

CsCl-TmCl₃-HCl-H₂O(25 °C)的相平衡及其固相化合物

乔占平^{*,1} 卓立宏¹ 张书申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)

关键词: 四元体系; 相平衡; 氯化铯; 氯化铥; 溶解焓

中图分类号: O642.4²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)08-1545-05

CsCl-TmCl₃-HCl-H₂O System at 25 °C: Phase Equilibrium and New Solid Phase Compound

QIAO Zhan-Ping^{*,1} ZHUO Li-Hong¹ ZHANG Shu-Shen¹ 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 CsCl-TmCl₃-HCl-H₂O was determined at 25 °C and the corresponding equilibrium diagram was constructed. The diagram is a complicated system with limited solid solutions and formation of a new compound 3CsCl·2TmCl₃·14H₂O. The new compound has been characterized by XRD, TC-DTG and fluorescence spectrometry. Results show that upconversion spectrum exhibits at 335 nm when exciting at 860 nm, and fluorescence spectrum exhibits at 295 nm and 385 nm when exciting at 240 nm. The compound loses its crystal water by four steps at 50 to 250 °C. Using a heat conduction calorimeter, the standard molar enthalpy of dissolution of 3CsCl·2TmCl₃·14H₂O was determined to be $(-11.601 \pm 0.050) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ at 298.15 K.

Key words: quaternary system; phase equilibrium; cesium chloride; thulium chloride; enthalpy of dissolution

0 引 言

Meyer^[1]通过 4 个无机合成反应获得了 MRE₂Cl₇、M₂RECl₅、M₃RE₂Cl₉、M₃RECl₆(M=K、Cs; RE=Pr、Dy、Lu) 等类型的某些碱金属和稀土氯化物的三元化合物,并给出了在浓盐酸溶液中碱金属和稀土氯化物形成化合物的一般通式。由于这几类化合物有的是高中子吸收剂、磁性分子或新型光电材料^[2,3],因而受到关注。文献^[4-9]研究了 CsCl 与轻稀土氯化物

在盐酸介质中的相平衡关系,均发现了新的化合物,有的化合物具有上转换发光性能,且发现 Meyer 所提出的通式难以适用于全部稀土元素,并提出了与不同机理相适应的新的反应式。

本文首次研究了四元体系 CsCl-TmCl₃-HCl-H₂O 在 25 °C 时的相平衡关系,目的在于对 Meyer 反应提供热力学基础,对其反应给予合理的解释;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。另外该研究对丰富盐水相化学和化学热力

收稿日期:2006-02-20。收修改稿日期:2006-06-08。

河南省自然科学基金资助项目(No.0511044900)。

*通讯联系人。E-mail:nyqiaozp@eyou.com

第一作者:乔占平,男,43 岁,副教授;研究方向:物理化学分析及无机材料。

学也具有重要的意义。

1 实验部分

1.1 试剂

Tm₂O₃(99.99%), TmCl₃·6H₂O 按文献^[4]的方法制备。CsCl、EDTA、AgNO₃、六次甲基四胺、NaOH 均为分析纯试剂, 盐酸为优级纯。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 °C·min⁻¹, N₂ 流速 100 mL·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°·

min⁻¹; RD496-III 微量量热计(中国工程物理研究院电子工程研究所); F-4500 荧光分光光度计, 扫描速度 12 000 nm·min⁻¹。

分析方法、相平衡研究方法及固相的确定方法参照文献^[9,10]。

2 结果与讨论

2.1 四元体系 CsCl-TmCl₃-HCl-H₂O 的溶度图

表 1 为四元体系 CsCl-TmCl₃-HCl-H₂O 在 25 °C 时的溶度数据及其在底面三角形 CsCl-TmCl₃-H₂O 上的投影数据。图 1 为相应的溶度图。

表 1 四元体系 CsCl-TmCl₃-HCl-H₂O(25°C) 的溶度及在三角底面 CsCl-TmCl₃-H₂O 上的投影数据

Table 1 Solubility of the quaternary system CsCl-TmCl₃-HCl-H₂O at 25 °C and central projection data on the trigonal base CsCl-TmCl₃-H₂O

No.	Composition of solution / (<i>w</i> , %)					Composition of residue / (<i>w</i> , %)					Solid phase
	Composition in tetrahedral			Composition on trigonal base		Composition in tetrahedral			Composition on trigonal base		
	HCl	CsCl	TmCl ₃	CsCl	TmCl ₃	HCl	CsCl	TmCl ₃	CsCl	TmCl ₃	
<i>w</i> _{HCl} =11.18%											
1	12.75	47.28	0	54.19	0	—	—	—	—	—	A
2	11.29	46.08	4.01	51.94	4.52	1.76	92.27	0.73	93.92	0.74	A
3	10.77	45.29	6.64	50.76	7.44	1.60	91.93	1.08	93.42	1.10	A
4(<i>E</i> ₁)	10.28	44.52	8.98	49.62	10.01	2.07	79.78	10.62	81.47	10.84	A + S ₁
5	10.91	43.27	8.69	48.57	9.75	4.66	58.64	20.28	61.51	21.27	S
6	10.86	39.80	11.40	44.65	12.79	3.02	58.68	26.32	60.51	27.14	S
7	11.15	37.01	12.88	41.65	14.50	3.68	54.61	27.59	56.70	28.64	S
8(<i>E</i> ₂)	11.65	34.91	13.40	39.51	15.17	2.91	47.64	28.92	49.07	29.79	S ₂ + B
9(<i>E</i> ₂)	11.88	35.28	12.75	40.04	14.47	4.80	42.03	28.39	44.15	31.05	S ₂ + B
10	12.12	33.32	13.68	37.91	15.57	5.53	36.52	29.33	38.66	31.05	B
11	12.49	28.97	15.53	33.10	17.75	4.80	35.46	31.57	37.25	33.16	B
12	11.28	26.68	18.74	30.07	21.12	4.00	35.07	33.71	36.53	35.11	B
13	10.47	23.74	21.81	26.52	24.36	3.61	33.60	34.56	34.86	35.85	B
14(<i>E</i> ₃)	10.28	17.96	26.12	20.02	29.11	2.20	24.42	46.11	24.97	47.15	B + C
15(<i>E</i> ₃)	10.62	17.84	25.56	19.96	28.60	1.91	15.12	54.15	15.41	55.20	B + C
16	11.04	13.53	26.69	15.21	30.00	2.32	2.53	62.42	2.59	63.90	C
17	10.96	9.88	28.39	11.10	31.88	1.83	1.42	64.89	1.45	66.10	C
18	10.67	5.14	30.90	5.75	34.59	2.12	1.00	63.39	1.02	64.76	C
19	10.94	2.82	31.56	3.17	35.44	1.99	0.24	64.66	0.24	65.97	C
20	11.28	0	32.13	0	36.21	—	—	—	—	—	C

Eutonic point (average): *E*₁: CsCl 49.62%, TmCl₃ 10.01%; *E*₂: CsCl 39.77%, TmCl₃ 14.82%; *E*₃: CsCl 19.99%, TmCl₃ 28.86%.

A: CsCl; S: solid solution (CsCl + 3CsCl·2TmCl₃·14H₂O); B: 3CsCl·2TmCl₃·14H₂O; C: TmCl₃·6H₂O.

由图 1 知, 该体系的溶度曲线由 4 段构成, 分别与 CsCl、CsCl+3CsCl·2TmCl₃·14H₂O(固溶体)、3CsCl·2TmCl₃·14H₂O(3:2 型)和 TmCl₃·6H₂O 相对应, 其中新物相化合物 3CsCl·2TmCl₃·14H₂O 是固液同成分溶解的化合物, 在体系中可直接得到。该体系是一个

生成为有限固溶体的复杂体系, 也是氯化铯和稀土氯化物在盐酸介质相平衡系列研究中首次发现具有固溶体生成的一个复杂体系。这个体系与以往体系不同的是: *E*₁ 是同时为 CsCl 和极限固溶体 S₁ 所饱和的双饱点, 而 *E*₂ 是同时为 3CsCl·2TmCl₃·14H₂O 和

极限固溶体 S₂ 所饱和的双饱点。

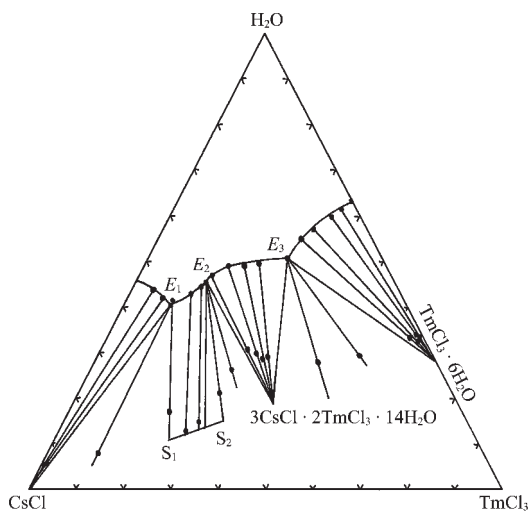


图 1 四元体系 CsCl-TmCl₃-HCl-H₂O 在三角底面 CsCl-TmCl₃-H₂O 上的投影图

Fig.1 Solubility diagram of the quaternary system CsCl-TmCl₃-HCl-H₂O projected on the trigonal base CsCl-TmCl₃-H₂O

在相平衡结果指导下,制备了化合物 3CsCl·2TmCl₃·14H₂O,对其组成进行化学分析,结果为 CsCl 39.06%,TmCl₃ 41.65%与该化合物理论值 CsCl 38.62%,TmCl 342.10%吻合较好。

2.2 化合物 3CsCl·TmCl₃·14H₂O 的表征

2.2.1 XRD 分析

图 2 为化合物 3CsCl·TmCl₃·14H₂O 的 XRD 图。化合物几条强衍射线的的面间距分别为 $d=0.486\ 5$ (100)、 $0.346\ 4$ (43)、 $0.279\ 3$ (35)、 $0.243\ 5$ (48) nm,与化合物 CsCl 和 TmCl₃ 的 XRD 的面间距相比均不同,

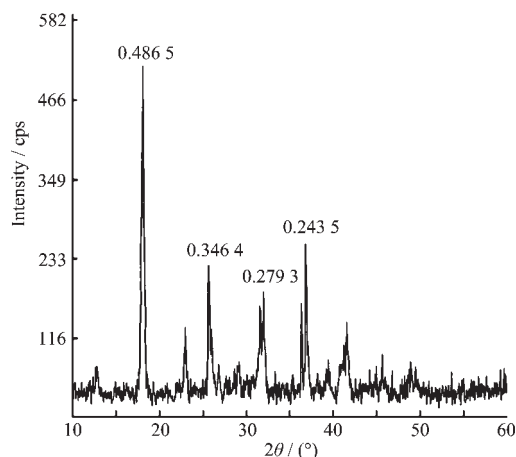


图 2 化合物 3CsCl·2TmCl₃·14H₂O 的 X-射线粉末衍射图

Fig.2 X-ray powder diffraction pattern of compound 3CsCl·2TmCl₃·14H₂O

其谱图也不是后两者标准谱图的简单叠加,说明是新物相化合物。

2.2.2 TG-DTG 分析

图 3 为化合物的 TG-DTG 图。由图 3 可知,化合物 3CdCl·2TmCl₃·14H₂O 在 50~250 °C 有 4 次明显的失重。失重值分别为 9.69%(DTG 峰温 79.5 °C)、2.76%(DTG 峰温 114.1 °C)、2.90%(DTG 峰温 136.0 °C)3.77%和 (DTG 峰温 206.4 °C)。与理论失水值 9.64%(7 个结晶水)、2.75%(2 个结晶水)、2.75%(2 个结晶水)和 4.13%(3 个结晶水)吻合较好,失重总值 (19.12%)与理论含水总量(19.28%)相吻合。

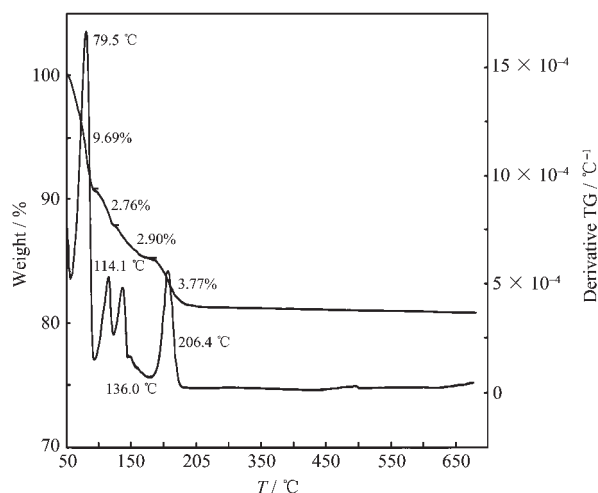
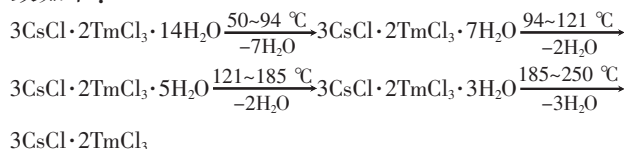


图 3 化合物 3CsCl·2TmCl₃·14H₂O 的 TG-DTG 图

Fig.3 TG-DTG curves of compound 3CsCl·2TmCl₃·14H₂O

根据以上分析结果,可知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 3CsCl·2TmCl₃·14H₂O 的荧光光谱三维图谱的截面图。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(如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 的荧光光谱和上转换发光光谱的二维截面图。

由图 4 可看出化合物 3CsCl·2TmCl₃·14H₂O 在 335 nm 光的监测下,在 240 nm、780 nm、860 nm、

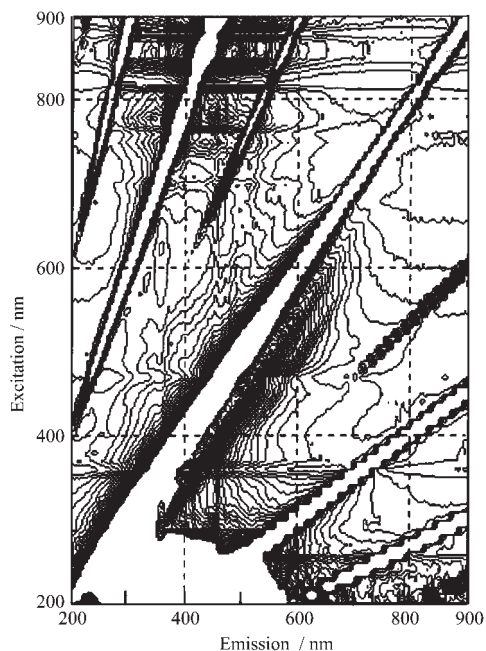


图4 化合物 $3\text{CsCl} \cdot 2\text{TmCl}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 的三维荧光扫描图谱

Fig.4 Excitation and emission 3D spectra of $3\text{CsCl} \cdot 2\text{TmCl}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$

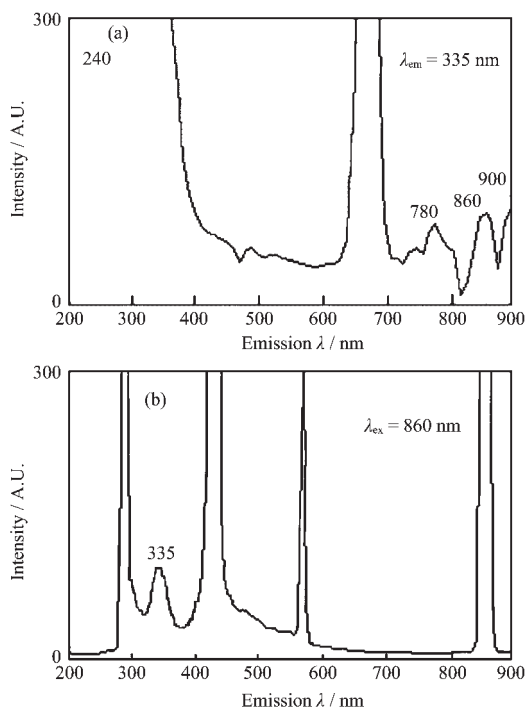


图5 $3\text{CsCl} \cdot 2\text{TmCl}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 的激发和上转换发光光谱

Fig.5 Excitation spectrum (a) and upconversion luminescence spectrum (b) of $3\text{CsCl} \cdot 2\text{TmCl}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$

900 nm 波长处分别有激发光谱,且在 240 nm 波长处激发光的强度最强(如图中呈半圆形的白斑)。图 5

(a)为在 335 nm 光监测下的激发光谱图,激发光波长分别在 240 nm、780 nm、860 nm、900 nm 处(图中其它峰为仪器本身的系统峰)。其中在 240 nm 波长处激发光的强度远大于其它波长的强度,表明该化合物有很强的荧光性,而在 860 nm、900 nm 处的强度相对较弱且接近(由于仪器本身只能测到 900 nm,因此 900 nm 处的激发峰不完整)。图 5(b)为在 860 nm 红外光的激发下的上转换发光光谱图,谱峰在 335 nm 紫外光区(相对强度 95),表明该化合物具有弱的上转换发光性能。

2.3 溶解焓的测定

微量量热计炉体内温度控制在 $(25.15 \pm 0.001)^\circ\text{C}$,用量热标准物质 KCl 对微量量热计进行标定,测得 KCl 的溶解焓为 $(17.230 \pm 0.040) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,与相同条件下的文献值 $(17.241 \pm 0.018) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 相符^[1],证实了量热计的可靠性。化合物 $3\text{CsCl} \cdot 2\text{TmCl}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 能快速溶于水中,故选用 8 mL 水为量热剂,使化合物与水的物质的量之比为 1:8 000,样品压入溶剂槽之前,恒温时间在 1 h 以上,测得结果见表 2。

表2 化合物 $3\text{CsCl} \cdot 2\text{TmCl}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 在 8 mL 水中的溶解焓(25.15°C)

Table 2 Enthalpy of dissolution $3\text{CsCl} \cdot 2\text{TmCl}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ in 8 mL water at 25.15°C

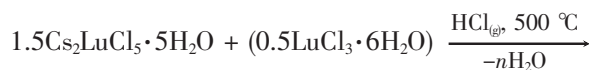
No.	m / g	Q_s / mJ	$\Delta_s H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
1	0.069 0	-590.487	-11.186
2	0.072 2	-649.272	-11.765
3	0.072 5	-615.897	-11.117
4	0.070 1	-620.757	-11.582
5	0.072 3	-682.672	-12.356
Mean	$\Delta_s H_m^\ominus = (-11.601 \pm 0.050) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		

m is the mass of sample, Q_s is the heat of dissolution and

$\Delta_s H_m^\ominus$ is the standard molar enthalpy of dissolution.

2.4 CsCl 与 TmCl_3 的 3:2 型化合物合成机理的思考

文献^[1]所提出的 4 个反应之一,即合成 3:2 型化合物的反应为:



并把此反应以通式的形式推广到其他稀土化合

物的合成。从上式知该反应是先通过形成中间产物,然后与剩余的水合 RECl₃,在 HCl 气氛和高温的条件下发生反应和固相合成反应,生成稀土双核化合物,即 CsCl 与 RECl₃ 物质的量比为 3:2 的化合物。此反应的关键是先形成中间产物。根据我们对题示四元体系的研究结果,即直接可从体系得到 3:2 型的化合物,认为文献^[1]所提出的该反应是在 3CsCl·2TmCl₃·14H₂O 与它的共饱液组成的两相区内进行的,因而该反应的提出是有相化学依据的,其表述的化学反应式是合理的。

参考文献:

- [1] Meyer G. *Inorg. Synth.*, **1983**,**22**:1~9
- [2] Aebersold M A, Gndcl H V, Furrer A, et al. *Physical Review B*, **1993**,**48**(17):12723~12730
- [3] Ryba-Romanowski W, Dominiak-Dzik G, Golab S. *J. Phys. Condens.*, **1994**,**6**:1593~1606
- [4] WANG Hui, DUAN Jin-Xia, RAN Xin-Quan, et al. *J. Chem. Thermodynamics*, **2002**,**34**:1495~1506
- [5] WANG Hui(王 惠), DUAN Jin-Xia(段锦霞), RAN Xin-Quan(冉新权), et al. *Zhongguo Huaxue(Chinese Journal of Chemistry)*, **2002**,**20**(9):904~908
- [6] WANG Hui(王 惠), DUAN Jin-Xia(段锦霞), RAN Xin-Quan(冉新权), et al. *Zhongguo Huaxue(Chinese Journal of Chemistry)*, **2004**,**22**(10):1128~1132
- [7] DONG Fa-Xin(董发昕), WANG Hui(王 惠), XIA Shu-Ping(夏树屏). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**,**19**(7):735~738
- [8] WANG Hong(王 红), RAN Xin-Quan(冉新权), CHEN Pei-Hang(陈佩珩). *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica)*, **1994**,**52**:789~790
- [9] JAO Huan(焦 桓), WANG Hui(王 惠), LI Ya-Hong(李亚红). *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica)*, **1998**,**56**:854~858
- [10] CHEN Yun-Seng(陈运生). *Analysis of Physical Chemistry* (物理化学分析). Beijing: Higher Education Press, **1988**.505~508
- [11] Weast R C. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 70th ed., Boca Raton, FL: CRC Press, **1989**.122