

叔碳酸 Versatic 10 对稀土的萃取

Ⅱ. Versatic 10 钇盐的制取及其在有机溶剂中聚合度的研究

李沅英 张迈生 杨燕生
(化学系)

实 验

1. 仪器与试剂: QX—08型气相渗透仪; 英国产 Versatic 10; 德国制偶氮苯(分子量182.2); 珠江冶炼厂出品氧化钇(纯度大于99.8%); 其它国产二级试剂。

钇盐结晶用1:2盐酸加乙醇溶解, 调整pH5~6, 以二甲酚橙为指示剂, 用EDTA标准溶液滴定。钇盐中碳、氢含量, 承广东省测试分析研究所测定。

2. 叔碳酸 Versatic 10 钇盐的制取: 将氧化钇用盐酸溶解成氯化钇溶液, 加热到50℃左右, 搅拌下慢加过量20%左右的3N碳酸钠溶液, 生成白色的沉淀碳酸钇。用五倍过量的热水(含2%左右碳酸钠)洗涤沉淀4次以上, 过滤, 在105℃下干燥备用。

在烧瓶中放入对碳酸钇过量约20%的Versatic 10, 在液体石蜡油浴中加热至120℃, 恒温下继续分批加入碳酸钇粉状结晶, 不断搅拌使之溶解, 续加碳酸钇, 直至反应产物积累成粘稠浆状为止。再恒温4小时, 冷却至室温, 即有Versatic 10钇盐沉淀析出。按体积1:1加入无水乙醇, 让过量的Versatic 10溶于乙醇中, 抽滤, 用无水乙醇洗涤沉淀二次, 在80℃烘干, 得到白色晶状Versatic 10钇盐。

3. Versatic 10钇盐在正己烷和苯中表现数均分子量测定条件: 同第I报。

结果和讨论

1. 测定制得的Versatic 10钇盐中Y、C和H的含量分别为14.66%, 58.11%和8.51%, 与按 $(C_8H_{16}COO)_3Y$ 分子式计算的Y、C和H的含量分别为14.77%, 59.87%和9.48%很接近, 证明所制取的产品是单一组分的Versatic 10钇盐。

我们用文献[1, 2, 4]介绍的方法所得的产品是胶粘状的, 产品洗涤纯化和称样分析都十分困难。而用本文的方法, 得到白色晶状产物。

2. Versatic 10钇盐在正己烷中的聚合度

以偶氮苯为标样, 标定在该条件下仪器工作常数。

用最小二乘法求得 C_i 对 $\Delta G_i/C_i$ 关系直线的截距 $b = 60.70$, 仪器在该条件下的工作常数 $K = 60.70 \times 182.2 = 11059.5$

测定Versatic 10钇盐在正己烷中的表现数均分子量。

No	C_i	\bar{G}_i	G_0	ΔG_i	$\Delta G_i/C_i$
1	1.81	39.0	-60.0	99	54.70
2	2.71	39.5	-60.0	136	50.18
3	3.62	38.1	-60.0	173.4	47.90
4	4.52	23.8	-60.0	201.8	44.65

根据 C_i 对 $\Delta G_i/C_i$ 关系作图(图1), 得到一条折线, 折点是两种不同状态的转折点, 折点在 $C_i = 4.50$ 附近, 相当于钇的浓度为 $5 \times 10^{-3} M$ 。

No	C_i	\bar{G}_i	G_0	ΔG_i	$\Delta G_i/C_i$
1	1.50	-40.9	-60.0	19.1	12.73
2	2.10	-38.3	-60.0	21.7	10.33
3	3.00	-32.3	-60.0	27.7	9.23
4	3.60	-29.0	-60.0	31.0	8.61
5	4.50	-27.5	-60.0	32.5	7.22
6	6.00	-18.6	-60.0	41.4	6.90
7	7.50	-15.3	-60.0	44.7	5.96
8	10.49	-1.50	-60.0	58.5	5.58

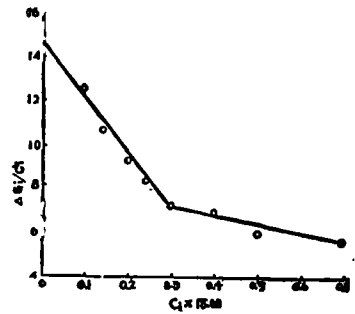


图1

用最小二乘法求得 $C_i = 5 \times 10^{-3} \text{M}$ 以下 C_i 对 $\Delta G_i/C_i$ 关系直线的截矩 $b_1 = 14.57$ ，在此浓度范围内的Versatic 10 钇盐的正己烷溶液中，其表观数均分子量 M_{e1} 为：

$$M_{e1} = \frac{K}{(\Delta G_i/C_i)_{C_i=0}} = \frac{11059.5}{14.57} = 759$$

若按 $(C_9H_{19}COO)_3Y$ 分子式计算，其理论分子量 $M_0 = 602$ ，聚合度 p_1 为：

$$p_1 = \frac{M_{e1}}{M_0} = \frac{759}{602} = 1.26$$

同理得 $C_i = 5 \times 10^{-3} \text{M}$ 以上的 $b_2 = 8.46$ ， $M_{e2} = 1307.4$ ， $p_2 = 2.17$ 。

由此可见，在Versatic 10钇盐的正己烷溶液中，钇盐的浓度小于 $5 \times 10^{-3} \text{M}$ 时，基本为单体分子，当钇盐的浓度在 $5 \times 10^{-3} - 1.2 \times 10^{-2} \text{M}$ 时，基本为二聚分子。这与过渡金属的脂肪酸皂在非水溶液中的聚合现象相似^[5]。

3. Versatic 10钇盐在苯中的聚合度

按照正己烷体系的方法测定钇盐在苯中的表观数均分子量，仪器工作常数 K 为9049.8，其 C_i 对 $\Delta G_i/C$ 关系如图2；它表明 $C_i = 5 \times 10^{-3} \text{M}$ 附近，钇盐的聚合态有所改变，从图2两段直线截距(14.65和6.73)计

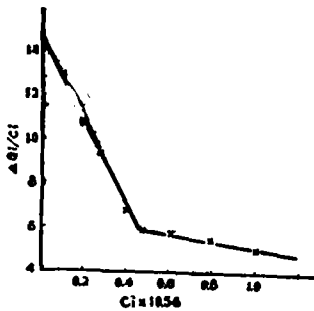


图2

得钇盐在苯中聚合度 p_1 为1.02， p_2 为2.23。由此可见Versatic 10钇盐在苯中，当浓度小于 $5 \times 10^{-3} \text{M}$ 时，基本为单体分子，浓度在 $5 \times 10^{-3} - 1.5 \times 10^{-2} \text{M}$ 时基本为二聚分子。

参 考 文 献

- (1) K.W. Bagnall, Lanthanide and Actinide Carboxylates, *International Review of Science, Inorganic Chemistry Series Two*, Vol. 7, 42~48.
- (2) С6: Химические свойства соединений Редкоземельных элементов, (1973), 71~80.
- (3) Н.А. Данилов, и др., Изв. ВУЗ Цветная металлургия, (1976), 1, 90.
- (4) R.C.Mehrotra, et al., *J. Indian Chem. Soc.*, 43, (1966), 1, 61.
- (5) J.A.Wood and C.P.Rycroft, *Colloid and Polymer Science*, 253 (1975), 4, 311.