

三元体系 RECl_3 ($\text{RE}=\text{Dy}, \text{Yb}$)— HOAc — H_2O (30°C) 的研究*

李亚红^①

(兰州大学化学系, 兰州, 730000)

王 惠** 王林溪

(西北大学化学系, 西安, 710069)

摘要 测定了三元体系 RECl_3 ($\text{RE}=\text{Dy}, \text{Yb}$)— HOAc — H_2O (30°C) 的平衡态的溶度数据并绘制了相应的溶度图。在两个体系中分别得到了 $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 两种固相。依据 HOAc 对 $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 有盐析作用这一结论得到了一种制备 $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 HCl — HOAc 法。同时, 在分析测定酸的重量百分浓度时, 利用“差减法”得到了 H^+ 的准确含量。

关键词 三元体系 氯化镱 氯化铽 醋酸

1. 前言

目前, 稀土氯化物作为一种合成双核化合物 $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$, $\text{Cs}_5\text{Pr}_2\text{Cl}_7$ ^[1] 和合成新型发光材料^[2] 的原料, 正开始受到人们的关注。但由于稀土氯化物的水合物具有吸湿性强、在高温时易水解生成氯氧化物等特点, 它的传统的将其氧化物溶于浓盐酸中而得到氯化物的操作方法已受到新的合成方法的挑战。笔者曾研究过 RECl_3 ($\text{RE}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}$)— HOAc — H_2O 体系^[3], 在详细报道 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的合成方法的同时, 又将其与唐宗薰^[4], 王红** 的方法作了比较, 同时发现了轻稀土元素在相化学关系中表现出的二分组效应, 本文取重稀土元素 Dy, Yb 为研究元素, 以三元系 DyCl_3 — HOAc — H_2O 和 YbCl_3 — HOAc — H_2O 为研究对象。旨在研究合成 $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的新方法, 同时进一步验证稀土的四分组效应。

2. 实验部分

2.1 试剂及处理

EDTA, 醋酸, 氢氧化钠等试剂均为分析纯, 水为二次离子交换水; 氧化镱和氧化铽的纯度均为 99.99%。

2.2 配样, 平衡及分析方法

* 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

配样,平衡以及液相的分析方法与文献^[3]所述方法相同
用 Schreinemakers 湿渣法确定固相。

3. 结果与讨论

表 1 三元体系 DyCl₃—HOAc—H₂O 的溶度数据

NO	液 相 组 成		湿 渣 组 成		平 衡 固 相
	DyCl ₃	HOAc	DyCl ₃	HOAc	
1	49.66	2.43	67.20	2.28	DyCl ₃ · 6H ₂ O
2	31.23	35.27	61.12	10.55	DyCl ₃ · 6H ₂ O
3	29.85	38.32	61.65	10.58	DyCl ₃ · 6H ₂ O
4	22.50	50.52	61.17	12.85	DyCl ₃ · 6H ₂ O
5	18.73	58.07	59.74	13.93	DyCl ₃ · 6H ₂ O

表 2 三元体系 YbCl₃—HOAc—H₂O 的溶度数据

NO	液 相 组 成		湿 渣 组 成		平 衡 固 相
	YbCl ₃	HOAc	YbCl ₃	HOAc	
1	53.09	0.85	61.20	0.38	YbCl ₃ · 6H ₂ O
2	50.53	5.85	62.67	2.90	YbCl ₃ · 6H ₂ O
3	48.40	10.64	61.14	4.85	YbCl ₃ · 6H ₂ O
4	44.32	17.30	62.21	7.03	YbCl ₃ · 6H ₂ O
5	41.46	25.46	68.29	6.75	YbCl ₃ · 6H ₂ O
6	39.77	25.41	61.96	8.03	YbCl ₃ · 6H ₂ O
7	35.27	32.42	59.70	10.99	YbCl ₃ · 6H ₂ O
8	34.10	35.87	63.00	9.14	YbCl ₃ · 6H ₂ O
9	31.21	40.79	59.90	13.39	YbCl ₃ · 6H ₂ O
10	25.49	50.18	57.05	17.20	YbCl ₃ · 6H ₂ O

表 1—2 分别为三元体系 RECl₃(RE=Dy, Yb)—HOAc—H₂O(30℃)的平衡态的溶度数据,图 1—2 分别为两个体系的溶度图。

由图 1,图 2 可知,在 DyCl₃—HOAc—H₂O 和 YbCl₃—HOAc—H₂O 两个体系中,平衡固相分别为 YbCl₃ · 6H₂O 和 YbCl₃ · 6H₂O。且 DyCl₃ 和 YbCl₃ 溶度曲线都接近于直线。很明显,所研究的两个体系都属于溶质和溶剂形成溶剂合物这种情况^[5]。从图中同时还可以看出,随着 HOAc 这一溶剂的加入,DyCl₃ 和 YbCl₃ 的溶度呈直线下降趋势。说明 HOAc 对以上两种物质皆有盐析作用,当 HOAc=60%时,DyCl₃ 和 YbCl₃ 的溶度分别为 18.22 和 20.02,说明 HOAc 对 DyCl₃ 的盐析作用比对和 YbCl₃ 的盐析作用要大。

在 RECl₃—HOAc—H₂O(RE=La, Pr, Sm, Gd)^[3]体系中,笔者得到了轻稀土的二分组效应。但在本文所研究的体系中,当 HOAc 浓度为 60%时(与文献取值相同),DyCl₃ 和 YbCl₃ 的

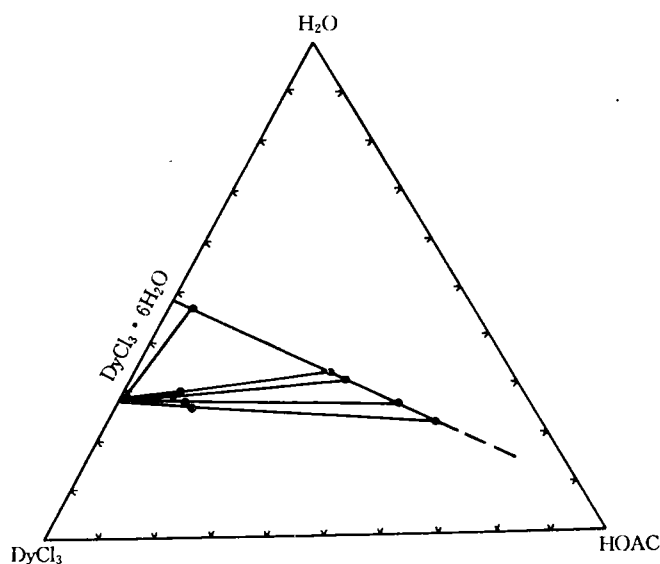


图1 三元系 $\text{DyCl}-\text{HOAc}-\text{H}_2\text{O}$ (30°C) 溶度图

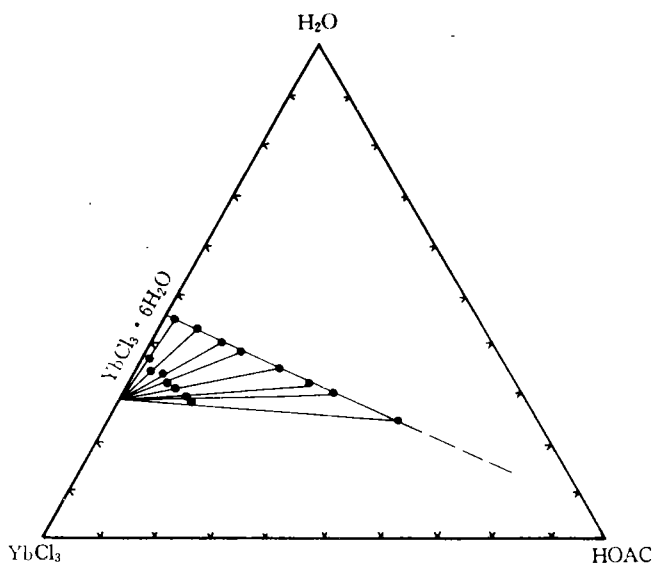


图2 三元系 $\text{YbCl}-\text{HOAc}-\text{H}_2\text{O}$ (30°C) 溶度图

浓度(分别为 18.22 和 20.02)既不接近,又相差不大,说明二者不能表现出明显的分组效应。

王红曾提出过制备 $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 $\text{HCl}-\text{HOAc}$ 法〔见文献〔3〕〕。在本文所研究的体系中, HOAc 对 $\text{CyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 都有盐析作用,说明王红所述方法也可用来制备 $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,即:使 Dy_2O_3 (Yb_2O_3) 与适量浓盐酸反应,待 Dy_2O_3 完全溶解后,蒸发溶液,等有晶膜出现后停止加热。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,然后再将滤液加热重复同前操作。用此法得到的 DyCl_3 和 YbCl_3 ,不含任何杂质且收率较高。

值得指出的是,笔者在用 NaOH 滴定 HOAc 时,由于 $\text{Dy}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Yb}(\text{OH})_3$ 的 K_{sp} 都很小 ($P_{K_{\text{sp}}} > 23^{[6]}$),所以在 OH^- 结合 H^+ 的同时,也结合 Dy^{3+} 和 Yb^{3+} ,这给分析工作造成很大困难。为得到准确的 H^+ 、 Cy^{3+} 和 Yb^{3+} 的百分含量,作者称取了和每一个体系中所含 DyCl_3 等量的 DyCl_3 ,配成标准溶液后,用 NaOH 滴定,得到了 DyCl_3 消耗的 NaOH 的量,然后用样品(体系中测试样)所消耗的 NaOH 总量减掉 CyCl_3 所消耗的 NaOH 的量,从而得到了 HOAc 的准确含量,我们称之为“差减法”。此法目前还不完善,操作麻烦,工作量大,有待于进一步改进。

4. 结论

4.1 本文研究了 $\text{DyCl}_3-\text{HOAc}-\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{YbCl}_3-\text{HOAc}-\text{H}_2\text{O}$ 两个重稀土元素的三元体系,并在两个体系中分别得到了 $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 两个化合物,发现 HOAc 对二者都有盐析作用,且对 DyCl_3 的盐析作用大于对 YbCl_3 的盐析作用。

4.2 王红的 $\text{HCl}-\text{HOAc}$ 法也适用于制备 $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

4.3 由于 Dy^{3+} 和 Yb^{3+} 对 H^+ 的分析有干扰作用,采用差减法得到了 H^+ 的准确含量。

参 考 文 献

- [1] Meyer G. ,Inorg. Synth. ,1983,(20) : 1—9
- [2] Brittain,Harry G. ,J. Solid State chem. ,1985,59(2) : 183—9
- [3] 李亚红,冉新权,陈佩珩,盐湖研究,1995,3(2) : 40—4
- [4] 唐宗薰,郭志箴,陈佩珩等,高等学校化学学报,1982,(3) : 4
- [5] 陈运生等,物理化学分析,高等教育出版社,1988,527
- [6] 分析化学手册,化学工业出版社,1979,(1),54

Phase System $\text{RECl}_3-\text{HOAc}-\text{H}_2\text{O}(30^\circ\text{C})$ ($\text{RE}=\text{Dy},\text{Yb}$)

Li Ya Hong

(*Department of Chemistry ,Lanzhou University,Lanzhuo,730000*)

Wang Hui Wang Linxi

(*Department of Chemistry ,Northwest University,Xian,710069*)

Abstract

The solubilities of saturated solution of ternary system $\text{RECl}_3(\text{RE}=\text{Dy},\text{Yb})-\text{HOAc}-\text{H}_2\text{O}$ (30°C) have been investigated and the corresponding equilibrium diagrams were constructed. Two compounds $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were obtained. The Salting out effect of HOAc to $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ indicates that $\text{HCl}-\text{HOAc}$ method can be used to prepare $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. The subtraction method was used to get the precise content of H^+ of HOAc.

Keywords Ternary system, Acetic acid, Rare earth chloride