

改进的合成复体法绘制三元系等温截面图

严拯宇 姜新民 汪 海 胡育筑
(中国药科大学, 南京, 210009)

关键词: 合成复体法, 三元系等温截面图, 甘露醇, 旋光法

快速、准确地绘制三元系等温截面图, 是研究三组分体系平衡关系的重要手段, 能显示出体系的一系列特征及规律. 二固一液三元系等温截面图的绘制, 通常既要测定平衡体系中饱和溶液的组成, 又要测定平衡体系中固相的组成. 而对于三元系平衡体系饱和溶液, 用一般的方法至少需要测定其中两组分的含量才能确定饱和溶液的组成.

在合成复体法^[1]的基础上, 我们设计出一种新的方法: 即用物理 (本文采用旋光法) 或化学的方法, 只需测量出平衡体系饱和溶液中一种组分的含量, 借助于两组不同比例的复体试样达到溶解平衡时体系的某种关系, 通过计算, 以确定饱和溶液的组成以及固相组成. 这种构筑三元系等温截面图和计算相结合的方法是与合成复体法既有联系又有区别的一种新的方法. 该法未见文献报导.

1 原理及方法概述

1) 按质量分数制备试样. 试样中三组分 A、B、C 的质量分数分别用 a 、 b 、 c 表示, 在平衡体系的饱和溶液中则用 a_s 、 b_s 、 c_s 表示. 以水盐体系为例, 首先配制两组复体 I: $c/b = K_1$; II: $c/b = K_2$ (K_1 、 K_2 为常数), 每组配制若干个试样以满足作图需要. 试样的选择必须保证体系达平衡时至少存在两相 (其中一个是液相), 见图 1.

2) 试样在实验温度下建立溶解平衡.

3) 测定平衡体系饱和溶液的 b_s (同理, 也可以测定 c_s).

4) 以 b_s 为纵坐标, 试样含水量 a 为横坐标, 连接每一试样的对应点, 分别得到复体 I 与复体 II 的二条工作曲线 DEF、DGH (图 2).

5) 根据 b_s - a 图求算对应用同一 b_s 的复体为 I、II 的原试样组成.

联立方程

$$\begin{aligned} a &= a_1(a_2) && \text{(图中查得)} \\ c/b &= K_1(K_2) && \text{(已知)} \\ a+b+c &= 100\% && \text{(已知)} \end{aligned}$$

求解, 得出对应于平衡体系中饱和溶液含量为 b_s 的复体 I 与复体 II 的试样组成 (a_1, b_1, c_1) , (a_2, b_2, c_2) . 根据相平衡原理, 固相组成应在 $(a_1, b_1, c_1, a_2, b_2, c_2)$ 两点连接线的延长线上.

1996-05-22 收到初稿, 1996-08-14 收到修改稿. 联系人: 姜新民.

6) 确定每一试样平衡体系中饱和溶液的组成. 因 b_s 已被测定, 只需测定 a_s 与 c_s . 有两种测定方法:

i) 求得对于同一 b_s 的两对应试样的组成后, 在三角坐标系中连接两试样的组成点并外推, 则饱和溶液的组成点就是延长线上具有 b_s 的那一点 (见图 1).

ii) 在相图上, 由于 $(a_1, b_1, c_1, a_2, b_2, c_2, b_s)$ 已知, 由下列方程可求出 a_s, c_s .

$$a_s = \left(\frac{b_s - b_1}{b_1 - b_2} \right) (a_1 - a_2) + a_1$$

$$c_s = \left(\frac{b_s - b_1}{b_1 - b_2} \right) (c_1 - c_2) + c_1$$

7) 从图 2 中可以看出, 复体 I、II 的最大 b_s 出现在同一水平线上, 不随 a 的增加而变化. 对于复体 I 是 DE 线段, 对于复体 II 是 DG 线段. 很明显, 具有此 b_s 值的饱和溶液的组成点就是共饱和点 O.

如此确定每一试样平衡体系中饱和溶液组成点, 并将它们联接起来, 便可绘制出溶解度曲线 OI. 同理, 配制复体 III、IV, 绘制工作曲线, 按上述实验方法, 得到溶解度曲线 OJ. OI、OJ 相交于共饱和点 O. 这样就可以绘制出完整的三元系等温截面图.

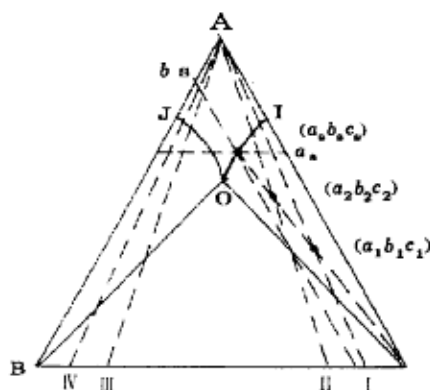


图 1 改进的合成复体法原理图

Fig.1 Principle of the improved method of compound synthesis

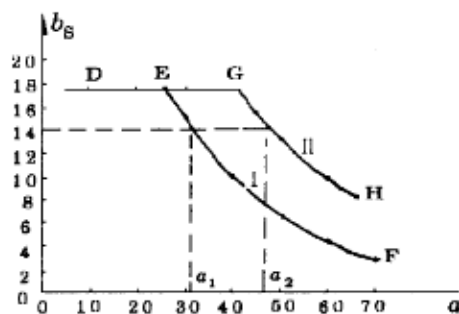


图 2 合成复体 I、II 的 $b_s \sim a$ 工作曲线

Fig.2 $b_s \sim a$ work curve of compound synthesis I, II

2 实验部分

$C_6H_{14}O_6$ -KCl- H_2O 三元系等温截面图对于在用海藻类植物制取与提纯重要的医药化工原料甘露醇^[2,3]的过程是十分重要的^[4]. 应用本文原理, 绘制了 25 °C 时该三元系等温截面图.

2.1 仪器与试剂

WZZ-1 型自动指示旋光仪 (上海物理光学仪器厂); 分析天平 (上海天平仪器厂); 501 型超级恒温水浴 (上海实验仪器厂). 甘露醇 (A.R), KCl (A.R), 配制溶液用水为二次蒸馏水.

2.2 实验步骤

按照实验原理, 用分析天平准确称量, 配制复体试样. 将各试样在实验温度下建立溶解平衡. 用旋光仪测定平衡体系饱和溶液中甘露醇的含量 b_s .

3 结果与讨论

(1) 配制复体 I: $c/b=9$ 、II: $c/b=4$, 复体通过 KCl 与平衡体系饱和溶液两相共存区. 试样组成见表 1. 将试样在实验温度下建立溶解平衡. 因三组分体系中只有 $C_6H_{14}O_6$ 具有旋光性质, 其含量与旋光度成正比, 呈线性关系, 所以可用旋光法测定饱和溶液中甘露醇的含量 b_s [5].

表 1 合成复体 I、II 的试样组成及 b_s 测定

Table 1 Sample compositions of compound synthesis I, II and determination of b_s

No	Sample compositions (g)			Measured		
	H ₂ O(a)	C ₆ H ₁₄ O ₆ (b)	KCl(c)	a%	c/b	b _s %
I ₁	10.000	4.0000	36.000	20.0	9	17.4
I ₂	10.000	3.0000	27.000	25.0	9	17.4
I ₃	10.000	2.3333	21.000	30.0	9	14.8
I ₄	10.000	1.5000	13.500	40.0	9	9.82
I ₅	10.000	1.0000	9.0000	50.0	9	6.40
I ₆	10.000	0.6667	6.0000	60.0	9	4.31
I ₇	10.000	0.4286	3.8571	70.0	9	2.51
II ₁	10.000	8.0000	32.000	20.0	4	17.4
II ₂	10.000	4.6667	18.667	30.0	4	17.4
II ₃	10.000	3.0000	12.000	40.0	4	17.4
II ₄	10.000	2.4444	9.7770	45.0	4	15.1
II ₅	10.000	2.0000	8.0000	50.0	4	12.9
II ₆	10.000	1.3333	5.3333	60.0	4	9.50
II ₇	10.000	1.0769	4.3077	65.0	4	7.80

以 b_s 为纵坐标, a 为横坐标, 得出工作曲线 (图 2).

根据前述原理, 由图 2, 求出具有同一 b_s 值的不同复体的组成 ($a_1 b_1 c_1$)、($a_2 b_2 c_2$) 及对应的平衡体系饱和溶液的组成 ($a_s b_s c_s$).

表 2 具有同一 b_s 的各点的组成

Table 2 Sample compositions that have same b_s

No	b_s	a_1	b_1	c_1	a_2	b_2	c_2	a_s	c_s
1	8.00	46.5	5.35	48.2	63.0	7.40	29.6	67.8	24.2
2	10.0	40.0	6.00	54.0	57.0	8.60	34.4	66.2	23.9
3	12.0	35.0	6.50	58.5	52.0	9.60	38.4	65.2	22.8
4	15.0	29.0	7.10	63.9	45.5	10.9	43.6	61.4	23.6
5	16.0	28.0	7.20	64.8	43.0	11.4	45.6	59.4	24.6
6	17.4	25.5	7.40	67.1	40.5	11.9	47.6	58.8	23.8

由上述数据绘图, 同一 b_s 的两点 ($a_1 b_1 c_1$)、($a_2 b_2 c_2$) 与平衡体系饱和溶液 ($a_s b_s c_s$) 在同一直线上, 并且通过原点 C. 因此可知 C 物质无水合物和化合物生成. 将各饱和溶液的点 ($a_s b_s c_s$) 连接起来, 得到溶解曲线 OI.

同理, 配制复体 III、IV. III: $b/c=4$, IV: $b/c=9$. 复体通过平衡体系饱和溶液与 $C_6H_{14}O_6$ 二相共存区. 用旋光法测定每个试样的 b_s . 再根据合成复体 III、IV 的 $b_s \sim a$ 工作曲线计算得出 ($a_3 b_3 c_3$)、($a_4 b_4 c_4$). 同一 b_s 的三个点在同一直线上, 并通过原点 B, 因此 B 物质也无水合物和化合物生成. 将各饱和溶液点相连接, 得到溶解度曲线 OJ. OJ 与 OI 两条溶解度曲线交汇于一点 O, 即共饱和点. 共饱和点的组成为 $a_s=58.5\%$ 、 $b_s=17.4\%$ 、 $c_s=24.1\%$. 由此, 得到 25 °C 时 $C_6H_{14}O_6$ -KCl-H₂O 的三元系等温截面图 (见图 3).

(2) 用本法绘制的 $C_6H_{14}O_6$ -KCl-H₂O 三元系等温截面图, 其结果与文献值 [6] 一致.

(3) 本法只需测定平衡体系饱和溶液中某一组分的含量便可用计算的方法得到其它组分的含量, 绘制出三元系等温截面图. 因此独具特色.

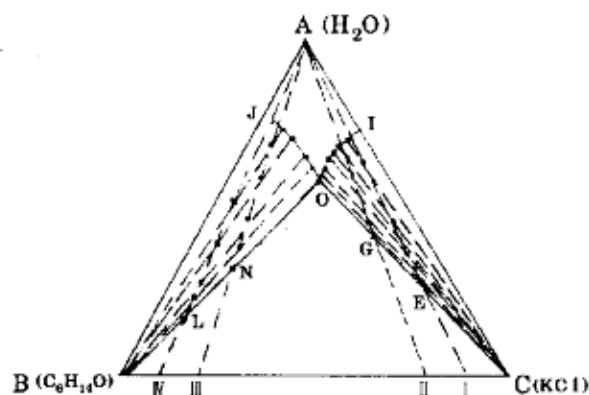


图 3 25 °C 时的 $C_6H_{14}O_6$ -KCl- H_2O 三元系等温截面图

Fig.3 Isothermal section of the ternary $C_6H_{14}O_6$ -KCl- H_2O system at 25 °C

(4) 由于甘露醇具有旋光性, 且旋光度与浓度成正比, 因此, $C_6H_{14}O_6$ -KCl- H_2O 三元系等温截面图对于三组分水盐体系等温截面图及其它类型的三元系等温截面图具有一定的指导意义. 原则上, 三组分体系的任一组分对于其它二组分来说, 有独特的物理性质或化学性质, 如旋光、电导、吸收光谱、或某种特征反应等等, 均可用本法进行三组分含量的测定, 绘制出三元系等温截面图.

(5) 推广至生成水合晶体、复盐的二固一液的水盐体系, 讨论一下本法的普适性.

1) 对于生成水合物的三元系等

温截面图

根据本文所述方法的原理, 从 $b_s \sim a$ 图可得具有同一 b_s 的两个复体试样的连线, 外推不是交于 C 点, 而是交于水合晶体 $C \cdot nA$ 的组成点 (见图 4).

2) 对于生成复盐的三元系等温截面图

该类相图可视为两个三元系等温截面图合并而成. 因此, 可利用本法原理进行生成复盐的三元系等温截面图的绘制.

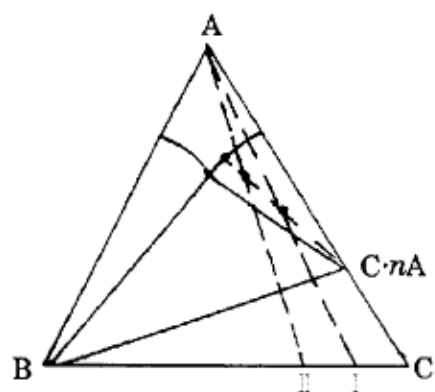


图 4 生成水合物的三元系等温截面图

Fig.4 Isothermal section of the ternary system with hydrate formation

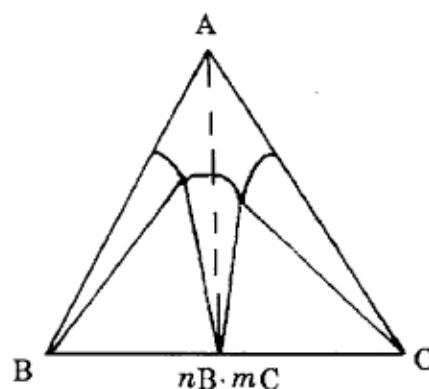


图 5 生成复盐的三元系等温截面图

Fig.5 Isothermal section of the ternary system with double salt formation

参 考 文 献

- 1 Wilson J M. Experiments in Physical Chemistry; 1962
- 2 南京药学院药剂学教研组编著. 药剂学, 第二版. 北京: 人民卫生出版社. 1985, 669-670, 720
- 3 中华人民共和国药典. 1985 年版二部, 60
- 4 章思规主编. 精细有机化学品技术手册. 北京: 科学出版社, 1992, p.1225
- 5 严拯宇, 姜新民, 汪 海. 中国药科大学学报, 1996, 27(4): 242
- 6 严拯宇, 姜新民. 中国药科大学学报, 1989, 20(3): 161

Construction of the Isothermal Section Diagram of Ternary System with an Improved Method of Compound Synthesis

Yan Zhengyu Jiang Xinmin Wang Hai Hu Yuzhu
(China Pharmaceutical University, Nanjing 210009)

Abstract Based on the method of compound synthesis, a new method of constructing the isothermal section phase diagram of ternary system is presented and the ternary $C_6H_{14}O_6$ -KCl- H_2O system is taken as an example. By determinating the optical rotation of the saturated solution in the equilibrium system, the contents of the other components can be calculated, and then the isothermal section diagram of the ternary system can be constructed. The results shows that the common saturation point is $a_s=58.5\%$, $b_s=17.4\%$, $c_s=24.1\%$. The general application of the method is discussed also in this paper.

Keywords: Method of compound synthesis, Isothermal section diagram of ternary system, Mannitolum, Optical method