

四元体系 $\text{CdCl}_2\text{-LaCl}_3\text{-(9.7\%)\text{HCl-H}_2\text{O}}$ 在 298K 的相平衡及其固相化合物的研究李莉¹ 王惠^{*,2,3} 夏树屏¹ 胡满成¹ 高世扬^{1,3}⁽¹⁾ 化学与材料科学学院, 陕西师范大学, 西安 710062)⁽²⁾ 西北大学化学系/陕西省物理无机化学重点实验室, 西安 710069)⁽³⁾ 兰州大学化学化工学院, 兰州 730000)关键词: 四元体系 相平衡 CdCl_2 LaCl_3 $8\text{CdCl}_2 \cdot \text{LaCl}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (8:1型) $4\text{CdCl}_2 \cdot \text{LaCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (4:1型)

分类号: 0642.4*2 0614.113 0614.24*1

李亚红等曾研究过四元体系 $\text{CsCl-LaCl}_3\text{-(13\%)\text{HCl-H}_2\text{O}}$ 在 298K 时的相化学关系^[1], 发现体系中有两个新物相 $3\text{CsCl} \cdot \text{LaCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CsCl} \cdot \text{LaCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 生成, 且为同成分溶解化合物。如果将该体系中的碱金属氯化物 CsCl 用过过渡金属氯化物 CdCl_2 替代, 其相化学关系将如何变化呢? 这正是本文研究目的之所在。

为了比较过渡元素/轻稀土氯化物与碱金属/轻稀土氯化物在氢氯酸介质中的相化学关系间的差异, 本文研究了四元体系 $\text{LaCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-(9.7\%)\text{HCl-H}_2\text{O}}$ 在 298K 时的相平衡关系, 发现在盐酸介质中, LaCl_3 与 CdCl_2 的相互作用和 LaCl_3 与 CsCl 的相互作用不同, 形成化合物的类型也不同。

1 实验部分

1.1 药品及试剂

$\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 、37% HCl 和 La_2O_3 均为分析纯。 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的制备见文献^[2]。 NaOH 、 EDTA 、六次甲基四胺、甲基红、二甲酚橙均为分析纯, 使用二次去离子水。

1.2 配样及平衡

按四元体系 $\text{LaCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 的斜截面(酸

度为 9%~10%)布点配样, 将样品密封于聚乙烯塑料管中, 置于 298K 的恒温槽中搅拌 7~8d 后, 调整每个样的酸度至 10%, 再恒温 298K 搅拌 7~8d 平衡后, 取液相和湿渣样分别分析其组成。

1.3 分析方法

以甲基红为指示剂, 用 NaOH 标准溶液滴定 H^+ , 终点为淡黄色; 以二甲酚橙为指示剂, 20% 的六次甲基四胺为缓冲溶液, 用 EDTA 标准溶液滴定 La^{3+} 和 Cd^{2+} 的总量; 用掩蔽剂(硫脲+碳酸钠+氢氟酸调酸度至 $\text{pH} = 5 \sim 6$)掩蔽 La^{3+} 后, 再用 EDTA 标准溶液滴定 Cd^{2+} , 终点均为亮黄色。分别计算饱和溶液和湿渣中 LaCl_3 、 CdCl_2 、 HCl 的百分含量。

1.4 固相确定方法

以 Schreinemakers 湿渣法为主^[3], 辅以化学分析和热分析法进一步确认固相组成。

1.5 实验仪器和条件

PE 公司 TG-7/4 型热分析仪, 升温速率 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, Ar 流速 $60\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。日本 D/Max-1400 X-射线粉末衍射仪: 管压 50kV, 管流 80mA, Cu 靶, 扫描速度 $40.00^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。

收稿日期: 2002-07-30。收修改稿日期: 2002-10-08。

国家自然科学基金资助项目(No. 20171032)。

* 通讯联系人。E-mail: huiwang@nwu.edu.cn

第一作者: 李莉, 女, 24 岁, 硕士研究生; 研究方向: 物理化学分析。

2 结果与讨论

2.1 四元体系 $\text{LaCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 的相图

表 1 为四元体系 $\text{LaCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-(9.7\%)}\text{HCl-H}_2\text{O}$ 在 298K 时的溶度数据及其在底面三角形 $\text{LaCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 上的投影数据。图 1 为相应的溶度图。

由图 1 可知, 此四元体系的溶度曲线由 4 段构成, 分别与化合物 $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $8\text{CdCl}_2 \cdot \text{LaCl}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (8:1 型)、 $4\text{CdCl}_2 \cdot \text{LaCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (4:1 型) 和

$\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 相对应。其中 8:1 型和 4:1 型化合物都是固液同成分溶解化合物, 可在体系中直接得到, 这两种化合物未见文献报道。对从体系中得到的 2 化合物的组成进行化学分析, 结果分别为 LaCl_3 11.85%, CdCl_2 73.8% 和 LaCl_3 20.79%, CdCl_2 61.06%, 与 8:1 型和 4:1 型的理论值 LaCl_3 12.26%, CdCl_2 73.3% 和 LaCl_3 20.53%, CdCl_2 61.39% 符合较好。说明用 Schreinmakers 湿渣法确定化合物组成的方法是可信的。

表 1 四元体系 $\text{LaCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ (298K) 的溶度及在三角底面 $\text{LaCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 上的投影数据
Table 1 Solubility of the Quaternary System $\text{LaCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ at 298K and Central Projection
Data on the Trigonal Base $\text{LaCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

No	composition of solution / (% mass)					composition of residue (% mass)					solid phase
	composition in the tetrahedra			composition on the trigonal base		composition in the tetrahedra			composition on the trigonal base		
	HCl	CdCl ₂	LaCl ₃	CdCl ₂	LaCl ₃	HCl	CdCl ₂	LaCl ₃	CdCl ₂	LaCl ₃	
HCl = 9.7% (mass)											
1	9.23	50.06	0	55.14	0	0	0	0	91.07	0	A
2	7.12	48.31	2.09	52.01	2.26	4.15	66.61	0.41	69.49	0.42	A
3	8.88	46.78	2.29	51.34	2.51	7.63	54.07	2.01	58.54	2.18	A
4	9.26	44.88	2.55	49.46	2.81	9.45	46.28	3.67	51.11	4.05	B
5	9.13	46.81	3.39	51.51	3.73	8.35	49.53	4.51	54.05	4.92	B
6	8.42	47.56	3.34	51.93	3.65	7.46	51.12	4.79	55.24	5.18	B
7	8.86	46.31	4.60	50.82	5.04	7.90	49.72	5.70	53.99	6.19	B
8	9.27	43.54	4.81	47.99	5.30	8.97	45.74	5.87	50.24	6.45	B
9	9.71	41.95	5.67	46.46	6.28	8.59	46.08	7.17	50.41	7.84	B
10	8.86	44.00	6.87	48.28	7.53	8.22	47.08	7.18	51.30	7.82	B
11	8.92	43.24	7.33	47.47	8.05	7.53	47.82	7.64	51.71	8.27	B
12	8.72	41.97	8.90	45.98	9.75	8.03	43.66	9.66	47.47	10.50	C
13	9.34	40.85	7.90	45.06	8.72	8.85	41.81	8.89	45.87	9.75	C
14	9.19	41.03	7.50	45.18	8.26	9.03	41.46	8.60	45.57	9.46	C
15	9.54	39.30	10.42	43.45	11.52	4.58	50.97	15.62	53.41	16.37	C
16	9.37	38.96	11.31	42.99	12.48	7.55	43.56	13.17	47.12	14.24	C
17	10.36	33.88	14.05	37.80	15.67	5.26	47.31	18.33	49.93	19.34	C
18	8.45	33.16	17.72	36.22	19.36	5.01	44.84	18.97	47.20	19.97	C
19	9.83	31.01	19.21	34.39	21.31	5.22	44.12	19.62	46.55	20.70	C
20	9.76	30.96	19.41	34.30	21.51	4.79	43.42	23.28	45.60	24.45	D + C
21	9.38	30.27	20.07	33.41	22.15	3.12	33.18	34.66	34.25	35.77	D + C
22	9.72	30.32	19.42	33.59	21.51	5.31	35.26	28.15	37.24	29.73	D + C
23	9.61	30.84	19.61	34.11	21.69	3.89	38.38	31.03	39.93	32.29	D + C
24	10.92	14.46	22.80	16.24	25.60	3.53	4.92	51.45	5.10	53.33	D
25	11.94	16.25	21.09	18.45	23.95	3.73	6.14	51.77	6.38	53.78	D
26	11.31	22.39	20.09	25.24	22.65	4.20	9.67	46.84	10.09	48.89	D
27	11.87	29.75	16.93	33.76	19.21	4.52	11.94	46.92	12.50	49.14	D
28	12.11	6.04	25.30	6.87	28.79	3.85	1.89	51.24	1.96	53.29	D
29	12.13	0	27.79	0	31.62	4.11	0	54.27	0	56.60	D

Double saturation point (average): E_1 : LaCl_3 3.18%, CdCl_2 50.29%; E_2 : LaCl_3 8.9%, CdCl_2 46.73%; E_3 : LaCl_3 21.23%, CdCl_2 33.92%;
A: $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; B: $8\text{CdCl}_2 \cdot \text{LaCl}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$; C: $4\text{CdCl}_2 \cdot \text{LaCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; D: $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

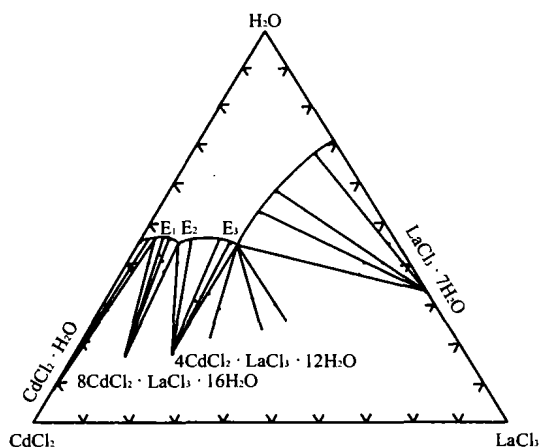


图1 四元体系 $\text{LaCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 在三角底面 $\text{LaCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 上的投影图

Fig. 1 Phase diagram of the quaternary system $\text{LaCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ projected on the trigonal base $\text{LaCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

2.2 化合物 $8\text{CdCl}_2 \cdot \text{LaCl}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 和 $4\text{CdCl}_2 \cdot \text{LaCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的表征

图2为化合物 $8\text{CdCl}_2 \cdot \text{LaCl}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 和 $4\text{CdCl}_2 \cdot \text{LaCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的X射线粉末衍射图谱。几条强衍射线面间距分别为 $d(\text{nm}) = 1.0988(100)$ 、 $0.5267(90)$ 、 $0.6682(83)$ 、 $0.3645(71)$ 和 $d(\text{nm}) = 0.9646(100)$ 、 $0.5817(94)$ 、 $1.088(59)$ 、 $0.3276(22)$ ，与原料化合物 $\text{CdCl}_2^{[4]}$ 、 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}^{[5]}$ 的X-射线粉末衍射数据 $d(\text{nm}) = 0.585(100)$ 、 $0.327(70)$ 、 $0.2648(90)$ 、 $0.2412(30)$ 、 $0.1826(55)$ 、 $0.1922(30)$ 和 $d(\text{nm}) = 0.680(100)$ 、 $0.530(20)$ 、 $0.432(25)$ 、 $0.400(31)$ 、 $0.387(31)$ 、 $0.331(25)$ 相比较均不相同，其谱图亦不是后两者简单叠加，说明确实是两种新化合物。

图3为两个化合物的TG-DTG(A和C)、DSC(B和D)图，表2为各阶段分解的峰温和失重数据。由

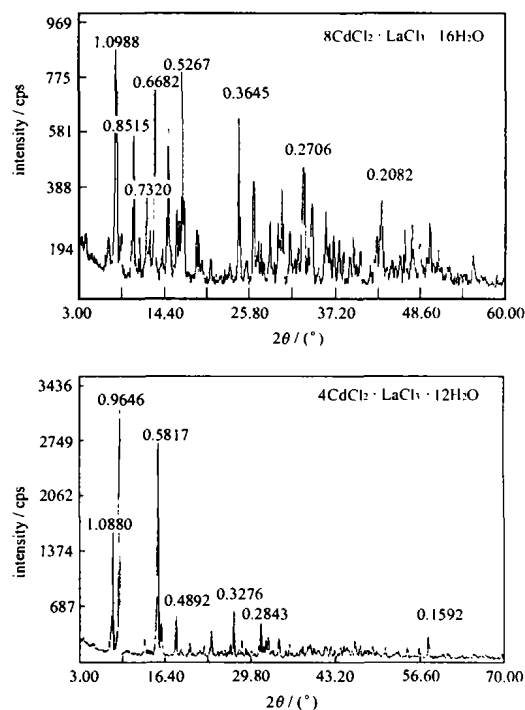


图2 化合物 $8\text{CdCl}_2 \cdot \text{LaCl}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 和 $4\text{CdCl}_2 \cdot \text{LaCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的X-射线粉末衍射图谱

Fig. 2 X-ray powder diffraction spectra of compounds

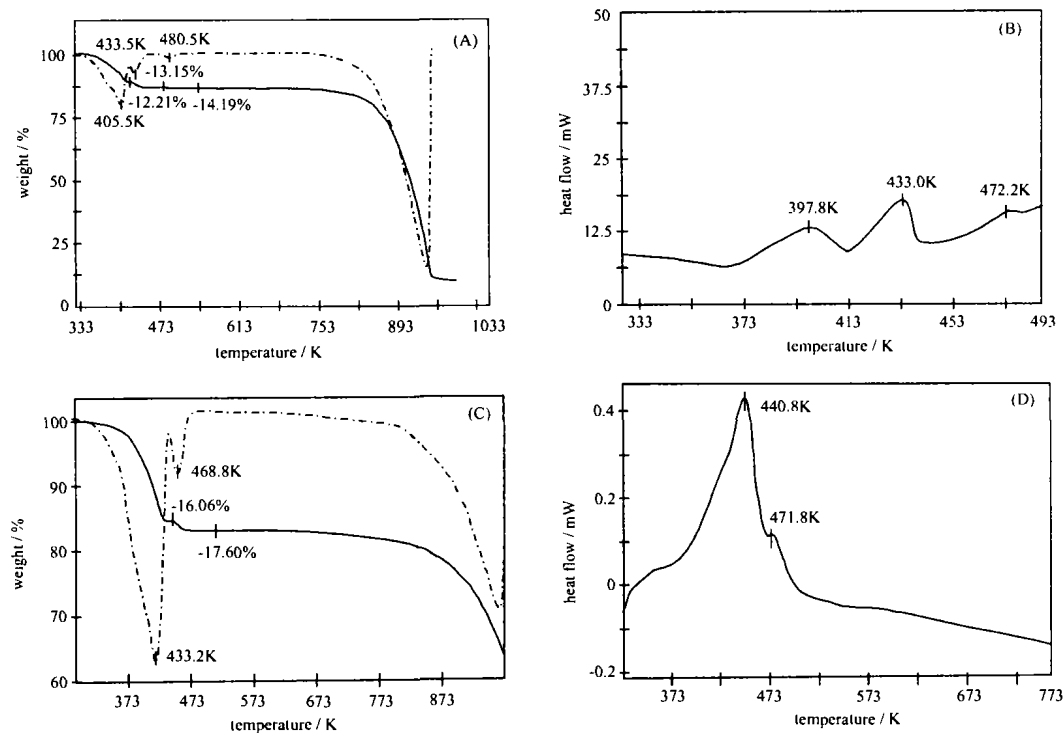
$8\text{CdCl}_2 \cdot \text{LaCl}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ and $4\text{CdCl}_2 \cdot \text{LaCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

曲线A(TG-DTG)和B(DSC)可知，化合物 $8\text{CdCl}_2 \cdot \text{LaCl}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 在 333 ~ 480.5K 范围有三次明显的失重。失重值分别为 12.21% (DTG 峰温 405.5K)、0.94% (DTG 峰温 433.5K) 和 1.04% (DTG 峰温 480.5K)，与理论失水值 12.6% (14 个结晶水)、0.9% (1 个结晶水) 和 0.9% (1 个结晶水) 吻合较好，其失重总值 (14.19%) 与理论含水总量 (14.40%) 亦相吻合。同样，由曲线 C(TG-DTG) 和 D(DSC) 可看出化合物 $4\text{CdCl}_2 \cdot \text{LaCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 在 323 ~ 468.8K 有两次明显的失水过程，失重值分别

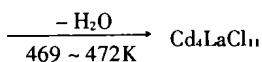
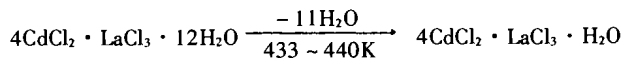
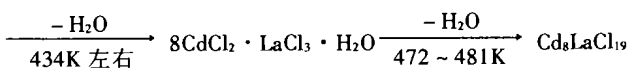
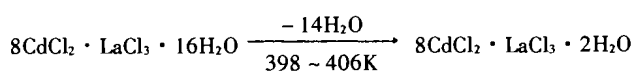
表2 化合物 $8\text{CdCl}_2 \cdot \text{LaCl}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 和 $4\text{CdCl}_2 \cdot \text{LaCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的TG-DTG数据

Table 2 TG-DTG Data of Compounds $8\text{CdCl}_2 \cdot \text{LaCl}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ and $4\text{CdCl}_2 \cdot \text{LaCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

compound	lost water number	peak temp. /K		lost of weight/%		product
		DTG	DSC	experimental	theoretical	
$8\text{CdCl}_2 \cdot \text{LaCl}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	lost 14H ₂ O	405.5	397.8	12.21	12.6	$8\text{CdCl}_2 \cdot \text{LaCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	lost 1H ₂ O	433.5	433.1	0.94	0.9	$8\text{CdCl}_2 \cdot \text{LaCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	lost 1H ₂ O	480.5	472.2	1.04	0.9	$8\text{CdCl}_2 \cdot \text{LaCl}_3$
	lost 16H ₂ O			14.19	14.4	
$4\text{CdCl}_2 \cdot \text{LaCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	lost 11H ₂ O	433.2	440.4	16.06	16.57	$4\text{CdCl}_2 \cdot \text{LaCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	lost 1H ₂ O	468.8	471.8	1.54	1.51	$4\text{CdCl}_2 \cdot \text{LaCl}_3$
	lost 12H ₂ O			17.60	18.08	

图 3 化合物 $8\text{CdCl}_2 \cdot \text{LaCl}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (A、B) 和 $4\text{CdCl}_2 \cdot \text{LaCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (C、D) 的 TG-DTG 及 DSC 图Fig. 3 TG-DTG and DSC graphs of compounds $8\text{CdCl}_2 \cdot \text{LaCl}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (A, B) and $4\text{CdCl}_2 \cdot \text{LaCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (C, D)

为 16.06% (DTG 峰温 433.2K) 和 1.54% (DTG 峰温 468.8K), 与理论失水值 16.57% (11 个结晶水) 和 1.51% (1 个结晶水) 吻合, 失重总值 (17.60%) 与化合物理论含水值 (18.08%) 亦接近。根据各峰温失重的百分含量计算, 并结合 DSC 图谱峰温, 可知两个化合物的脱水过程大致如下:



参 考 文 献

- [1] Li Y. H., Ran X. Q., CHEN P. H. *Journal of Rare earths*, **1997**, *15*(2), 113.
- [2] WANG Hong (王 红), RAN Xin-Quan (冉新权), CHEN Pei-Heng (陈佩珩) *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **1994**, *52*, 790.
- [3] CHEN Yun-Sheng (陈运生) *Analysis of Phys Chem* (物理化学分析 (上册)), Beijing: Higher Education Press, **1988**, p505.
- [4] *Powder Diffraction File., Sets 21 to 22. Inorganic Volume*, No. PDIS-22iRB. Published by the JCPDS International Centre for Diffraction Data. 1601 Park Lane, Swarthmore. Pennsylvania 19081. USA. **1989**, p156.
- [5] *Powder Diffraction File., Sets 21 to 22. Inorganic Volume*, No. PDIS-22iRB. Published by the JCPDS International Centre for Diffraction Data. 1601 Park Lane, Swarthmore. Pennsylvania 19081. USA, **1989**, p147.

A Study on the Phase Diagram of the $\text{LaCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-(9.7\%)\text{HCl-H}_2\text{O}}$ System at 298K and its Compounds Characterized

LI Li¹ WANG Hui^{*,2,3} XIA Shu Ping¹ HU Man Cheng¹ GAO Shi-Yang^{1,3}

(¹ School of Chemistry and Material Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062)

(² Shaanxi Province Key Laboratory for Physical and Inorganic Chemistry / Chemistry Department of Northwest University, Xi'an 710069)

(³ Chemistry Engineering Institute, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

The equilibrium solubility of the $\text{LaCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-(9.7\%)\text{HCl-H}_2\text{O}}$ quaternary system at 298K was determined and the phase diagram was constructed. The results show that the system is complicated with four equilibrium solid-phases $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $8\text{CdCl}_2 \cdot \text{LaCl}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (8:1 type), $4\text{CdCl}_2 \cdot \text{LaCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (4:1 type) and $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, respectively. The two new compounds $8\text{CdCl}_2 \cdot \text{LaCl}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (8:1 type) and $4\text{CdCl}_2 \cdot \text{LaCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (4:1 type) are congruently soluble in ~9.7% $\text{HCl-H}_2\text{O}$ medium and have not yet been reported in literatures. Both compounds have been prepared from the system and have been characterized by XRD, TG-DTG and DSC.

Keywords: quaternary system phase equilibrium cadmium chloride lanthanum chloride
 $8\text{CdCl}_2 \cdot \text{LaCl}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (8:1 type) $4\text{CdCl}_2 \cdot \text{LaCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (4:1 type)