



Y(HCO₂)₃-HCO₂H-H₂O 体系 35.0-60.0℃ 相图

林景臻 刘苏星 陈玉添 王家河
(福州大学化学系, 福州)

测定了Y(HCO₂)₃-HCO₂H-H₂O体系在35.0℃、45.0℃和60.0℃时的等温相图,其中存在着两种固相。前者出现在高酸度区,后者则在低酸度区。两者的溶解度都随着酸度的增加而减少,温度升高时,前者的溶解度几乎不变,而后者的溶解度则递增。Y(HCO₂)₃的相区随着温度的升高而扩大。

关键词: 甲酸钇 相图 溶解度

甲酸钇晶体是一种性能优异的非线性光学材料^[1]。迄今,国内外还没有培养出厘米级的单晶。要培养较大尺寸的单晶,有必要了解甲酸钇在溶液中的相稳定区域、溶解度及其与温度之间的关系。为此,我们测定了Y(HCO₂)₃-HCO₂H-H₂O体系在35.0℃、45.0℃和60.0℃时的等温相图。

固液平衡是在恒温水槽(控温精度±0.05℃)中的玻璃容器中进行的。在容器中先放入一定浓度的甲酸水溶液,再加入适当过量的二水甲酸钇固体(Y(HCO₂)₃·2H₂O), (使用99.99%Y₂O₃和20%分析纯甲酸水溶液合成),连续搅拌四天,达到平衡后取饱和溶液及“湿渣”进行分析^[2]。

由于Y³⁺在pH=6.9时开始析出氢氧化物沉淀^[3],在分析过程中为了避免Y³⁺的水解,预先加入一定量的甲酸水溶液溶解“湿渣”。“湿渣”的真实酸度应从酸度滴定总量中扣去先前加入甲酸的量。由于Y³⁺易水解,欲准确滴定饱和溶液和“湿渣”中的甲酸含量,指示剂的变色范围只能选择在pH=6.6-6.9之间^[4]。故选用混合指示剂(1份0.1%溴甲酚紫钠水溶液加1份0.1%溴百里酚蓝钠水溶液),用0.1190mol·l⁻¹NaOH标准溶液滴定。钇的含量是以二甲酚橙为指示剂,用0.01616mol·l⁻¹EDTA标准溶液滴定。结果见表1、2、3。

采用“湿渣法”确定固相组成;同时取平衡固相,采用X-射线粉末衍射仪(日本理学电机公司的D/max-γA型)测得衍射结果与ASTM卡片标准数据进行比较。红外光谱仪(Perkin-Elmer 983G型)以固样KBr压片法测得的谱图与文献^[5,6]比较,结果证实该体系在35.0-60.0℃时的平衡固相是Y(HCO₂)₃简称为YFA和Y(HCO₂)₃·2H₂O简称为YFO,结果见表1、2、3和图1、2。

表1 35.0℃ Y(HCO₂)₃-HCO₂H-H₂O 体系的溶解度
 Table 1 Solubility in the System Y(HCO₂)₃-HCO₂H-H₂O at 35.0℃

No.	saturated solution		wet residue		solid phase
	Y(HCO ₂) ₃ %	HCO ₂ H%	Y(HCO ₂) ₃ %	HCO ₂ H%	
1	21.67	0.17	—	—	YFD
2	19.92	3.12	56.71	1.25	
3	16.70	10.27	53.78	4.54	
4	13.20	19.48	58.33	7.49	
5	10.33	29.89	59.24	10.67	
6	7.56	41.68	45.36	21.91	
7	6.99	44.48	63.13	13.02	
	6.81	45.31	64.28	16.67	YFA+YFD
8*	6.75	45.19	56.99	18.61	
	6.91	45.03	52.03	20.32	
9	6.38	46.03	60.93	19.51	YFA
10	6.09	47.97	58.08	21.53	
11	4.14	54.04	58.63	23.92	
12	2.46	64.24	48.92	34.06	
13	2.37	65.82	62.12	25.59	
14	1.42	73.09	59.82	29.43	
15	1.12	82.33	62.34	31.24	
16	0.50	89.53	52.72	42.34	

* mean of three determinations: 6.82% Y(HCO₂)₃ and 45.18% HCO₂H

6
版
反

表2 45.0℃ $Y(HCO_2)_3-HCO_2H-H_2O$ 体系的溶解度
Table 2 Solubility in the System $Y(HCO_2)_3-HCO_2H-H_2O$ at 45.0℃

No.	saturated solution		wet residue		solid phase
	$Y(HCO_2)_3\%$	$HCO_2H\%$	$Y(HCO_2)_3\%$	$HCO_2H\%$	
1	23.88	0.17	—	—	YFD
2	20.18	5.12	58.02	2.17	
3	14.88	17.31	55.50	7.39	
4	10.82	28.93	54.62	11.53	
5*	8.78	37.01	58.22	18.99	YFA+YFD
	9.12	36.72	52.70	18.84	
	9.02	36.92	70.73	12.12	
6	7.48	41.51	56.12	19.81	YFA
7	4.28	53.48	54.47	25.57	
8	2.20	65.46	63.45	24.58	
9	1.61	75.96	58.90	31.74	
10	0.90	83.03	55.89	36.92	

* mean of three determinations: 8.97% $Y(HCO_2)_3$ and 36.88% HCO_2H

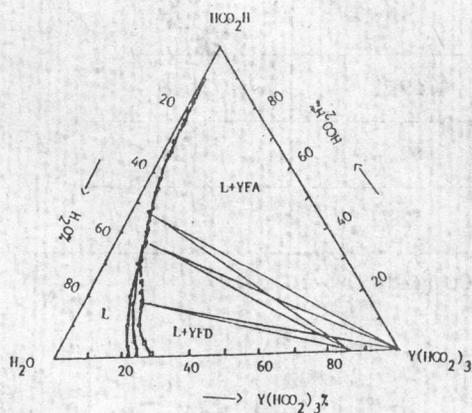


图1 35.0℃、45.0℃、60.0℃
 $Y(HCO_2)_3-HCO_2H-H_2O$
体系多温投影图

Fig.1 Projection of solubility
polytherm of the system
 $Y(HCO_2)_3-HCO_2H-H_2O$
-35.0℃ Δ -45.0℃ 60.0℃

表3 60.0℃ Y(HCO₂)₃-HCO₂H-H₂O 体系的溶解度Table 3 Solubility in the System Y(HCO₂)₃-HCO₂H-H₂O at 60.0℃

No.	saturated solution		wet residue		solid phase
	Y(HCO ₂) ₃ %	HCO ₂ H%	Y(HCO ₂) ₃ %	HCO ₂ H%	
1	28.03	0.36	-	-	YFD
2	24.02	4.31	62.62	1.79	
3	19.45	10.39	65.57	3.23	
4	17.41	16.93	69.10	4.33	
5*	17.11	17.25	58.04	7.75	YFA+YFD
	17.15	17.58	64.38	6.55	
	17.14	17.80	60.31	8.20	
6	16.19	19.63	47.64	12.23	YFA
7	15.30	21.50	58.22	10.35	
8	13.06	24.91	57.23	12.03	
9	10.88	30.58	52.61	16.43	
10	9.06	36.19	36.95	25.23	
11	5.92	46.32	66.75	16.55	
12	3.45	57.29	46.60	31.80	
13	1.56	69.69	31.82	48.07	
14	1.24	75.67	53.50	35.58	

* mean of three determinations: 17.13% Y(HCO₂)₃ and 17.54% HCO₂H

图2为Y(HCO₂)₃-HCO₂H-H₂O体系在35.0℃-60.0℃范围内多温溶解度图,由图可见,本体系在该温度范围内存在两种固相:Y(HCO₂)₃和(YHCO₂)₃·2H₂O。无水甲酸铈在高酸度区域内稳定存在,二水甲酸铈则在低酸度区域内稳定存在。两者的溶解度都随着酸度的增加而减少,前者的溶解度较小,变化幅度不大,后者溶解度较大且变化幅度亦较大。当甲酸浓度增加到某一数值后,二水甲酸铈便脱水形成无水甲酸铈;从体系的多温投影图来看,恒定酸度时,随着温度的升高,二水甲酸铈的溶解度增大,而无水甲酸铈的溶解度则几

乎不变,且体系的三相点向低酸度方向移动,无水甲酸钇的相区增大,二水甲酸钇的则缩小.由三相线外推知,当温度大于68.0℃时,整个体系只存在无水甲酸钇固相^[7].

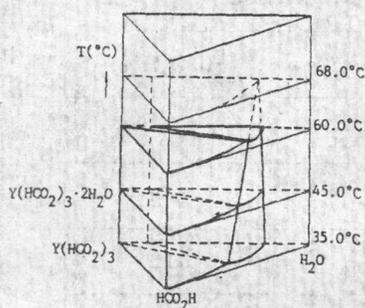


图2 $Y(HCO_2)_3-HCO_2H-H_2O$ 体系多温溶解度图

Fig.2 Solubility polytherm of the system $Y(HCO_2)_3-HCO_2H-H_2O$

参 考 文 献

- [1] Беляев, Л.М., Дорожкин, Л.М., Соболева, Л.В., Чаяпов, В.А., Щигорин, В.Д., Щкпуло, Г.П., *Кристал.*, 24, 842(1979).
- [2] Purdon, F.F., Slator, V.W., 谭世谔译, 水溶液和相图, 科学出版社, 北京(1958).
- [3] 史慧明, 李玲颖, 叶率官, 沈含熙, 稀有元素分析化学, 人民教育出版社, 北京(1964).
- [4] 武汉大学等五校编, 分析化学, 人民教育出版社, 北京(1978).
- [5] Анцыпина, А.С., Порай-Кошиц, М.А., Бутман, Л.А., Архангельский, Ч.В., *Коорд. Хим.*, 2, 565(1976).
- [6] Rao, G.R., Patil, K.C., Rao, C.N.R., *Inorg. Chim. Acta*, 4, 215(1970).
- [7] 刘苏星, 福州大学硕士学位论文, P.21(1986).

PHASE DIAGRAMS OF $Y(HCO_2)_3-HCO_2H-H_2O$ SYSTEM AT 35.0-60.0℃

Lin Jingzhen Liu Suxing Chen Yutian Wang Jiahe

(Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou)

This paper studies on isothermal phase diagrams of $Y(HCO_2)_3-HCO_2H-H_2O$ system at 35.0℃-60.0℃, there are two solid phases in the system: $Y(HCO_2)_3$ is stable at high temperature and high acid concentration; whereas $Y(HCO_2)_3 \cdot 2H_2O$ at low temperature and low acid concentration. Solubility of the both salts decrease with the increase of acid concentration. With the rise in temperature the solubility of $Y(HCO_2)_3 \cdot 2H_2O$ increases clearly, but that of $Y(HCO_2)_3$ slightly. Phase area of $Y(HCO_2)_3$ expands with the increase of temperature.

Keywords: yttric formate phase diagram solubility