

$\text{EuCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}(25\text{ }^\circ\text{C})$ 的相平衡及其固相化合物

乔占平¹ 卓立宏^{*1} 陈欣¹ 王惠²

(¹ 南阳师范学院化学系, 南阳 473061)

(² 西北大学化学系, 西安 710069)

摘要: 测定了四元体系 $\text{EuCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}(25\text{ }^\circ\text{C})$ 的相平衡溶度数据, 绘制了相应的溶度图。该四元体系是复杂体系且有 2 个新物相化合物 $9\text{CdCl}_2\cdot\text{EuCl}_3\cdot 22\text{H}_2\text{O}$ 和 $4\text{CdCl}_2\cdot\text{EuCl}_3\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 生成。2 个新物相化合物用 XRD 及 TG-DTG 和荧光光谱进行了研究。结果表明, 新物相化合物均属单斜晶系; 在 240 nm 波长光的激发下, 化合物 $9\text{CdCl}_2\cdot\text{EuCl}_3\cdot 22\text{H}_2\text{O}$ 和 $4\text{CdCl}_2\cdot\text{EuCl}_3\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 分别在 390 nm、385 nm 处有较强的荧光发射峰; $9\text{CdCl}_2\cdot\text{EuCl}_3\cdot 22\text{H}_2\text{O}$ 通过 2 步失去其结晶水, $4\text{CdCl}_2\cdot\text{EuCl}_3\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 通过 4 步失去其结晶水。

关键词: 四元体系; 相平衡; CdCl_2 ; EuCl_3 ; 荧光光谱

中图分类号: O614.33*8; O642.4*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)05-0856-05

Phase Equilibrium of the System $\text{EuCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ at 25 $^\circ\text{C}$ and Characterization of New Compounds

QIAO Zhan-Ping¹ ZHUO Li-Hong^{*1} CHEN Xin¹ WANG Hui²

(¹Chemistry Department of Nanyang Teacher's College, Nanyang, Henan 473061)

(²Chemistry Department of Northwest University, Xi'an 710069)

Abstract: The equilibrium solubilities of the quaternary system $\text{EuCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ was determined at 25 $^\circ\text{C}$ and the corresponding equilibrium diagram was constructed. The systems is complicated with two new compounds $9\text{CdCl}_2\cdot\text{EuCl}_3\cdot 22\text{H}_2\text{O}$ and $4\text{CdCl}_2\cdot\text{EuCl}_3\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ which have not yet been reported in literatures. The two new compounds have been characterized by XRD, TC-DTG and fluorescence spectrophotometer. Results show that the two compounds belong to monoclinic system, fluorescence spectrum exhibit at 390 nm ($9\text{CdCl}_2\cdot\text{EuCl}_3\cdot 22\text{H}_2\text{O}$) and 385 nm ($4\text{CdCl}_2\cdot\text{EuCl}_3\cdot 14\text{H}_2\text{O}$) excited at 240 nm, and $9\text{CdCl}_2\cdot\text{EuCl}_3\cdot 22\text{H}_2\text{O}$ loses its crystal water by two steps at 50 $^\circ\text{C}$ to 241 $^\circ\text{C}$, $4\text{CdCl}_2\cdot\text{EuCl}_3\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ loses its crystal water by four at 42 $^\circ\text{C}$ to 332 $^\circ\text{C}$.

Key words: quaternary system; phase equilibrium; cadmium chloride; europium chloride; fluorescence spectroscopy

文献^[1~3]研究了稀土卤化物与稀碱金属卤化物在盐酸介质中的相平衡关系, 且发现新化合物 $\text{Cs}_5\text{EuCl}_8\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cs}_2\text{EuCl}_5\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $3\text{CsCl}\cdot\text{CeCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CsCl}\cdot\text{CeCl}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 具有上转换发光性能。为比较过渡元素/稀土氯化物与稀碱金属/稀土氯化物盐水体系中相关系间的差异, 丰富盐水相化学, 并为合成具有特殊组成比和光谱学性能的新化合物寻找可能的途

径, 文献^[4~7]分别研究了 25 $^\circ\text{C}$ 时 $\text{DyCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 和 $\text{DyCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 的相平衡、 $\text{YCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 和 $\text{YCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 的相平衡、 $\text{NdCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 的相平衡、 $\text{CeCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 和 $\text{CeCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 的相平衡, 均发现了新的化合物。本文在前述研究的基础上研究了四元体系 $\text{EuCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl}(\sim 8.38\%)\text{-H}_2\text{O}$ 在 25 $^\circ\text{C}$ 时的相平衡关系, 发现了 2 个新物相化

收稿日期: 2005-11-14。收修稿日期: 2006-03-07。

河南省自然科学基金资助项目(No.0311021900)。

*通讯联系人。E-mail: zhuolh@eyou.com; Tel: 0377-63525056

第一作者: 乔占平, 男, 42 岁, 副教授; 研究方向: 物理化学分析及无机材料。

合物, 本文的研究提供了合成这 2 个新化合物的关系。

1 实验部分

1.1 试 剂

Eu_2O_3 (99.9%), $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 按文献^[1]方法制备、 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 、EDTA、 AgNO_3 、六次甲基四胺、二氯荧光黄、甲基红、二甲酚橙、邻二氮菲均为分析纯试剂。使用二次蒸馏水。

1.2 实验仪器和条件

SDTQ600 型热重分析仪, 升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, N_2 流速 $100\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。D/Max-1400X 射线粉末衍射仪: 管压 35 kV, 管流 40 mA, Cu 靶, 扫描速度 $16^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。F-4500 荧光分光光度计, 扫描速度 $12\ 000\text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

分析方法、相平衡研究及固相的确定方法按文献^[5-8]所述。

2 结果与讨论

2.1 四元体系 $\text{EuCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 的溶度图

表 1 为四元体系 $\text{EuCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 在 25 °C 时的溶度数据及其在底面三角形 $\text{EuCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 上的投影数据。图 1 为相应的溶度图。

由图 1 知, 该体系的溶度曲线由 4 段构成, 分别与化合物 $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $9\text{CdCl}_2 \cdot \text{EuCl}_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ (9:1 型)、 $4\text{CdCl}_2 \cdot \text{EuCl}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (4:1 型) 和 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 相对应。其中 9:1 型化合物是固液异成分溶解的化合物, 不能简单地按化学计量式的试剂配制, 需将物料的组成点配至 9:1 型化合物的结晶相区内, 方能获得其纯净晶体; 而 4:1 型化合物是固液同成分溶解的化

表 1 四元体系 $\text{EuCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ (25 °C) 的溶度及其在底面三角形 $\text{EuCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 上的投影数据
Table 1 Solubility of the quaternary system $\text{EuCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ at 25 °C and central projection data on the trigonal base $\text{EuCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

No.	Composition of solution / %					Composition of residue / %					Solid phase
	Composition in tetrahedral			Composition on trigonal base		Composition in tetrahedral			Composition on trigonal base		
	HCl	CdCl ₂	EuCl ₃	CdCl ₂	EuCl ₃	HCl	CdCl ₂	EuCl ₃	CdCl ₂	EuCl ₃	
<i>w</i> _{HCl} =8.38%											
1	8.71	47.62	0	52.16	0	—	—	—	—	—	A
2	8.72	47.33	1.66	51.85	1.82	4.02	70.88	0.74	73.85	0.77	A
3	8.53	47.52	2.67	51.95	2.92	3.73	72.12	1.14	74.91	1.18	A
4	8.14	47.14	3.49	51.32	3.80	3.74	71.13	1.65	73.89	1.71	A
<i>E</i> ₁	8.21	47.32	3.52	51.55	3.83	5.37	60.34	5.15	63.76	5.44	A+B
6	7.87	45.66	5.60	49.56	6.08	6.23	53.09	7.20	56.62	7.68	B
7	8.08	44.69	6.27	48.62	6.82	6.67	52.43	7.47	56.18	8.00	B
8	7.48	43.81	6.87	47.35	7.42	6.10	53.81	8.31	57.31	8.85	B
<i>E</i> ₂	8.59	43.74	6.82	47.85	7.46	4.82	53.58	11.43	56.29	12.01	B + C
<i>E</i> ₂	8.80	43.31	6.73	47.49	7.38	3.91	53.14	14.10	55.30	14.67	B + C
11	8.48	41.66	8.32	45.52	9.09	4.23	50.22	14.38	52.44	15.01	C
12	8.27	39.42	10.76	42.97	11.73	2.84	51.20	17.01	52.70	17.51	C
13	8.11	37.90	12.66	41.24	13.78	2.72	51.83	17.72	53.28	18.21	C
14	7.55	36.21	16.05	39.17	17.36	3.32	49.19	18.23	50.88	18.86	C
<i>E</i> ₃	7.85	32.21	20.40	34.95	22.14	4.97	30.57	31.41	32.17	33.05	C+D
<i>E</i> ₃	7.61	32.28	20.84	34.94	22.56	4.47	25.42	37.94	26.61	39.71	C+D
<i>E</i> ₃	8.34	32.36	19.52	35.30	21.30	2.85	16.45	49.12	16.93	50.56	C + D
18	8.37	26.70	21.78	29.14	23.77	2.10	6.78	57.93	6.92	59.17	D
19	9.07	16.85	24.48	18.53	26.92	2.13	3.72	59.62	3.80	60.92	D
20	9.36	9.03	27.40	9.96	30.23	2.02	2.05	61.13	2.09	62.39	D
21	9.74	0	30.73	0	34.05	—	—	—	—	—	D

Eutonic point(average): E_1 : CdCl_2 , 47.32%, EuCl_3 3.52%; E_2 : CdCl_2 43.52%, EuCl_3 6.78%; E_3 : CdCl_2 32.28%, EuCl_3 20.25%

A: $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; B: $9\text{CdCl}_2 \cdot \text{EuCl}_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$; C: $4\text{CdCl}_2 \cdot \text{EuCl}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$; D: $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

合物。本文所报道的四元体系 HCl 的平均浓度为 8.38%, 据我们先前的研究结果^[4-6]知, HCl 含量变化, 相关系随之变化。若 HCl 含量增加, 则 2 个新化合物的相区减小; 反之, 2 个新化合物的相区增大, 且随 HCl 含量的减小, 9:1 型化合物将转变为介稳态, 4:1 型化合物将由固液同成分溶解转变为固液异成分溶解。

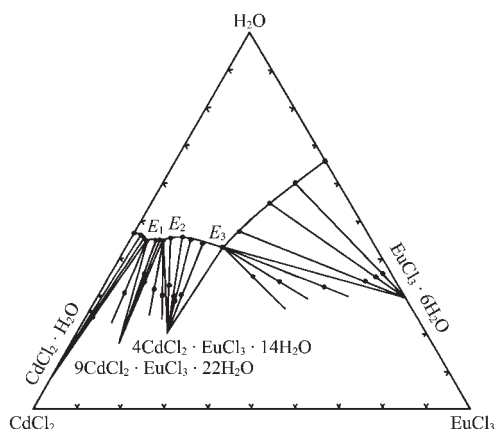


图 1 四元体系 $\text{EuCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 在三角形底面 $\text{EuCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 上的投影数据

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

在相平衡结果指导下, 制备了 9:1 型和 4:1 型的化合物, 对其组成进行化学分析, 结果分别为 CdCl_2 71.91%、 EuCl_3 11.11% 和 CdCl_2 58.85%、 EuCl_3 20.63% 与 9:1 和 4:1 型的理论值 CdCl_2 71.60%、 EuCl_3 11.21% 和 CdCl_2 58.96%、 EuCl_3 20.77% 吻合较好。

2.2 化合物 $9\text{CdCl}_2\cdot\text{EuCl}_3\cdot 22\text{H}_2\text{O}$ 和 $4\text{CdCl}_2\cdot\text{EuCl}_3\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 的表征

2.2.1 XRD 分析

图 2 为化合物 $9\text{CdCl}_2\cdot\text{EuCl}_3\cdot 22\text{H}_2\text{O}$ 和 $4\text{CdCl}_2\cdot\text{EuCl}_3\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 的 XRD 图。2 个化合物几条强衍射线的的面间距分别为 $d(\text{nm})=1.085\ 3(46)$ 、 $0.992\ 8(29)$ 、 $0.838\ 6(99)$ 、 $0.660\ 2(31)$ 、 $0.521\ 1(35)$ 和 $d(\text{nm})=0.880\ 3(38)$ 、 $0.704\ 1(100)$ 、 $0.522\ 3(60)$ 、 $0.294\ 3(88)$ 、 $0.278\ 7(28)$, 与原料化合物 XRD 强衍射峰的面间距相比均不同, 其谱图也不是原料化合物标准谱图的简单叠加, 未检索到这 2 个化合物和这 2 个化合物的 XRD 标准图谱和数据, 说明是 2 个新化合物。

对 X-射线多晶粉末衍射数据采用 Werneri 面指数尝试法计算机程序^[9]进行指标化, 结果表明: 所有

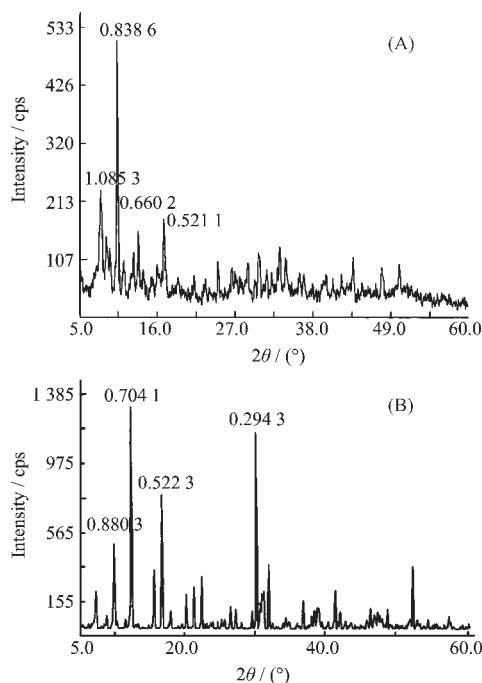


图 2 化合物 $9\text{CdCl}_2\cdot\text{EuCl}_3\cdot 22\text{H}_2\text{O}$ (A) 和 $4\text{CdCl}_2\cdot\text{EuCl}_3\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (B) 的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of compounds $9\text{CdCl}_2\cdot\text{EuCl}_3\cdot 22\text{H}_2\text{O}$ (A) and $4\text{CdCl}_2\cdot\text{EuCl}_3\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (B)

的衍射峰均能用一套晶胞参数指标化, 实验测得的 d_{exp} 与计算的 d_{cal} 值非常接近, 个别计算值与实验值的最大相对误差小于 0.35%(9:1 型)、0.28%(4:1 型); 总的相对误差分别为 2.75×10^{-5} (9:1 型)、 5.33×10^{-5} (4:1 型)。指标化结果确定 2 个化合物均为单斜晶系, 其晶胞参数为:

$9\text{CdCl}_2\cdot\text{EuCl}_3\cdot 22\text{H}_2\text{O}$: $a=1.422\ 9\ \text{nm}$, $b=2.511\ 1\ \text{nm}$, $c=2.168\ 7\ \text{nm}$, $\beta=86.67^\circ$;

$4\text{CdCl}_2\cdot\text{EuCl}_3\cdot 14\text{H}_2\text{O}$: $a=1.190\ 9\ \text{nm}$, $b=1.410\ 2\ \text{nm}$, $c=2.246\ 1\ \text{nm}$, $\beta=91.66^\circ$ 。

2.2.2 TG-DTG 分析

图 3 为 2 个化合物的 TG-DTG 图。由图 3A 可知, 化合物 $9\text{CdCl}_2\cdot\text{EuCl}_3\cdot 22\text{H}_2\text{O}$ 在 50~241 $^\circ\text{C}$ 有 2 次明显的失重。失重值分别为 16.32%(DTG 峰温 102.8 $^\circ\text{C}$) 和 0.69%(DTG 峰温 218.3 $^\circ\text{C}$), 与理论失水值 16.40%(21 个结晶水) 和 0.78%(1 个结晶水) 吻合较好, 失重总值(17.01%)与理论含水总量(17.18%)相吻合。同样, 由图 3B 可看出化合物 $4\text{CdCl}_2\cdot\text{EuCl}_3\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 在 41~332 $^\circ\text{C}$ 有 4 次明显的失重。失重值分别为 4.45%(DTG 峰温 56.5 $^\circ\text{C}$)、13.22%(DTG 峰温 138.2 $^\circ\text{C}$)、1.60%(DTG 峰温 227.4 $^\circ\text{C}$) 和 1.36%(DTG 峰温 315.6 $^\circ\text{C}$), 与理论失水值 4.34%(3 个结晶水)、

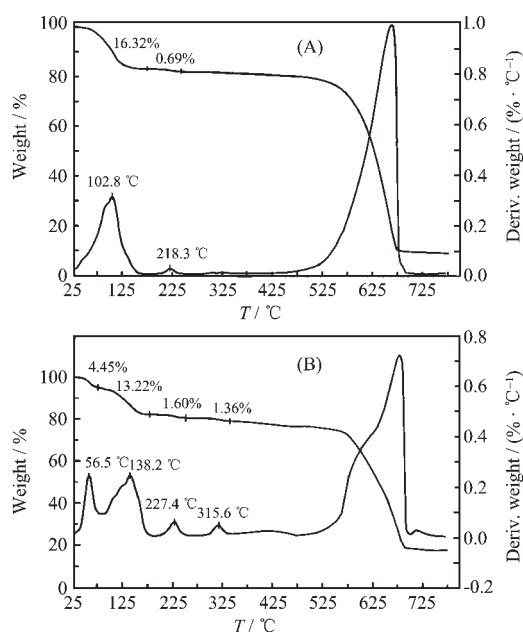
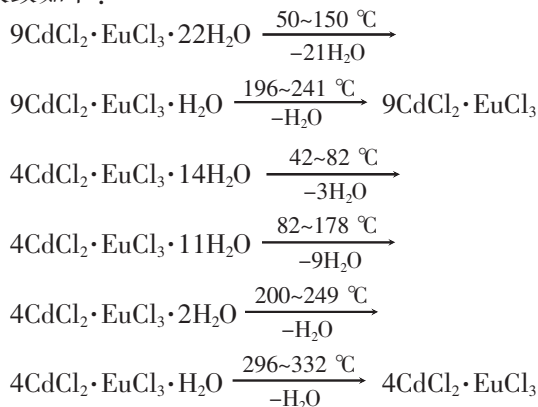


图3 化合物 $9\text{CdCl}_2 \cdot \text{EuCl}_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ (A) 和 $4\text{CdCl}_2 \cdot \text{EuCl}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (B) 的 TG-DTG 图

Fig.3 TG-DTG curves of compounds $9\text{CdCl}_2 \cdot \text{EuCl}_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ (A) and $4\text{CdCl}_2 \cdot \text{EuCl}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (B)

13.03%(9个结晶水)、1.45%(1个结晶水) 和 1.45%(1个结晶水)相吻合,失重总值(20.63%)与理论含水总量(20.26%)一致。

根据以上分析结果,可知2个化合物的脱水过程大致如下:



2.2.3 荧光分析

图4为室温下化合物 $9\text{CdCl}_2 \cdot \text{EuCl}_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ 和 $4\text{CdCl}_2 \cdot \text{EuCl}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 的荧光光谱三维图谱的平面示意图。纵坐标是激发光谱,横坐标是发射光谱,垂直于纸面的坐标是光谱的吸收强度,强度大小用等高线的形式在图中表示(图中像树年轮样的圆圈线),圈心吸收强度最大,向外吸收强度依次降低。图5(A、B)分别是图4(A、B)的二维截面图。

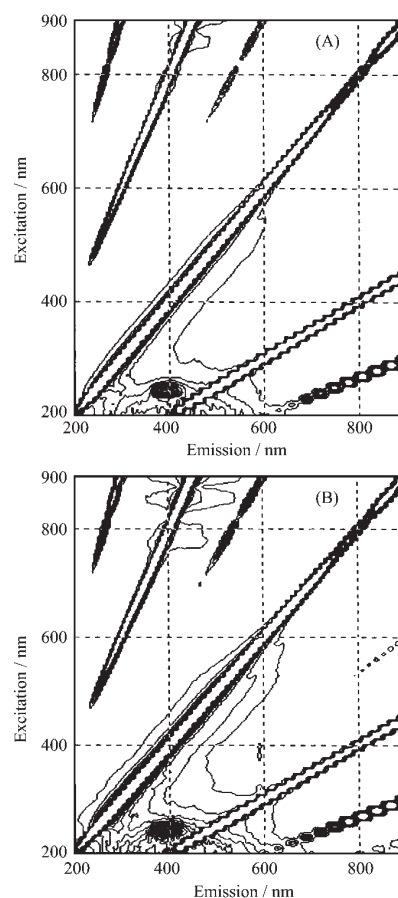


图4 化合物 $9\text{CdCl}_2 \cdot \text{EuCl}_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ (A) 和 $4\text{CdCl}_2 \cdot \text{EuCl}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (B) 的三维荧光扫描图谱

Fig.4 Excitation and emission 3D spectra of $9\text{CdCl}_2 \cdot \text{EuCl}_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ (A) and $4\text{CdCl}_2 \cdot \text{EuCl}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (B)

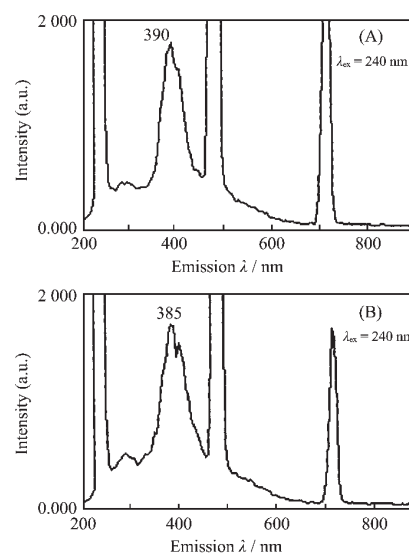


图5 化合物 $9\text{CdCl}_2 \cdot \text{EuCl}_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ (A) 和 $4\text{CdCl}_2 \cdot \text{EuCl}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (B) 的荧光光谱

Fig.5 Fluorescence spectra of compounds $9\text{CdCl}_2 \cdot \text{EuCl}_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ (A) and $4\text{CdCl}_2 \cdot \text{EuCl}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (B)

对化合物 $9\text{CdCl}_2 \cdot \text{EuCl}_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, 由图 4(A)可看出在 240 nm 波长光的激发下, 荧光发射光的强度最强, 图 5(A)为相应的荧光谱图, 波峰为 390 nm(图中其它峰为仪器系统峰), 相对强度为 1 773。对化合物 $4\text{CdCl}_2 \cdot \text{EuCl}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, 同样由图 4(B)可看出在 240 nm 波长光的激发下, 荧光发射光的强度最强, 图 5(B)为相应的荧光谱图, 波峰为 385 nm, 相对强度为 1 700。比较图 4(A)与图 4(B)可看出 2 个图谱极其相似, 说明 2 个化合物具有相同的激发光谱, 最强发射峰波长只相差 5 nm, 荧光强度接近。而化合物 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 以 240 nm 光激发, 分别在 395 nm 和 400 nm 处有最强的荧光发射峰(其三维和二维截面荧光谱图略), 相对强度分别为 1 408 和 805。对比原料化合物与 2 个新化合物的荧光强度, 可知 2 个原料化合物形成复盐后, 荧光强度增强。

参考文献:

- [1] WANG Hui, DUAN Jin-Xia, RAN Xin-Quan, et al. *J. Chem. Thermodynamics*, **2002**, *34*:1495~1506
- [2] WANG Hui, DUAN Jin-Xia, RAN Xin-Quan, et al. *Chinese Journal of Chemistry*, **2002**, *20*(9):904~908
- [3] WANG Hui, DUAN Jin-Xia, RAN Xin-Quan, et al. *Chinese Journal of Chemistry*, **2004**, *22*(10):1128~1132
- [4] QIAO Zhan-Ping(乔占平), ZHUO Li-Hong(卓立宏), GUO Ying-Chen(郭应臣), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**, *21*(11):1667~1671
- [5] QIAO Zhan-Ping(乔占平), ZHUO Li-Hong(卓立宏), WANG Hui(王惠). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**, *20*(8):929~934
- [6] ZHUO Li-Hong(卓立宏), QAO Zhan-Ping(乔占平), GUO Ying-Chen(郭应臣), et al. *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phys.-Chim. Sin.)*, **2005**, *21*(2):128~133
- [7] ZHUO Li-Hong(卓立宏), QAO Zhan-Ping(乔占平), GUO Ying-Chen(郭应臣), et al. *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phys.-Chim. Sin.)*, **2005**, *21*(11):1249~1253
- [8] CHEN Yun-Seng(陈运生). *Analysis of Physical Chemistry* (物理化学分析). Beijing: Higher Education Press, **1988**. 505~508
- [9] WERNER P E, ERIKSSON L, WESTDHL M. *J. Appl. Cryst.*, **1985**, *18*(5):367~370