热重结果

Table 3 DTG and TG data of complex

Peak temperature of DTG, °C	Weightloss % (exp.)	Weightloss % (cal.)	Composition of sample
114.5	6.5	6.73	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B15C5} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
145	11.5	11.79	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B15C5}$
199—328	65.6	64.70	YbONO_3
445	72.8	72.30	Yb_2O_3

参 考 文 献

- [1] a) King, R.B. and Heckley, P.R., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, 96, 3118.
b) Bunzli, J.C.G. and Wessner D., *Helv. Chim. Acta.* 1978, 61, 4, 1454.
- [2] 蒋海盈、任德厚、薛鸿福等, 化学学报, 1983, 41, 7, 610.
- [3] 蒋海盈、李成林、任德厚等, 渭南师专学报, 1986, 1, 72.
- [4] Lever A.B.P., Mantovani, E. and Ramaswamy B.S., *Can. J. Chem.*, 1971, 49, 1957.

COMPLEXES OF CROWN ETHER WITH THE RARE
EARTH NITRATES — STUDIES ON COORDINA-
TION BEHAVIOR BETWEEN $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
AND CROWN ETHER B15C5 IN
ABSOLUTE ALCOHOL

Sun Juchang Ren Dehou Xue hongfu Chen Ping

(Department of Chemistry, Northwest University, Xian)

Yin Cuimei Liu Ziru

(Xian Modern Chemical Institute, Xian)

ABSTRACT

The solubilities of the ternary system, $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{B15C5} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, at 18°C have been investigated by the modified semimicro method for study of phase equilibrium. The results indicated that there are two solubility curves for this ternary system; the long one corresponds to the solid phase of the complex ($\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B15C5} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 2.5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), and the short one to the solid phase of B15C5. The curve of refractive indexes for saturated solutions consists of two branches, which correspond with two branches with solubility curve. We have not found other complex species having different ratio, Yb/crown.

The behavior of water for this system in equilibrium has been examined. The results are: the mole ratio, $\text{H}_2\text{O}/\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$, no matter whether it is in liquid phase or solid phase, is always 3:1.

The complex has been isolated from organic solvent, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. The composition of this complex has been determined by chemical analysis and it is $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B15C5} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.65\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. The properties of this complex have been investigated by chemical analysis, infrared spectra, DTG and TG.