

三元体系 $\text{La X}_3\text{-PIAP-H}_2\text{O}$ ($\text{X}^- = \text{ClO}_4^-$, NO_3^- , Cl^-) (30) 的相平衡

郝志峰^{*, a} 梁宏斌^b 唐宗薰^b 余林^a 余坚^a 方奕文^a

(^a 汕头大学化学系 汕头 515063)

(^b 西北大学化学系 西安 710069)

摘要 测定了三个三元体系 $\text{LaX}_3\text{-PIAP-H}_2\text{O}$ ($\text{X}^- = \text{ClO}_4^-$, NO_3^- , Cl^- , PIAP 为 4-(邻苯二甲酰基)亚氨基安替比林) 在 30 时的溶解度. 研究发现 $\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{-PIAP-H}_2\text{O}$ 和 $\text{LaCl}_3\text{-PIAP-H}_2\text{O}$ 体系均为简单共饱型, $\text{La}(\text{ClO}_4)_3\text{-PIAP-H}_2\text{O}$ 体系有一个新固相形成, 其组成为 $\text{La}(\text{PIAP})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 是不一致溶解化合物. 参考 $\text{La}(\text{ClO}_4)_3\text{-PIAP-H}_2\text{O}$ 体系的相平衡研究结果, 合成了相应的镧系配合物 $\text{Ln}(\text{PIAP})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}$, Pr , Nd , Sm , Gd , Yb), 通过化学分析、元素分析、TG-DTG、IR 光谱和密度对化合物进行了表征.

关键词 三元体系, 溶解度, 高氯酸镧, 硝酸镧, 氯化镧, 4-(邻苯二甲酰基)亚氨基安替比林

Phase Equilibrium of the Ternary Systems $\text{La X}_3\text{-PIAP-H}_2\text{O}$ ($\text{X}^- = \text{ClO}_4^-$, NO_3^- , Cl^-) at 30

HAO, Zhi-Feng^{*, a} LIANG, Hong-Bin^b TANG, Zong-Xun^b

YU, Lin^a YU, Jian^a FANG, Yi-Wen^a

(^a Department of Chemistry, Shantou University, Shantou 515063)

(^b Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069)

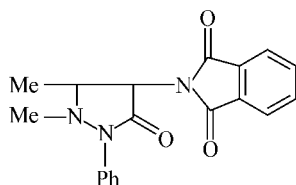
Abstract The solubilities of three ternary systems $\text{LaX}_3\text{-PIAP-H}_2\text{O}$ ($\text{X}^- = \text{ClO}_4^-$, NO_3^- , Cl^- ; PIAP = phthalimidoantipyrine, $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$) were determined at 30 . It is discovered that the systems $\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{-PIAP-H}_2\text{O}$ and $\text{LaCl}_3\text{-PIAP-H}_2\text{O}$ are simple eutonic type, while the system $\text{La}(\text{ClO}_4)_3\text{-PIAP-H}_2\text{O}$ contains a new solid phase, the composition of which is $\text{La}(\text{PIAP})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ that is an incongruent compound. Based on the phase equilibrium of the system $\text{La}(\text{ClO}_4)_3\text{-PIAP-H}_2\text{O}$, the corresponding lanthanide complexes $\text{Ln}(\text{PIAP})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}$, Pr , Nd , Sm , Gd , Yb) were synthesized and characterized by chemical analysis, elemental analysis, TG-DTG, IR spectra and density.

Keywords ternary system, solubility, lanthanum perchlorate, lanthanum chloride, lanthanum nitrate, phthalimidoantipyrine

安替比林 (1-苯基-2,3-二甲基吡唑酮-5, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$, AP) 及其衍生物与稀土和过渡金属形成配合物具有良好的发光性质和磁学性质^[1,2]. AP 衍生物还可用于稀土离子的溶剂萃取^[3,4]、稀土及过渡金属的分析测定^[2,5]等方面. 作为一类镧系离子配体, 安替比林^[6]及其衍生物如 4-乙酰基安替比林^[7]、*N,N*-二安替比林己二酰胺^[8]和 *N,N*-二安替比林乙

二酰胺^[9]等与镧系盐相互作用的相平衡研究已有报道. 由于羰基近邻基团的性质会对其镧系配合物的生成有一定影响, 而在文献报道中对侧链羰基邻位为吸电子基团的多羰基安替比林衍生物与镧系盐配合作用的研究不多^[10]. 为探讨具有吸电子性质的基团对多羰基安替比林衍生物与镧系盐配合能力的影响, 设计并合成了新型配体 4-(邻苯二甲酰基)亚

氨基安替比林(PIAP, $C_{19}H_{15}N_3O_3$)^[11], 其结构简式如下:



本文用溶解度等温法研究三元体系 LaX_3 -PIAP- H_2O ($X^- = ClO_4^-, NO_3^-, Cl^-$) 在 30 °C 时的相平衡。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

$La(ClO_4)_3 \cdot 8H_2O$, $LaCl_3 \cdot 7H_2O$ 及 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 用 La_2O_3 (99.95%) 和相应 1:1 酸 HX ($X^- = ClO_4^-, NO_3^-, Cl^-$) 溶液(A. R. 级)配置, 用二次蒸馏水重结晶; 镧系其它高氯酸盐用类似方法制备. PIAP 的合成见文献[11]. 其余试剂均为分析纯。

恒温平衡槽[自制, (30 ± 0.05) °C], WZS-1 型 Abbe 折光仪[(30 ± 0.2) °C], 7520 型紫外-可见分光光度计, PE-2400 型元素分析仪, 岛津-440 型红外光谱仪, TGA7 型热重分析仪。

1.2 分析方法

LaX_3 的含量用 EDTA 配位滴定法测定. 由于 La^{3+} 在 PIAP 的最大吸收波长(254 nm)处几乎无吸收, 因而采用紫外分光光度法测定液相中 PIAP 含量. 由于 $La(PIAP)_3(ClO_4)_3 \cdot 4H_2O$ 在水中是不一致溶解化合物, 且 PIAP 在水中溶解度很小, 故湿渣中 PIAP 含量用紫外分光光度法和重量法测定结果之和确定: 湿渣加水使 $La(PIAP)_3(ClO_4)_3 \cdot 4H_2O$ 分解为 $La(ClO_4)_3$ 和 PIAP, 冷却后抽滤、洗涤使 LaX_3 全部进入滤液, 进入滤液中的 PIAP 用紫外分光光度法测定, 滤渣(PIAP)经干燥后称量, 二者之和即为湿渣中 PIAP 含量. 固相组成用 Schreinemakers 湿渣法确定。

1.3 实验方法

应用溶解度等温法, 按选定的物系点配样, 熔封于聚乙烯安瓿中, 在恒温平衡槽内搅拌. 定时抽取液相, 用分析液相组成和测定液相折光率两种方法确定体系是否达到平衡. 平衡后恒温静置, 取样分析。

2 结果与讨论

2.1 LaX_3 -PIAP- H_2O ($X^- = ClO_4^-, NO_3^-, Cl^-$) 体系在 30 °C 时的相平衡

2.1.1 LaX_3 -PIAP- H_2O ($X^- = NO_3^-, Cl^-$) 体系

$La(NO_3)_3$ -PIAP- H_2O 体系和 $LaCl_3$ -PIAP- H_2O 体系在 30 °C 时的溶解度数据分别列于表 1 和表 2 中, 图 1(a, b) 是根据溶解度数据得到的这两个体系的溶度图。

表 1 $La(NO_3)_3$ -PIAP- H_2O 体系在 30 °C 时的溶解度数据

Table 1 Solubilities of $La(NO_3)_3$ -PIAP- H_2O system at 30 °C

Entry	液相组成 (w %)		湿渣组成 (w %)		平衡固相 ^a
	$La(NO_3)_3$	PIAP	$La(NO_3)_3$	PIAP	
1	0	0.28	—	—	L
2	11.38	0.29	6.25	42.45	L
3	28.72	0.24	20.48	28.01	L
4	34.76	0.26	20.97	40.25	L
5	35.54	0.27	24.58	31.68	L
6	38.67	0.23	34.19	12.18	L
7	42.89	0.34	21.51	50.40	L
8	48.08	0.25	29.40	38.63	L
9	54.41	0.39	40.44	25.82	L
10	58.20	0.36	35.32	39.14	L
11	60.88	0.38	61.17	4.27	L + S ₁
12	61.08	0	—	—	S ₁

^a L = PIAP, S₁ = $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

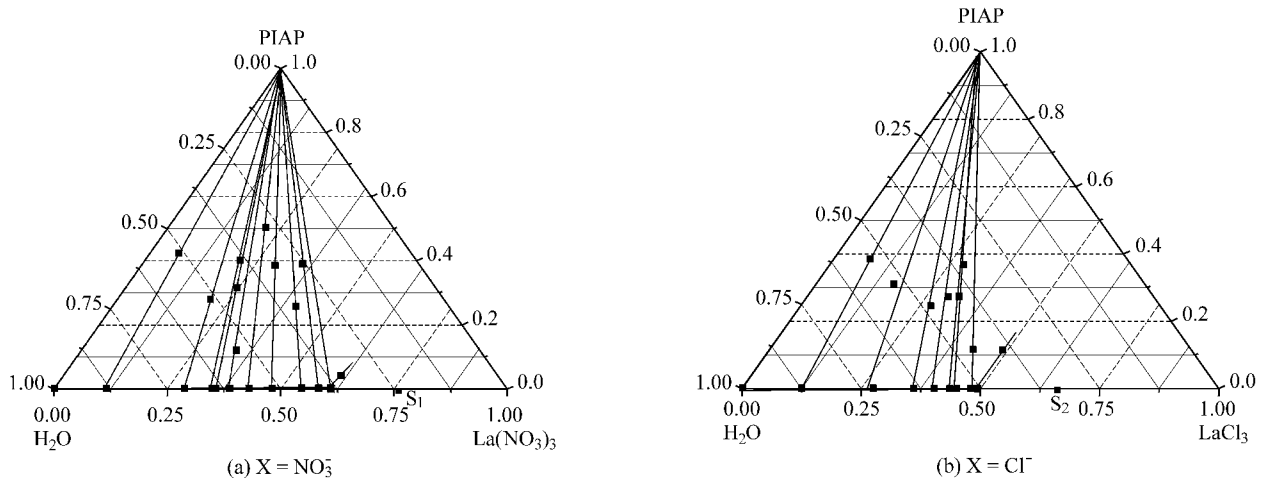
表 2 $LaCl_3$ -PIAP- H_2O 体系在 30 °C 时的溶解度数据

Table 2 Solubilities of $LaCl_3$ -PIAP- H_2O system at 30 °C

Entry	液相组成 (w %)		湿渣组成 (w %)		平衡固相 ^a
	$LaCl_3$	PIAP	$LaCl_3$	PIAP	
1	0	0.28	—	—	L
2	12.43	0.19	7.64	38.56	L
3	27.49	0.16	16.30	31.15	L
4	35.90	0.15	27.32	24.57	L
5	40.26	0.12	29.59	27.33	L
6	43.52	0.13	31.86	27.40	L
7	44.97	0.11	28.07	36.81	L
8	47.90	0.14	42.63	11.66	L
9	49.39	0.13	48.85	11.62	L + S ₂
10	49.50	0	—	—	S ₂

^a L = PIAP, S₂ = $LaCl_3 \cdot 7H_2O$

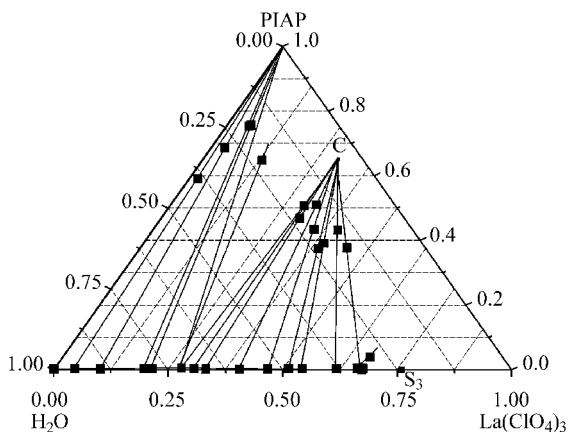
这两个体系在 30 °C 时的溶度曲线均由两支组成, 分别与固相 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (或 $LaCl_3 \cdot 7H_2O$) 及 PIAP 相对应. 两体系各有一个液相区 (为 PIAP 和 LaX_3 的不饱和混合溶液. 由于 PIAP 在 H_2O 中的溶解度非常小, 因而这个相区很小, PIAP 的溶度曲线非常靠近溶度图的 H_2O - LaX_3 边)、两个二相区 (分别为 PIAP 固体与其平衡的饱和溶液相区, 这个相区的溶液被 PIAP 饱和, 但对于 LaX_3 则是不饱和的, 是一个比较大的相区; $LaX_3 \cdot nH_2O$ 晶体与其平衡的饱和溶液相区, 这个相区的溶液被 LaX_3 饱和, 但对于 PIAP 则是不饱和的, 是一个非常小的相区)、两个三相区 (分别为固相 $LaX_3 \cdot nH_2O$ + 固相 LaX_3 + PIAP 和 LaX_3 的共饱和混合溶液相区、固相 PIAP + 固相 LaX_3 + PIAP 和 LaX_3 的共饱和混合溶液相区) 和一个共饱点 (PIAP 和 LaX_3 的共饱和混合溶液, 在该点的溶液同时被 PIAP 和 LaX_3 饱和), 均为简单共饱型体系。

图 1 30 时 $\text{LaX}_3\text{-PIAP}\cdot\text{H}_2\text{O}$ [$\text{X} = \text{NO}_3^-$ (a), Cl^- (b)] 体系的溶度图Figure 1 Solubility of the system $\text{LaX}_3\text{-PIAP}\cdot\text{H}_2\text{O}$ [$\text{X} = \text{NO}_3^-$ (a), Cl^- (b)]

与文献报道^[6]的 $\text{LaX}_3\text{-AP}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}^- = \text{NO}_3^-$, Cl^-) 的相平衡研究结果对照, 可以发现在 AP 的相应体系中能形成 $\text{La}(\text{AP})_6(\text{NO}_3)_3$, $\text{La}(\text{AP})_3(\text{NO}_3)_3$, $\text{La}(\text{AP})(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{La}(\text{AP})_6\text{Cl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 等配合物. 本文通过研究全浓度范围内 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 和 LaCl_3 与 PIAP 的相互作用, 发现在水溶液中 PIAP 相应体系无配合物生成. 考虑到稀土离子的硬酸亲氧性质, PIAP 应该有比 AP 更强的配位能力, 而本文研究的两个体系无配合物形成, 这可能是由于 PIAP 在水中的溶解度比较小, 因而使 PIAP 与稀土离子的浓度积小于形成配合物的溶度积, 根据平衡移动原理(或溶度积规则), 此时无配合物生成; 此外, 在 PIAP 分子中与引入的羰基相邻的苯环的吸电子和空间位阻等因素也影响 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 和 LaCl_3 与 PIAP 配位, 加之 NO_3^- 和 Cl^- 对 RE^{3+} 都有很强的配位竞争能力, 因而体系中没有 PIAP 的稀土配合物生成.

2.1.2 $\text{La}(\text{ClO}_4)_3\text{-PIAP}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 体系

$\text{La}(\text{ClO}_4)_3\text{-PIAP}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 体系在 30 时的溶解度数据列于表 3 中, 图 2 是这个体系的溶度图.

图 2 30 时 $\text{La}(\text{ClO}_4)_3\text{-PIAP}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 体系的溶度图Figure 2 Solubility of the system $\text{La}(\text{ClO}_4)_3\text{-PIAP}\cdot\text{H}_2\text{O}$ at 30表 3 $\text{La}(\text{ClO}_4)_3\text{-PIAP}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 体系 30 时的溶解度数据Table 3 Solubilities of $\text{La}(\text{ClO}_4)_3\text{-PIAP}\cdot\text{H}_2\text{O}$ system at 30

Entry	液相组成 (w %)		湿渣组成 (w %)		平衡固相 ^a
	$\text{La}(\text{ClO}_4)_3$	PIAP	$\text{La}(\text{ClO}_4)_3$	PIAP	
1	0.00	0.28	—	—	L
2	4.43	0.35	1.98	59.12	L
3	10.10	0.26	3.03	68.63	L
4	19.51	0.30	4.96	75.44	L
5	21.38	0.29	5.24	75.67	L
6	27.64	0.49	13.16	64.71	L + C
7	30.52	0.32	29.36	50.65	C
8	33.11	0.24	30.35	46.90	C
9	40.47	0.22	31.81	51.06	C
10	46.63	0.24	35.16	43.47	C
11	51.15	0.30	38.97	37.53	C
12	54.09	0.36	39.45	39.12	C
13	61.62	0.29	40.46	43.15	C
14	66.05	0.41	45.12	37.84	C
15	67.36	0.43	67.12	3.97	C + S ₃
16	67.29	0.00	—	—	S ₃

^a L = PIAP, C = $\text{La}(\text{PIAP})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, S₃ = $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

从图 2 可见, 30 时该体系有一个液相区、三个二相区、三个三相区和两个共饱点. 体系中新固相组成为 $\text{La}(\text{PIAP})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 在水中为不一致溶解化合物.

$\text{LaX}_3\text{-PIAP}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}^- = \text{ClO}_4^-$, NO_3^- , Cl^-) 三个体系的相似之处: (a) 由于 PIAP 在水中的溶解度非常小, 导致三个体系的溶度图中液相区(不饱和区)及一个二相区($\text{LaX}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 平衡溶液相区)变得极小. (b) LaX_3 对 PIAP 无明显的盐溶或盐析作用, 且生成 $\text{La}(\text{PIAP})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 也没有引起显著的增溶现象.

$\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ 体系与 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 和 LaCl_3 体系的不同之处: (a) $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ 体系生成 $\text{La}(\text{PIAP})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 而 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 和 LaCl_3 体系为简单共饱体系. $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ 体系生成配合物, 正是与 Ln^{3+} 离子的配位能力 $\text{ClO}_4^- < \text{NO}_3^-$, Cl^- 的反映. (b)

$\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ 体系有三个二相区、三个三相区和两个共饱点,而其它两个体系各有两个二相区、两个三相区和一个共饱点.

以 PIAP 平衡溶液的相区为单位面积,计算得 $\text{La}(\text{PIAP})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 平衡溶液的相区相对面积为 1.6,说明 PIAP 与 $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ 有较强的配位能力.但与 4-乙酰基安替比林^[7]、 N,N -二安替比林己二酰胺^[8]和 N,N -二安替比林乙二酰胺^[9]等相应体系比较,该体系中生成的新固相配合物相区较小,这可能正是配体 PIAP 分子中羰基邻位存在大的吸电子基团导致的结果.

2.2 $\text{Ln}(\text{PIAP})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的制备与表征

2.2.1 制备及组成确定

参考 $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ -PIAP- H_2O 体系的溶解度研究结果,对每个 $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3$ -PIAP- H_2O ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Yb}$) 体系,按 $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ 占 35% ~ 50%, PIAP 占 10% 分别配制 6 ~ 8 个复体,采用相平衡方法制备配合物,并在相图中用 Schreinemakers 湿渣法确定固体配合物的组成为 $\text{Ln}(\text{PIAP})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Yb}$).此外,还对得到的镧系配合物进行了化学分析和元素分析,其结果见表 4.

2.2.2 IR 光谱分析

用 KBr 压片法测定了配体 PIAP 及配合物 $\text{Ln}(\text{PIAP})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的红外光谱.其主要基团的振动吸收数据列于表 5 中,表中 ν_3 和 ν_4 代表四面体对称的 ClO_4^- 离子的两种 IR 活性的振动方式,分别相当于 $\nu_3(\text{XY})$ 和 $\nu_4(\text{YXY})$ 振动^[12].

根据化学环境不同,可以把 PIAP 分子中的羰基分为两种,一种是原 AP 分子中的羰基,另一种是合成 PIAP 时引入的羰基.从表 5 数据可见,自由配体 PIAP 分子在 1678 和 1720 cm^{-1} 附近存在明显的羰基振动吸收.通过对比安替比

林(AP)^[6]及 4-乙酰基安替比林^[7]、 N,N -二安替比林己二酰胺^[8]和 N,N -二安替比林乙二酰胺^[9]等的 IR 光谱,我们认为在 1678 cm^{-1} 附近的羰基吸收可能是 AP 羰基引起的,而 1720 cm^{-1} 附近的吸收可能是引入羰基的振动吸收.形成配合物后,AP 羰基的振动吸收向低波数方向有一个大的移动,这一结果与安替比林^[6]、4-氨基安替比林^[13]、4-硝基安替比林^[14]等形成稀土配合物后羰基有大的红移一致.此外,从表 5 的数据可见,配合物的形成使引入羰基振动吸收向高波数方向移动,这一现象可能和下述原因有关:一方面,PIAP 与 Ln^{3+} 配合时,配合物空间结构的要求可能会使该羰基旋转一定角度,从而破坏了自由 PIAP 分子中的共轭体系,使该羰基的吸收向高波数方向移动;另一方面,羰基氧与 Ln^{3+} 配合后 C—O 间电子云密度降低,单键性增强,使该羰基的吸收向低波数方向移动. IR 光谱反映的正是这两种效应的综合结果.因而,我们认为引入羰基的振动吸收在形成配合物时向高波数方向移动也是参与配位的表现.类似现象在文献中也有报道^[15].此外,在 1100 cm^{-1} 处出现的强而宽的振动吸收是三重简并的 ClO_4^- 离子的 $\nu_3(\text{XY})$ 伸缩振动吸收,在 620 cm^{-1} 处也有 ClO_4^- 的 $\nu_4(\text{YXY})$ 振动吸收,这些都表明在 $\text{La}(\text{PIAP})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 中 ClO_4^- 不参与同稀土离子配位而是以游离状态存在.

2.2.3 TG-DTG 分析

对化合物 $\text{La}(\text{PIAP})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 进行 TG-DTG 分析所得各分解阶段的峰温及残重数据列于表 6,同时还根据这些数据推测了其可能的热分解过程.

2.2.4 密度

采用改进后的排量法^[16],测定了 $\text{La}(\text{PIAP})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的晶体密度为 1.58 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

表 4 化合物的化学分析及元素分析结果^a

Table 4 Results of chemical analysis and elemental analysis

化合物	化学分析/ %		元素分析/ %		
	$\text{La}(\text{ClO}_4)_3$	PIAP	C	H	N
$\text{La}(\text{PIAP})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	29.38 (28.97)	65.85 (66.26)	45.25 (45.32)	3.83 (3.51)	8.42 (8.35)
$\text{Pr}(\text{PIAP})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	29.26 (29.06)	65.95 (66.17)	45.49 (45.26)	3.77 (3.51)	8.68 (8.34)
$\text{Nd}(\text{PIAP})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	29.32 (29.22)	65.87 (66.02)	45.45 (45.16)	3.35 (3.50)	8.53 (8.32)
$\text{Sm}(\text{PIAP})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	29.68 (29.50)	65.52 (65.76)	45.06 (44.98)	3.54 (3.48)	8.63 (8.28)
$\text{Gd}(\text{PIAP})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	30.11 (29.83)	65.28 (65.46)	45.08 (44.77)	3.26 (3.47)	8.17 (8.25)
$\text{Yb}(\text{PIAP})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	30.69 (30.54)	64.63 (64.79)	44.43 (44.31)	3.38 (3.43)	8.34 (8.16)

^a 括号内为计算值.

表 5 IR 光谱中化合物的特征吸收峰

Table 5 IR characteristic absorption of compounds

化合物	AP 羰基	引入羰基	ClO_4^-	
			ν_3	ν_4
PIAP	1678	1720	—	—
$\text{La}(\text{PIAP})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1612	1739	1100	620
$\text{Nd}(\text{PIAP})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1610	1732	1100	630
$\text{Sm}(\text{PIAP})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1610	1730	1100	630
$\text{Gd}(\text{PIAP})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1612	1736	1100	620
$\text{Yb}(\text{PIAP})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1608	1740	1100	620

表6 $\text{La(PIAP)}_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的 TGD TG 分析结果Table 6 TGD TG results of $\text{La(PIAP)}_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

热分解过程	峰温/	残重/ %	
		测定值	计算值
$\text{La(PIAP)}_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{-4\text{H}_2\text{O}} \text{La(PIAP)}_3(\text{ClO}_4)_3$	94.5	95.00	95.23
$\text{La(PIAP)}_3(\text{ClO}_4)_3 \xrightarrow{-\text{Cl}_2\text{O}_7, -2\text{PIAP}} \text{La(PIAP)O}(\text{ClO}_4)$	348.5	38.95	39.01
$\text{La(PIAP)O}(\text{ClO}_4) \xrightarrow{+\text{O}_2} \text{LaOCl}$	565.1	12.30	12.64

References

- Topilova, Z.-M.; Gerasimenko, G.-I.; Kchdprivtseva, L.-S. *Zh. Anal. Khim.* **1989**, 34(9), 2224 (in Russian).
- Gerloch, M.; Lewis, J. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 980.
- Tostikova, O. V. *Zh. Neorg. Khim.* **1982**, 27(3), 639 (in Russian).
- Liang, H.-B.; Han, W.-H.; Li, S.-J.; Ding, H.-X.; Qian, B. *Chin. Rare Earths* **1998**, 19(5), 10 (in Chinese).
(梁宏斌, 韩维和, 李淑君, 丁惠兴, 钱博, 稀土, **1998**, 19(5), 10.)
- Wang, H.-T.; Li, Q.; Xu, Q.-H. *Chin. Chem. Bull.* **1995**, (2), 41 (in Chinese).
(王海涛, 李强, 徐其亨, 化学通报, **1995**, (2), 41.)
- Zou, Y.-Z.; Tang, Z.-X.; Cheng, Y.-S. *Acta Chim. Sinica* **1984**, 42(9), 913 (in Chinese).
(邹友忠, 唐宗薰, 陈运生, 化学学报, **1984**, 42(9), 913.)
- Tang, Z.-X.; Wang, Z.-Y.; Guo, Z.-Z. *Acta Chim. Sinica* **1995**, 53(3), 219 (in Chinese).
(唐宗薰, 王志银, 郭志箴, 化学学报, **1995**, 53(3), 219.)
- Cui, B.; Tang, Z.-X.; Liang, H.-B.; Guo, Z.-Z.; Chen, K.-X. *Acta Chim. Sinica* **1998**, 56(2), 166 (in Chinese).
(崔斌, 唐宗薰, 梁宏斌, 郭志箴, 陈开勋, 化学学报, **1998**, 56(2), 166.)
- Tang, Z.-X.; Liang, H.-B.; Cui, B. *Chem. J. Chin. Univ.* **2001**, 22(12), 1990 (in Chinese).
(唐宗薰, 梁宏斌, 崔斌, 高等学校化学学报, **2001**, 22(12), 1990.)
- Liang, H.-B.; Cui, B.; Tang, Z.-X. *Acta Chim. Sinica* **2000**, 58(9), 1142 (in Chinese).
(梁宏斌, 崔斌, 唐宗薰, 化学学报, **2000**, 58(9), 1142.)
- Chen, K.-X.; Liang, H.-B.; Cui, B.; Tang, Z.-X. *Chem. Regents* **1997**, 19(4), 239 (in Chinese).
(陈开勋, 梁宏斌, 崔斌, 唐宗薰, 化学试剂, **1997**, 19(4), 239.)
- Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd ed., John Wiley and Sons, **1978**.
- Shankar, G.; Premkumar, R.-R.; Ramalingam, S.-K. *Polyhedron* **1986**, 991.
- Jayasankar, H.; Indrasenan, P. *J. Less-Common Met.* **1987**, 132, 43.
- Xu, X.-L.; Tang, Z.-X.; Guo, Z.-Z. *Chin. J. Chem.* **1994**, 13(1), 54.
- Liang, H.-B.; Hao, Z.-F.; Tang, Z.-X. *Chem. Bull.* **1996**, 51 (in Chinese).
(梁宏斌, 郝志峰, 唐宗薰, 化学通报, **1996**, 51.)

(A0210215 ZHAO, X. J.; ZHENG, G. C.)