

研究简报

LaCl₃-安替比林-H₂O体系的研究 (0°C, 20°C)

邹友忠

唐宗薰*

陈运生

(西北建工学院, 西安)

(陕西省化学研究所, 西安)

(西北大学, 西安)

安替比林(antipyrine, C₁₁H₁₂ON₂)是一个很强的配位剂, 各类稀土盐的安替比林配合物的制备、结构及其性质的测定已有许多报道。LnI₃-C₁₁H₁₂ON₂-H₂O (Ln = Ce, Nd, Tb, Dy, Er, Yb, Lu) 及 La(NO₃)₃-C₁₁H₁₂ON₂-H₂O 体系的研究亦有报道^[1~5], 在这些体系中分别得到了 LnI₃·6C₁₁H₁₂ON₂ 复合物和 La(NO₃)₃·6C₁₁H₁₂ON₂, La(NO₃)₃·3C₁₁H₁₂ON₂ 及 La(NO₃)₃·C₁₁H₁₂ON₂·5H₂O 等三种复合物。红外光谱表明在 LnI₃·6C₁₁H₁₂ON₂ 复合物中, 所有安替比林分子均通过羰基氧原子同中心金属离子进行配位, 复合物都有相同的 R³-C₃ 空间群的结构。但对于稀土氯化物-安替比林-水体系尚无研究, 本文报道在 0°C 和 20°C 时对 LaCl₃-C₁₁H₁₂ON₂-H₂O 体系研究的结果。

实 验

配样所用 LaCl₃·7H₂O 是用盐酸作用于 La₂O₃ 制得; 安替比林系采用化学纯试剂重结晶得到。

LaCl₃ 含量的测定用 EDTA 容量法; C₁₁H₁₂ON₂ 含量的测定用碘量法^[6], 在测定 C₁₁H₁₂ON₂ 的含量之前, 加入适量 EDTA 将 La³⁺ 掩蔽。

按选定的物系点配样, 在恒温槽内进行搅拌。折光指数值和化学分析结果表明, 体系经两昼夜即可达到平衡。平衡后, 再恒温静置 1~10 昼夜, 待固液分开后分别取样分析。用 Schreinemakers 湿固相法确定固相的组成。

所用计量仪器均经校正; 恒温槽温度的波动不大于 ±0.05°C; 用 CARL-ZEISS JENA 的 Abbe 折射仪测定液相折光指数值, 读数准至 ±0.0002, 测定时的温度波动不大于 ±0.2°C。

结 果 与 讨 论

实验结果得到了体系在 0°C 和 20°C 时的溶度数据及饱和溶液的折光指数值, 图 1、图 2 和图 3 是根据这些数据所画的这两个温度时的折光指数-组成(干盐)图和溶度图。

由图可见, 0°C 和 20°C 时体系的折光指数曲线均由三支组成, 说明体系存在三个固相。

1983 年 8 月 10 日收到。

* 通讯联系人。

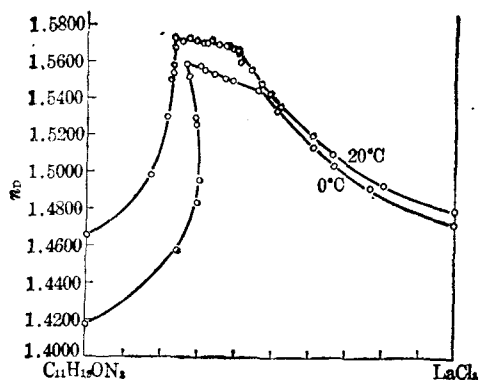


图1 体系 $\text{LaCl}_3\text{-C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{-H}_2\text{O}$ 在 0°C 和 20°C 时饱和溶液的折光指数-组成(干盐)图

溶解度曲线也为三支, 与折光指数曲线相一致。相应的固相均为 $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2$, $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。

在这两个温度下, 三元复合物 $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 都是固液异组成溶解的, 其相区均较小。在 20°C 时, 对应于三元复合物, 测得了 12 条带线, 但由于图中线条密集, 只画出了其中 8 条。

随着复体含水量的减少以及系统温度的降低, 饱和溶液的粘度增大, 使得固液的分离和取样都有一定困难。作者曾力图制得不含母液的纯复合物的晶体, 但未能成功。

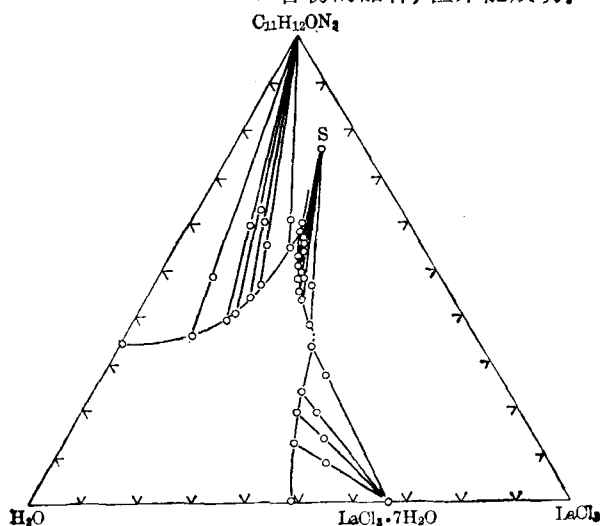


图2 体系 $\text{LaCl}_3\text{-C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{-H}_2\text{O}$ 在 0°C 时的溶解度图
S: $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

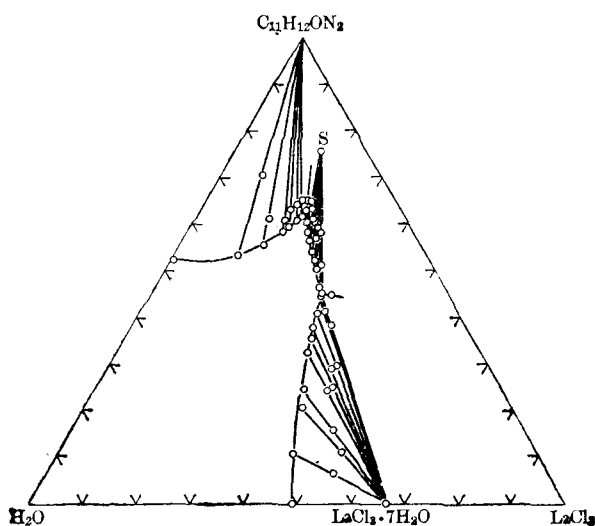


图3 体系 $\text{LaCl}_3\text{-C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{-H}_2\text{O}$ 在 20°C 时的溶解度图

实验中未得到 0°C 时 $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的共饱和点的组成, 但由图可读出约含 LaCl_3 34.5%, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ 35.5%. 0°C 时另一个共饱和点的组成为: LaCl_3 21.36%, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ 58.09%. 20°C 时, 两个共饱和点的组成则依次为: LaCl_3 19.32%, 31.04% 和 $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ 62.87%, 45.31%.

在工作中陈佩珩、郭志箴同志曾提出许多有益的意见, 特此致谢.

参 考 文 献

- [1] Рукк, Н. С.; Белоусова, А. П.; Кузнецова, Г. П.; Степин, В. Д.; Садиков, Г. Г., *Ж. неорган. химии*, **1980**, *25*, 960.
- [2] Рукк, Н. С.; Кузнецова, Г. П.; Белоусова, А. П.; Степин, В. Д., *Ж. неорган. химии*, **1980**, *25*, 2010.
- [3] Рукк, Н. С.; Кузнецова, Г. П.; Белоусова, А. П.; Степин, В. Д., Шемкевич, Е. В., *Ж. неорган. химии*, **1981**, *26*, 816.
- [4] Кузнецова, Г. П.; Рукк, Н. С.; Ястребова, Л. Ф.; Мавычкина, Е. Е.; Куликова, Л. Н.; Белоусова, А. П.; Степин, В. Д., *Ж. неорган. химии*, **1982**, *27*, 77.
- [5] Яковлева, Т. П.; Козлова, В. И., "Органические реагенты в аналитической химии", Пермь, **1980**, 168; взято из Р. Ж. Х. **1981**, 1В 841.
- [6] 中华人民共和国卫生部药典委员会, "中华人民共和国药典", 1963 年版, 二部, 人民卫生出版社, 北京, 1963.

A STUDY ON THE TERNARY SYSTEM LaCl_3 -ANTIPYRINE - H_2O AT 0°C AND 20°C

ZOU YOU-ZHONG

(Northwestern Architectural Engineering College, Xian)

TANG ZONG-XUN*

(Chemical Institute of Shanxi, Xian)

CHEN YUN-SHENG

(Northwestern University, Xian)

ABSTRACT

The solubilities and the refractive indices of the saturated solutions in the ternary system LaCl_3 -antipyrine- H_2O at 0°C and 20°C have been reported in this paper. Both the solubility and refractive index curves of the system at these two temperatures are consisting of three branches corresponding respectively to saturated solutions of three solid phases, i. e. antipyrine, $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{antipyrine} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. The ternary complex $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{antipyrine} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ is incongruently soluble and its phase region is comparatively narrow at these two temperatures.