

⑬ 44-47

三元体系 $\text{LaCl}_3\text{-Ser-H}_2\text{O}$ (25℃) 的研究刘建睿¹⁾ 冀 棉¹⁾ 李仲谨²⁾ 高胜利¹⁾

(1)西北大学化学系,710069,西安;2)西北轻工业学院化学工程学系,712081,咸阳;第一作者34岁,助理研究员)

0641.4
0642.54

摘 要 用半微量相平衡法研究了三元体系 $\text{LaCl}_3\text{-Ser-H}_2\text{O}$ 在 25℃ 时及全浓度范围内的溶度性质。结果表明:体系有两种化合物存在: $\text{La(Ser)Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{La(Ser)}_2\text{Cl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。在相平衡结果指导下,制得了这两种固态配合物,用化学分析、摩尔电导、光谱、X 射线衍射及热分析测定了它们的一些物理化学性质。

关键词 氯化镧; 丝氨酸; 三元体系; 配合物; 表征
分类号 O642.42

文献[1~4]用电位滴定法研究了 RECl_3 与 Ser 在水溶液中的配合作用,测得溶液中形成 1:1 配合物的稳定常数。文献[5]系统测定了 14 种 1:1 配合物的稳定常数,并用量热滴定法直接测定了配合物的 ΔH , 计算了 ΔS 和 ΔG , 并认为溶液中存在 1:2 配合物。冉新权研究了 $\text{LaCl}_3\text{-Ser-H}_2\text{O}$ 三元体系在 25℃ 的相图^[6], 认为体系中只存在 1:1 型配合物的相区。文献[7]用半微量相平衡法^[8]研究了 $\text{RECl}_3\text{-Ser-H}_2\text{O}$ ($\text{RE}=\text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$) 体系在 25℃ 及全浓度范围内的溶度性质,发现在体系中存在 1:1 和 1:2 两种配合物,并且均为一致溶解化合物。

本文用文献[7]的相同条件和方法重新考查了 $\text{LaCl}_3\text{-Ser-H}_2\text{O}$ 体系,结果与文献[7]结论一致,而与文献[6]不同。由此制得两种固态配合物,研究了它们的一些性质。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

同文献[7]。

1.2 分析方法

同文献[7]。

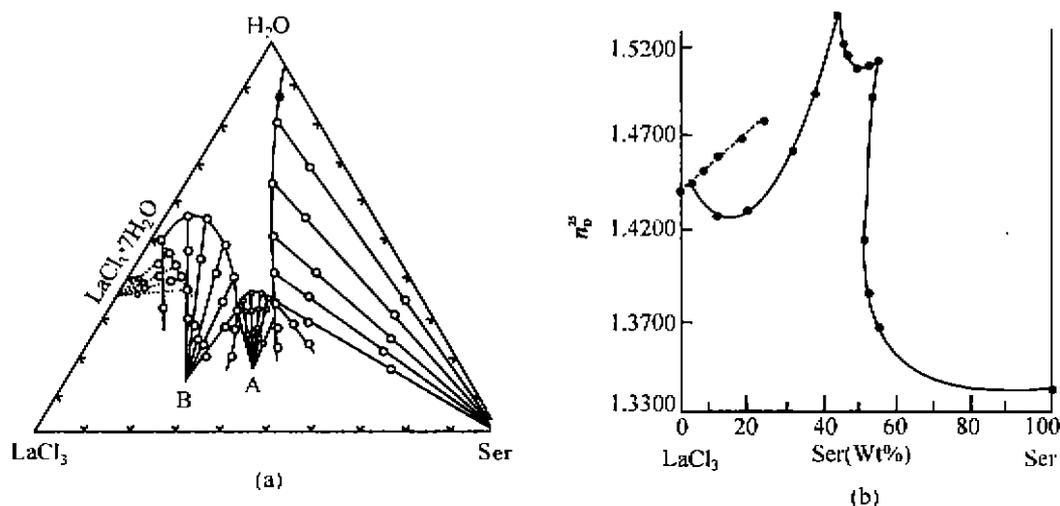
1.3 实验方法

同文献[7]。

2 实验结果与讨论

2.1 相平衡研究结果

在 25℃ 时,对体系 $\text{LaCl}_3\text{-Ser-H}_2\text{O}$ 进行相平衡研究,得到 25 组体系的溶度数据和饱和溶液的折光率。依据这些数据绘制的溶度曲线图见图 1(a),折光指数曲线图见图 1(b)。表 1 仅列出关键点的溶度数据及折光率。

图 1 三元体系 $\text{LaCl}_3\text{-Ser-H}_2\text{O}$ (25 $^\circ\text{C}$) 溶度图(a)和饱和溶液的折光指数曲线图(b)Fig. 1 Solubility Diagrams and Refractive Indexes Curves of Saturated Solutions of Ternary Systems $\text{LaCl}_3\text{-Ser-H}_2\text{O}$ at 25 $^\circ\text{C}$

所得溶度图中,显然存在两种配比的化合物。其中 1:1 型配合物的相区与文献[6,7]一致,也有一个介稳区,1:2 型配合物相区与文献[7]一致,呈现出的相区大小与文献[7]预示的一致。

表 1 三元体系 $\text{LaCl}_3\text{-Ser-H}_2\text{O}$ 关键点的溶度数据及折光指数(25 $^\circ\text{C}$)Tab. 1 Solubility Data and Refractive Indexes of the Key Points of Ternary Systems $\text{LaCl}_3\text{-Ser-H}_2\text{O}$ at 25 $^\circ\text{C}$

合成复体/%		液相组成/%		湿渣组成/%		n_D^{25}	平衡固相
LaCl_3	Ser	LaCl_3	Ser	LaCl_3	Ser		
—	—	0.00	4.69	—	—	1.340 7	Ser
35.65	36.50	32.01	35.74	39.72	37.46	1.514 5	Ser + A
46.00	27.01	40.84	27.38	54.32	26.53	1.539 2	A + B
52.00	5.03	49.21	1.57	57.12	10.09	1.445 9	B + $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
—	—	48.83*	0.00	—	—	1.440 9	$\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

* 文献值, A- $\text{La}(\text{Ser})_2\text{Cl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ B- $\text{La}(\text{Ser})\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

2.2 配合物的物化性质表征

2.2.1 组成及摩尔电导的测定 由图 1(a)可见两种摩尔比的配合物均为固液一致溶解化合物,可用一般方法在水中直接合成:分别溶解 LaCl_3 :Ser=1:1 和 1:2 摩尔比于纯水中,水浴 70 $^\circ\text{C}$ ~80 $^\circ\text{C}$,反应 4 h,浓缩至表面有晶膜出现,冷却结晶,抽滤,用少量 95% 的乙醇、乙醚淋洗后, P_2O_{10} 气氛中真空干燥至恒重,组成分析结果见表 2。结果说明与相图中 A, B 点的组成一致,进一步证明了 1:2 配合物的存在。电导测定说明了两种摩尔比的配合物均为 1:3 型电解质($10^{-3}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 水溶液, DDS-11 型电导率仪)。

表 2 配合物的组成分析及摩尔电导

Tab. 2 Composition Analysis and Molar Conductivity of Complexes

配合物	$\omega(\text{La})/\%$	$\omega(\text{Ser})/\%$	$\omega(\text{Cl}^-)/\%$	$\Lambda m / (\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}) \times 10^{-4}$	离子类型
$\text{La}(\text{Ser})\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	34.17 (34.35)	26.03 (25.99)	26.41 (26.30)	387	1:3
$\text{La}(\text{Ser})_2\text{Cl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25.60 (25.46)	38.91 (38.53)	19.83 (19.50)	396	1:3

2.2.2 光谱测定 IR 光谱(岛津 IR-440 型红外分光光度计, KBr 压片)与文献[6]一致,说明 Ser 以中性配体参与配位, La^{3+} 与 $-\text{COO}^-$ 中氧原子配位(其中 1:2 型配合物的 $\nu_{\text{COO}^-}^{\text{as}}$ 为 1600 cm^{-1} , $\nu_{\text{COO}^-}^{\text{sym}}$

为 1435 cm^{-1} , 皆发生红移), NH_3^+ 的伸展振动发生移动, 说明配合物中有结晶水存在, 并和 $-\text{NH}_3^+$ 之间形成了氢键^[9]。

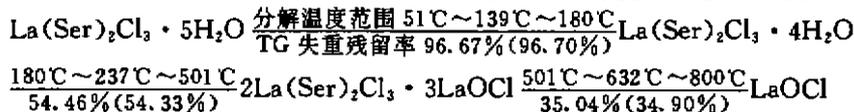
UV 光谱(PE 公司 Lambda17 型紫外可见分光光度计, $10^{-5}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 水溶液)说明在 $200\text{ nm} \sim 202\text{ nm}$ 处有一吸收峰, 相比于 $\alpha\text{-Ser}$ 的吸收峰($<190\text{ nm}$)有了红移, 表明 La^{3+} 与 Ser 有成键作用。

样品在测定条件下(日立 RF-540 荧光分光光度计, $EX=10\text{ nm}$, $EM=10\text{ nm}$, $10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 水溶液), FS 光谱没有显示吸收峰。

光谱性质反映了 RE^{3+} 与 α -氨基酸作用的共性。

2.2.3 X-粉末衍射测定 配合物 X-粉末衍射(日本理学 D/max-III C 型 X-射线粉末衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 靶, 管压 20 kV , 管流 30 mA)。从衍射角和衍射峰的相对强度对比看, 与 $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 Ser 有明显不同, 也不是两者的叠加, 说明生成了新的化合物; 两种配合物又有不同, 又证明了它们分属不同物相。

2.2.4 热稳定性测定 $\text{La}(\text{Ser})_2\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的热稳定性质同文献[6]。图 2 为 $\text{La}(\text{Ser})_2\text{Cl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的 TG-DTG 曲线(PE 公司 TG-7 型热重分析仪, 样重 $1\text{ mg} \sim 2\text{ mg}$, 升温速率 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, N_2 流量 $60\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)。根据 TG 曲线, 发现 TG 失重率与理论计算值极为接近, 可推断其热分解过程如下:



分解中间产物和最终产物 IR 光谱显示: $\text{La}(\text{Ser})_2\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与样品一致, $2\text{La}(\text{Ser})_2\text{Cl}_3 \cdot 3\text{LaOCl}$ 反映出与配合物的主要峰及碱式氯化物 $\text{M}-\text{O}$ 键的特征吸收峰($515\text{ cm}^{-1} \sim 545\text{ cm}^{-1}$)一致, LaOCl 显示了 $\text{M}-\text{O}$ 键的特征峰, 并不溶于水。

参 考 文 献

- 1 Панасюк В Д, Голуб В А. Комплексообразование серина с некоторыми редкоземельными элементами в водных растворах. Укр. Хим. Ж., 1965, 31(10):1 025~1 031
- 2 Панасюк В Д, Голуб В А. Комплексообразование иттрия и редкоземельных элементов с серином. Ж. Неор. Хим., 1965, 10(12):2 732~2 736
- 3 Плыщев В Е, Надеждина Г В, Лосева Г С, и др. Об устойчивости комплексных соединений редкоземельных элементов с некоторыми α -амино-кислотами. Ж. Общ. Хим., 1974, 44(10):2 319~2 321
- 4 Крисс Е Е. Комплексообразование лантана с α -аминокислотами. Укр. Хим. Ж., 1965, 31(4):328~334
- 5 高峰, 牛春吉, 倪嘉缙. 稀土-丝氨酸配合物的热力学研究. 中国稀土学报, 1989, 7(4):6~10
- 6 陈菊香, 冉新权, 郭志斌等. 三元体系 $\text{LaCl}_3\text{-Am}(\text{Am}=\text{Gly, Glu, Ser})\text{-H}_2\text{O}$ (25°C) 的研究. 高等学校化学学报, 1990, 11(6):555~560
- 7 高胜利, 吕余刚, 任德厚等. RECl_3 与丝氨酸配合行为的半微量相平衡研究. 西北大学学报(自然科学版), 1996, 26(2):141~145
- 8 蒋海盈, 任德厚, 薛鸿福等. 半微量相平衡研究. 西北大学学报(自然科学版), 1986, 16(2):21~23
- 9 吴集贵, 邓汝温, 王流芳等. 稀土与三种氨基酸的固态络合物研究. 兰州大学学报(自然科学版), 1984, 20(3):69~80

责任编辑 时亚丽

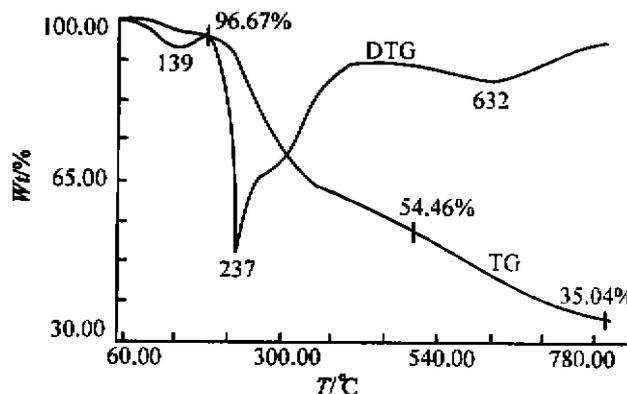


图 2 $\text{La}(\text{Ser})_2\text{Cl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的 TG-DTG 曲线
Fig. 2 TG-DTG Curves for $\text{La}(\text{Ser})_2\text{Cl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

A Study on Ternary System of $\text{LaCl}_3\text{-Ser-H}_2\text{O}$ at 25 $^\circ\text{C}$

Liu Jianrui¹⁾ Ji Mian¹⁾ Li Zhongjin²⁾ Gao Shengli¹⁾

(1)Department of Chemistry, Northwest University, 710069, Xi'an; 2)Department of Chemical Engineering, Northwest Institute of Light Industry, 712081, Xianyang)

Abstract The solubility properties of $\text{LaCl}_3\text{-Ser-H}_2\text{O}$ system at 25 $^\circ\text{C}$ in the whole cocentration range have been investigated by semimicro phase equilibrium method. The result indicates that there are 2 complexes formed in the system; $\text{La(Ser)Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{La(Ser)}_2\text{Cl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Under the direction of phase equilibrium result, 2 solid complexes have been prepared and characterized by chemical analysis, molar conductivity, spectra, X-ray diffraction and thermogravimetric analysis.

Key words lanthanum chloride; serine; ternary system; complex; characterization

(上接第 40 页)

- 3 宫永宽,李恒欣,张小兵. 碘汞酸亚铜热分解动力学及耐热性. 西北大学学报(自然科学版),1994,24(5):68~71
- 4 Suchow L, Keck P H. Solid phases in the system $\text{Ag}_2\text{HgI}_4\text{-Cu}_2\text{HgI}_4$. J. Am. Chem. Soc., 1953,75:515~522
- 5 刘振海主编. 热分析导论. 北京:化学工业出版社,1991
- 6 成庆堂,李靖华,娄向东. 用相关差别法研究一水合草酸钙脱水过程. 物理化学学报,1993,9(5):667~678

责任编辑 时亚丽

The Kinetic Study of Thermal Decomposition of Ag_2HgI_4

Gong Yongkuan Li Hengxin Dang Gaochao Cheng Shuanhu

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

Abstract The kinetics of thermal decomposition of Ag_2HgI_4 is studied by both isothermal and nonisothermal TG methods. The mechanism of the thermal decomposition is presented and supported with some evidence. The principal factor which affects the stability of Ag_2HgI_4 is also discussed and some advice given for the further application of this kind of thermochromic materials.

Key words thermal decomposition; Ag_2HgI_4 ; kinetics