

三元体系 RECl_3 ($\text{RE}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}$) — $\text{HOAc}-\text{H}_2\text{O}$ (30°C) 的研究*

李亚红^① 冉新权 陈佩珩

(西北大学化学系, 西安 710069)

摘要 本文测定了三元系 RECl_3 ($\text{RE}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}$)— $\text{HOAc}-\text{H}_2\text{O}$ (30°C) 的平衡态的溶度数据并绘制了相应的溶度图. 在三个体系中分别形成了 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 三种物质. HOAc 对 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 盐析作用程度的不同, 表明了轻稀土元素的“二分组效应”, 同时依据 HOAc 对 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 有盐析作用这一结论, 提出了一种制备 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的新方法.

关键词 三元体系 氯化镧 氯化镨 氯化钐 醋酸 二分组效应

1 前言

对于稀土氯化物的制取, 传统的方法是将稀土氯化物溶于适量浓盐酸中, 然后在水浴上经过数次蒸发结晶后, 得到一定产率的稀土氯化物的水合物, 操作比较麻烦, 而且对氯化氢气体(溶液上方)的浓度和温度的要求也比较严格. 唐宗薰^[1]等曾对 $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的制法作过详细讨论. 王红**在研究过 $\text{GdCl}_3-\text{HOAc}-\text{H}_2\text{O}$ 三元系后, 对传统的 $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的制法进行了改进. 鉴于稀土在性质上的相似性, 本文选择了 RECl_3 ($\text{RE}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}$)— $\text{HOAc}-\text{H}_2\text{O}$ 为研究对象, 在研究相关系的同时, 寻求一种制备轻稀土氯化物的新方法.

2 实验部分

2.1 试剂及处理

氢氧化钠, 醋酸等试剂均为分析纯, 水为二次蒸馏水, 氧化镧, 氧化镨, 氧化钐的纯度均为 99.99%.

体系用氧化镧, 氧化镨, 氧化钐的制法和前言所述方法相同.

2.2 配样及平衡

按 RECl_3 ($\text{RE}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}$)— $\text{HOAc}-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系布点配样, 将样品封于聚乙烯塑料管中, 置于 30°C 的恒温槽中恒温 3—5 天, 取样在 5 天以后.

2.3 分析方法

用标准 EDTA 溶液滴定 La^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Sm^{3+} 离子, 二甲酚橙 (0.1%) 为指示剂, 20% 的六次甲基四胺 ($\text{pH}=5.5$) 溶液为缓冲溶液; 用标准 NaOH 溶液滴定 H^+ 离子, 以溴麝香草酚兰 (0.05%) 作指示剂.

* 国家自然科学基金资助项目.

① 通讯联系人.

** 王红, 西北大学 91 届研究生毕业论文

用 Schreinemakers 湿渣法确定固相.

3 结果与讨论

表 1—3 分别为三元体系 $\text{RECl}_3(\text{RE}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Sm})-\text{HOAc}-\text{H}_2\text{O}(30^\circ\text{C})$ 的衡态溶解度数据,图 1—3 分别为三个体系的溶度图.

表 1 三元体系 $\text{LaCl}_3-\text{HOAc}-\text{H}_2\text{O}$ 的溶度数据

No.	液相组成(wt%)		湿渣组成(wt%)		平衡固相
	LaCl_3	HOAc	LaCl_3	HOAc	
1	49.00	2.83	58.20	1.35	$\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
2	45.93	7.88	58.60	3.29	$\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
3	42.03	16.85	56.80	6.69	$\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
4	38.53	23.74	54.53	11.49	$\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
5	33.09	34.77	54.23	13.22	$\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
6	29.19	41.75	52.05	16.89	$\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
7	23.26	54.50	52.83	17.99	$\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
8	24.49	55.35	50.70	21.29	$\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
9	25.84	49.02	53.02	17.32	$\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

表 2 三元体系 $\text{PrCl}_3-\text{HOAc}-\text{H}_2\text{O}$ 的溶度数据

No.	液相组成(wt%)		湿渣组成(wt%)		平衡固相
	HOAc	PrCl_3	HOAc	PrCl_3	
1	3.67	48.61	2.17	56.07	$\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2	7.75	46.06	3.45	56.96	$\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3	14.75	43.62	6.06	69.45	$\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
4	17.19	45.87	7.56	55.35	$\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
5	22.17	39.12	10.27	54.49	$\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
6	33.23	34.08	12.12	54.63	$\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
7	43.07	29.27	15.36	53.90	$\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
8	61.56	25.64	20.33	50.64	$\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
9	77.17	12.18	17.10	54.72	$\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

表 3 三元体系 $\text{SmCl}_3-\text{HOAc}-\text{H}_2\text{O}$ 的溶度数据

No.	液相组成(wt%)		湿渣组成(wt%)		平衡固相
	HOAc	SmCl_3	HOAc	SmCl_3	
1	5.12	46.36	2.11	61.04	$\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2	10.22	43.63	4.08	58.58	$\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3	16.75	40.09	6.08	58.74	$\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
4	27.06	34.70	10.61	56.63	$\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
5	30.78	32.79	11.02	56.82	$\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
6	45.39	25.06	13.73	57.03	$\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
7	59.72	18.01	12.60	59.14	$\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

由图可知,在三个体系中分别形成了 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 三种水合物,且三种物质的浓度曲线在所研究的范围内几乎都为直线.

根据文献^[2]可知,一种物质 C 在两种混合溶剂(A—B)中的溶度图有以下几种情况:可能在两种溶剂中加入第三种物质后,引起两种溶剂分层;物质 C 可能与其中一种溶剂形成溶剂合物;溶度曲线可以向两种溶剂所在的边凸起,也可以向物质 C 所在的点凸起等.本文研究的三个体系都属于溶质和溶剂形成溶剂合物这种情况,只是三种水合物结合水的量不同而已.

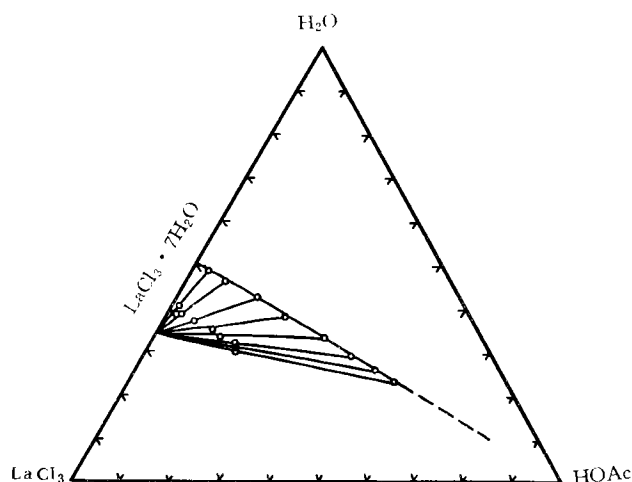


图 1 三元系 $\text{LaCl}_3\text{--HOAc--H}_2\text{O}$ (30℃) 溶度图

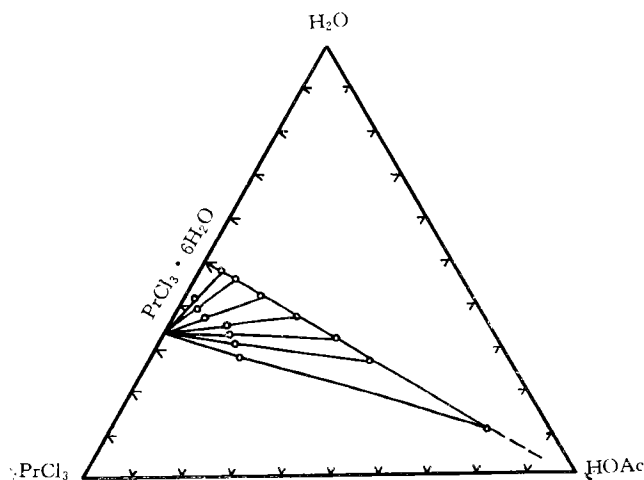


图 2 三元系 $\text{PrCl}_3\text{--HOAc--H}_2\text{O}$ (30℃) 溶度图

由这三个体系的相关系还可发现,随着 HOAc 这一溶剂的加入, $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的溶度呈直线下降,说明 HOAc 这一溶剂对以上三种物质皆有盐析作用,而且 HOAc 对 $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的盐析作用比对 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的盐析作用要大. 当 $\text{HOAc} = 60\%$ 时, RECl_3 ($\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}^*$) 的浓度分别为: 25.00, 25.60, 18.01, 17.71, 很显然,这四个数据可归并为两组: LaCl_3 , PrCl_3 可归为一组, SmCl_3 , GdCl_3 , 可归为另一组. RECl_3 ($\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$) $\text{--HOAc--H}_2\text{O}$ 中, HOAc 对 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的盐析作用相当, $\text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$ 的氯化物在 HOAc 和 H_2O 的混合溶剂体系中,在溶解度性质

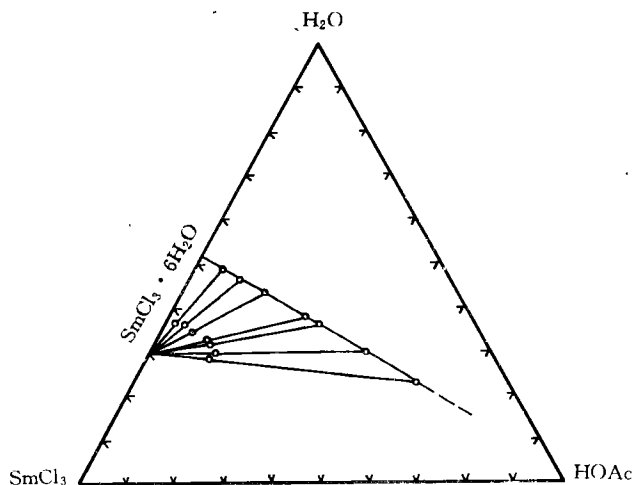


图3 三元系 $\text{SmCl}_3\text{—HOAc—H}_2\text{O}$ (30℃) 溶度图

这一方面表现出了分组。

苏联学者^[3]曾研究过 $\text{LnCl}_3\text{—H}_2\text{O}$ (Ln = 稀土元素) 二元体系, 得到了 $\text{LnCl}_3 \cdot (8, 9, 15) \text{H}_2\text{O}$ 三种类型的水合物, 同时得到了由 Nd 到 Gd 的稀土元素可归为一组的结论. 说明 Gd 前轻稀土元素在溶解度方面的分组效应是存在的。

马恩新^[4]等用萃取的方法研究了“四分组效应”, 耿信笃等用计量置换模型研究了稀土的“四素组”效应. 本文作者用相平衡的方法得到的轻稀土的“二分组效应”, 和以上学者的研究结果是吻合的。

王红在研究了 $\text{GdCl}_3\text{—HOAc—H}_2\text{O}$ 体系后, 提出了一种制备 $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的新方法, 在本文所研究这三个体系中, HOAc 对 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 都有盐析作用, 说明 HCl—HOAc 法也可用来制备 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 即使 La_2O_3 (Pr_4O_{11} , Sm_2O_3) 与稍过量的浓盐酸反应, 待 La_2O_3 (Pr_4O_{11} , Sm_2O_3) 完全溶解后, 蒸发溶液, 等有晶膜出现时停止加热, 待冷却后, 加冰醋酸 (约为溶液体积的一半), 立刻会有大量细碎的晶体析出, 抽滤并用蒸馏水洗涤晶体数次, 然后再将滤液加热至刚有晶膜出现时, 再加入冰醋酸 (约为溶液体积的二分之一), 操作同前, 如此反复 3—4 次即可. 笔者用此法得到的水合 LaCl_3 , PrCl_3 , SmCl_3 的产率都超过 75%。

4 结 论

4.1 本文研究了 RECl_3 ($\text{RE} = \text{La, Pr, Sm}$)—HOAc— H_2O (30℃) 三个三元体系, 在体系中分别得到了 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 三种化合物; 发现 HOAc 对 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的盐析作用相当. 对 $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的盐析作用相当. 即 La, Pr 在性质上可归为一组, Sm, Gd 在性质上也可归为一组. 此结论和其它学者所研究的稀土的“四素组”效应一致。

5.2 三个体系的相关系同时表明 HOAc 对 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 有盐析作用, 依据此结果, 提出了制备 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的一种新方法。

参 考 文 献

- [1] 唐宗薰,郭志箴,陈佩珩等. 高等学校化学学报,1982,(3):4
- [2] 陈运生等. 物理化学学报,高等教育出版社,1988,527
- [3] Соколов, Н. И., Ж. Неорг. Хим., 1983, 29(3):782.
- [4] 马恩新,严小敏等. 科学通报,1980,(20):930—993
- [5] 宋正华,耿信笃. 中国稀土学报,1987,5(3),63—69

A Study on Ternary Systems $\text{RECl}_3 (\text{RE}=\text{La, Pr, Sm})-\text{HOAc}-\text{H}_2\text{O} (30^\circ\text{C})$

Li Yahong Ran Xinquan Chen Peiheng

(Department of Chemistry, Northwest University, Xian 710069)

ABSTRACT

In this paper, the solubilities of saturated solution of ternary systems: $\text{RECl}_3 (\text{RE}=\text{La, Pr, Sm})-\text{HOAc}-\text{H}_2\text{O} (30^\circ\text{C})$ have been determined and the corresponding equilibrium diagrams were constructed. Three compounds $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were observed also. The informations of the phase diagrams indicated that HOAc has salt-out effects on $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, which showed the bitrad effect of light rare earth elements. According to the salt-out effects of HOAc on $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a new method to prepare $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was given.

Keywords Ternary system, light rare earth chloride, HOAc, Phase diagram