

NdCl₃-CdCl₂-HCl-H₂O 的相平衡及其固相化合物的研究 *乔占平¹ 卓立宏¹ 郭应臣¹ 王惠²¹ 南阳师范学院化学系, 河南 南阳 473061;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)

摘要 测定了四元系 NdCl₃-CdCl₂-HCl-H₂O(298.15 K)的相平衡溶度数据, 绘制了相应的溶度图。该四元系是由4个固相区 CdCl₂·H₂O(原始盐)、9CdCl₂·NdCl₃·20H₂O、5CdCl₂·NdCl₃·13H₂O、NdCl₃·6H₂O(原始盐)组成的复杂体系。用X射线粉末衍射及TG-DTG和荧光光谱对9CdCl₂·NdCl₃·20H₂O 和 5CdCl₂·NdCl₃·13H₂O 进行了研究。荧光研究表明, 化合物 9CdCl₂·NdCl₃·20H₂O 具有微弱的荧光强度, 5CdCl₂·NdCl₃·13H₂O 的荧光强度则相对大于 9CdCl₂·NdCl₃·20H₂O 的。对X射线粉末衍射进行了指标化。

关键词: 四元体系, 相平衡, CdCl₂, NdCl₃, 荧光光谱

中图分类号: O642.4

稀土卤化物与稀碱卤化物所形成的化合物具有特殊的光学性质。为寻找这类新化合物及形成机理, 文献[1-3]研究了稀土卤化物与碱金属卤化物在盐酸介质中的相关系, 且发现新化合物Cs₅EuCl₈·14H₂O、Cs₂EuCl₅·4H₂O、3CsCl·CeCl₃·3H₂O、CsCl·CeCl₃·4H₂O 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, 并为合成新的无机材料寻找可能的途径, 文献[4-6]分别研究了 LaCl₃-ZnCl₂-HCl(7%)-H₂O (298.15 K)的相平衡, YCl₃-CdCl₂-H₂O 和 YCl₃-CdCl₂-HCl-H₂O(298.15 K)的相平衡, CeCl₃-CdCl₂-H₂O 和 CeCl₃-CdCl₂-HCl-H₂O (298.15 K)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系 NdCl₃-CdCl₂-HCl(~8.32%)-H₂O 在 298.15 K 时的相平衡关系, 并发现了新的组成比化合物。

1 实验部分

1.1 试 剂

Nd₂O₃(99.99%), NdCl₃·6H₂O的制法参见文献[1], CdCl₂、EDTA、AgNO₃、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 K·min⁻¹, N₂流速 100 mL·min⁻¹. D/Max-1400 X射线粉末衍射仪, 管压35 kV, 管流40 mA, Cu靶, 扫描速度16 (°)·min⁻¹. F-4500 荧光分光光度计, 扫描速度 12000 nm·min⁻¹. 分析方法、相平衡研究及固相的确定方法按文献[5-7]。

2 结果与讨论

2.1 四元系 NdCl₃-CdCl₂-HCl-H₂O 的溶度图

表1为四元系 NdCl₃-CdCl₂-HCl-H₂O在298 K时的溶度数据及其在底面三角形 NdCl₃-CdCl₂-H₂O 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四段构成, 分别与化合物CdCl₂·H₂O、9CdCl₂·NdCl₃·20H₂O (9:1型)、5CdCl₂·NdCl₃·13H₂O(5:1型)和 NdCl₃·6H₂O 相对应。9:1型和5:1型化合物都是固液同成分溶解的化合物, 这对培养单晶及从体系中合成和纯化新化合物具有实际意义。即通过选择某一化合物表现出固液同成分溶解的相平衡性质来得到纯净化合物。另外, 5:1型化合物是我们在该类体系研究中所发现的一种新组成比的化合物。

在相平衡结果指导下, 制备了9:1型、和5:1型的化合物, 对其组成进行化学分析, 结果分别为

2005-04-27 收到初稿, 2005-06-06 收到修改稿。 联系人: 乔占平 (E-mail: nyqiaozp@nytc.edu.cn; Tel: 0377-63513735-8020; Fax: 0377-63513540). *河南省自然科学基金资助项目(0311021900)

表 1 四元系 $\text{NdCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl}\text{-H}_2\text{O}$ (298 K)的溶度及在三角底面 $\text{NdCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 上的投影数据

Table 1 Solubility of the quaternary system $\text{NdCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl}\text{-H}_2\text{O}$ at 298 K and central projection data on the trigonal base $\text{NdCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

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	CdCl ₂	NdCl ₃	CdCl ₂	NdCl ₃	HCl	CdCl ₂	NdCl ₃	CdCl ₂	NdCl ₃				
1	0.0871	0.4762	0	0.5216	0	-	-	-	-	-	-	-	A	
2	0.0851	0.4682	0.0163	0.5117	0.0178	0.0447	0.6858	0.0087	0.7179	0.0091	0.0091	0.0091	A	
3	0.0831	0.4726	0.0255	0.5154	0.0278	0.0451	0.6773	0.0131	0.7093	0.0137	0.0137	0.0137	A	
E ₁	0.0833	0.4709	0.0307	0.5137	0.0335	0.0573	0.6040	0.0324	0.6407	0.0344	0.0344	0.0344	A+B	
5	0.0842	0.4546	0.0415	0.4964	0.0453	0.0657	0.5310	0.0600	0.5683	0.0642	0.0642	0.0642	B	
6	0.0853	0.4412	0.0510	0.4823	0.0557	0.0659	0.5249	0.0680	0.5619	0.0728	0.0728	0.0728	B	
7	0.0858	0.4324	0.0598	0.4730	0.0654	0.0677	0.5123	0.0740	0.5495	0.0794	0.0794	0.0794	B	
8	0.0811	0.4295	0.0720	0.4675	0.0783	0.0619	0.5195	0.0849	0.5538	0.0905	0.0905	0.0905	B	
9	0.0812	0.4173	0.0842	0.4542	0.0916	0.0649	0.5028	0.0921	0.5377	0.0985	0.0985	0.0985	B	
E ₂	0.0827	0.4124	0.0907	0.4496	0.0989	0.0677	0.4830	0.0960	0.5181	0.1030	0.1030	0.1030	B+C	
11	0.0852	0.4078	0.0938	0.4458	0.1025	0.0410	0.5318	0.1392	0.5545	0.1451	0.1451	0.1451	C	
12	0.0765	0.3775	0.1382	0.4088	0.1496	0.0617	0.4455	0.1478	0.4748	0.1575	0.1575	0.1575	C	
13	0.0786	0.3600	0.1538	0.3907	0.1669	0.0637	0.4387	0.1593	0.4682	0.1701	0.1701	0.1701	C	
14	0.0819	0.3359	0.1763	0.3659	0.1920	0.0729	0.3954	0.1745	0.4265	0.1882	0.1882	0.1882	C	
15	0.0750	0.3229	0.2041	0.3491	0.2206	0.0631	0.4047	0.1930	0.4319	0.2060	0.2060	0.2060	C	
E ₃	0.0708	0.3132	0.2202	0.3371	0.2370	0.0202	0.5211	0.2176	0.5318	0.2221	0.2221	0.2221	C+D	
E ₃	0.0818	0.3028	0.2220	0.3298	0.2417	0.0230	0.1316	0.5298	0.1347	0.5423	0.5423	0.5423	C+D	
18	0.0822	0.2752	0.2321	0.2998	0.2529	0.0230	0.0814	0.5662	0.0833	0.5795	0.5795	0.5795	D	
19	0.0862	0.1699	0.2714	0.1859	0.2970	0.0233	0.0482	0.5838	0.0493	0.5977	0.5977	0.5977	D	
20	0.0880	0.0973	0.3005	0.1067	0.3295	0.0216	0.0252	0.6021	0.0257	0.6154	0.6154	0.6154	D	
21	0.1030	0	0.3206	0	0.3574	-	-	-	-	-	-	-	D	

average acidity (*w*)=0.0832. eutonic point(average), E₁: CdCl₂ 51.37%, NdCl₃ 3.35%; E₂: CdCl₂ 44.96%, NdCl₃ 9.89% E₃: CdCl₂ 33.34%, NdCl₃ 23.93%; A: CdCl₂·H₂O; B: 9CdCl₂·NdCl₃·20H₂O; C: 5CdCl₂·NdCl₃·13H₂O; D: NdCl₃·6H₂O

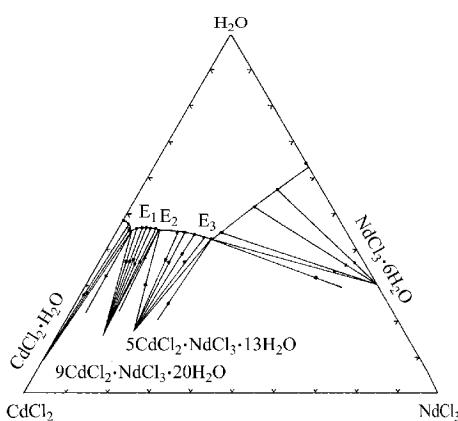


图 1 四元系 $\text{NdCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl}\text{-H}_2\text{O}$ 在三角底面 $\text{NdCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 上的投影图

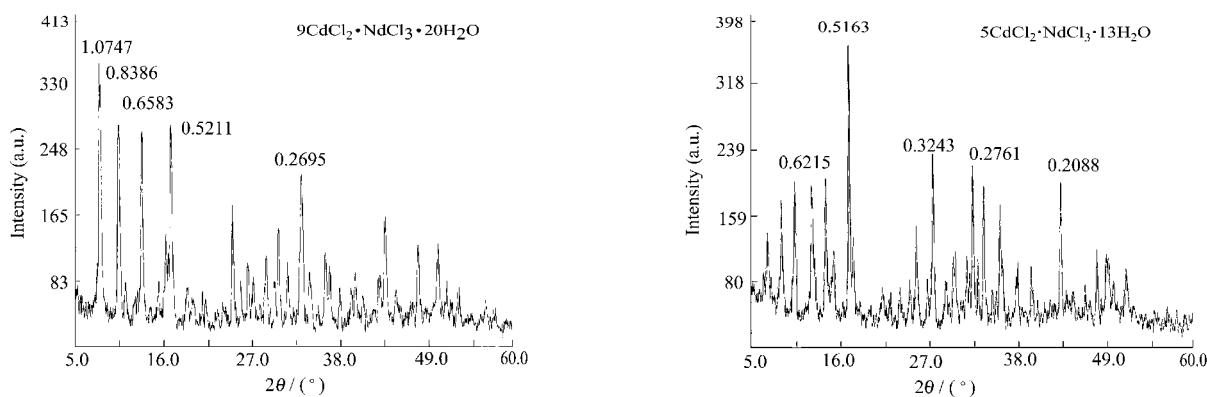
Fig.1 Solubility diagram of the quaternary system $\text{NdCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl}\text{-H}_2\text{O}$ projected on the trigonal base $\text{NdCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

CdCl₂ 72.80%、NdCl₃ 11.12% 和 CdCl₂ 65.22%、NdCl₃ 18.01% 与 9:1 和 5:1 型的理论值 CdCl₂ 72.99%，NdCl₃ 11.09% 和 CdCl₂ 65.41%，NdCl₃ 17.88% 吻合较好。

2.2 化合物 $9\text{CdCl}_2\cdot\text{NdCl}_3\cdot20\text{H}_2\text{O}$ 和 $5\text{CdCl}_2\cdot\text{NdCl}_3\cdot13\text{H}_2\text{O}$ 的表征

2.2.1 XRD 分析

图 2 给出的是化合物 $9\text{CdCl}_2\cdot\text{NdCl}_3\cdot20\text{H}_2\text{O}$ 和 $5\text{CdCl}_2\cdot\text{NdCl}_3\cdot13\text{H}_2\text{O}$ 的 X 射线粉末衍射图。2 个化合物几条强衍射线的面间距分别为 $d=1.0747(100)$, $0.8386(78)$, $0.6583(76)$, $0.5211(78)$, $0.2695(60)$ nm 和 $d=0.6215(56)$, $0.5163(99)$, $0.3243(63)$, $0.2761(60)$, $0.2088(54)$ nm, 与原料化合物 $\text{CdCl}_2\cdot\text{NdCl}_3\cdot6\text{H}_2\text{O}$ 的 X 射线粉末衍射数据 $d=0.5850(100)$, $0.3270(70)$, $0.2648(90)$, $0.2412(30)$, $0.1826(55)$, $0.1922(30)$ nm 和

图 2 化合物 9CdCl₂·NdCl₃·20H₂O 和 5CdCl₂·NdCl₃·13H₂O 的 X 射线粉末衍射图谱Fig.2 X-ray powder diffraction spectra of compound 9CdCl₂·NdCl₃·20H₂O and 5CdCl₂·NdCl₃·13H₂O

$d=0.6500(100)$, $0.6000(63)$, $0.5400(50)$, $0.5100(50)$, $0.3430(100)$ nm相比均不同, 其谱图也不是后两者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 X 射线粉末衍射标准图谱和数据, 说明是2种新化合物。

对 X 射线多晶粉末衍射数据采用 Wermen 面指数尝试法计算机程序^[8]进行指标化, 结果表明, 所有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 0.28%, 总的相对误差分别为 3.02×10^{-5} (9:1)、 2.27×10^{-5} (5:1)。指标化结果确定 2 个化合物均为单斜晶系, 9CdCl₂·NdCl₃·20H₂O 晶胞参数为: $a=1.2118$ nm, $b=2.6361$ nm, $c=2.3498$ nm, $\beta=88.89^\circ$; 5CdCl₂·NdCl₃·13H₂O 晶胞参数为 $a=1.2480$ nm, $b=2.6921$ nm, $c=2.1746$ nm, $\beta=91.14^\circ$ 。

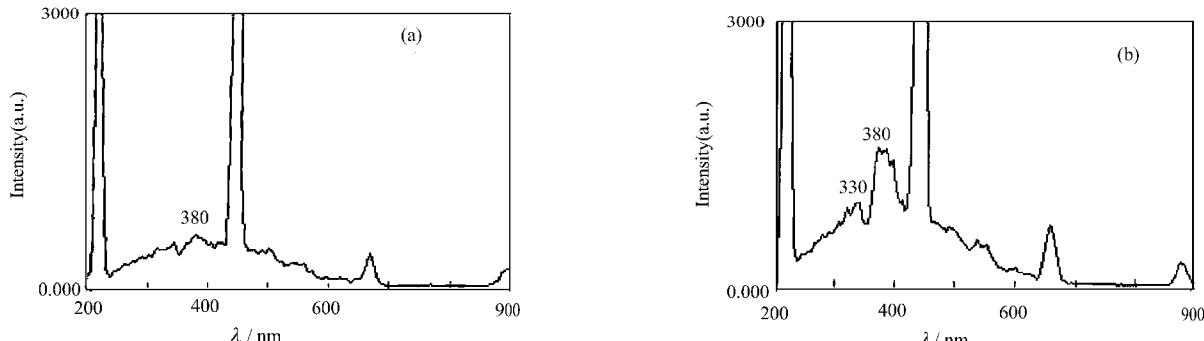
2.2.2 荧光分析

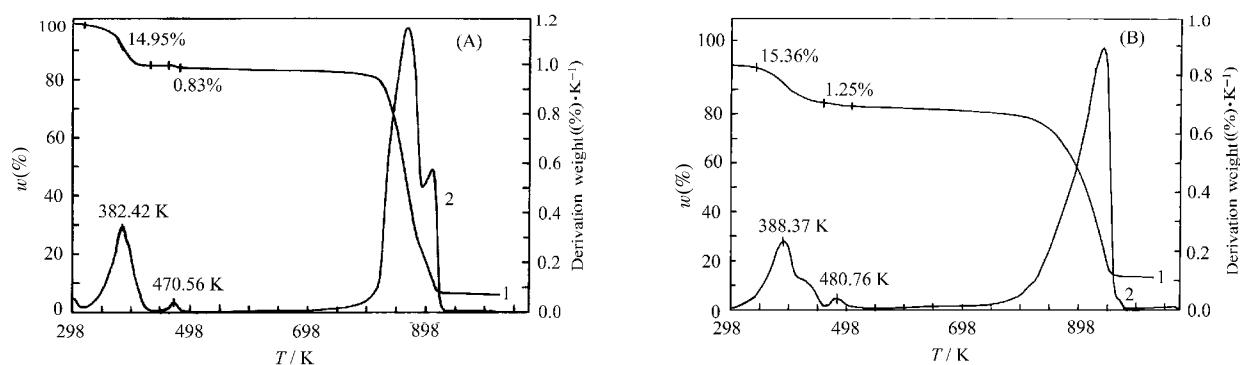
图 3 为室温下以 220 nm 光做激发光源得到的荧光光谱图。从图 3(a)可以看出, 化合物 9CdCl₂·NdCl₃·20H₂O 在 380 nm 处有很弱荧光发射峰, 而化

合物 5CdCl₂·NdCl₃·13H₂O 则分别在 330 nm 和 380 nm 处有相对较强的荧光发射峰(见图 3(b)), 且在 380 nm 处的发射峰强度大于在 330 nm 处的强度(图 3 中的其它峰为仪器的系统峰)。比较图 3(a)、(b)知, 化合物 5CdCl₂·NdCl₃·13H₂O 的荧光强度大于化合物 9CdCl₂·NdCl₃·20H₂O, 即化合物随 Nd³⁺ 的含量增加, 荧光发射峰强度增强, 说明这些发射峰均是源于化合物中 Nd³⁺ 的“斯托克斯效应”。

2.2.3 TG-DTG 分析

图 4 为 2 个化合物的 TG-DTG 图, 表 2 为各阶段分解的峰温和失重数据。由图 4A 可知, 化合物 9CdCl₂·NdCl₃·20H₂O 在 323~481 K 有两次明显的失重。失重值分别为 14.95%(DTG 峰温 382.42 K) 和 0.83%(DTG 峰温 470.56 K), 与理论失水值 15.13% (19 个结晶水) 和 0.80%(1 个结晶水) 吻合较好, 失重总值(15.78%)与理论含水总量(15.92%)相吻合。同样, 由图 4B 可看出化合物 5CdCl₂·NdCl₃·13H₂O 在 323~504 K 也有两次明显的失重。失重值分别为 15.36%(DTG 峰温 388.37 K) 和 1.25%(DTG 峰温

图 3 化合物 9CdCl₂·NdCl₃·20H₂O(a)和 5CdCl₂·NdCl₃·13H₂O(b)的荧光光谱Fig.3 Fluorescence spectra of compound 9CdCl₂·NdCl₃·20H₂O(a) and 5CdCl₂·NdCl₃·13H₂O(b)

图 4 化合物 $9\text{CdCl}_2 \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (A) 和 $5\text{CdCl}_2 \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (B) 的 TG-DTG 图Fig.4 TG-DTG and graphs of compound $9\text{CdCl}_2 \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (A) and $5\text{CdCl}_2 \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (B)

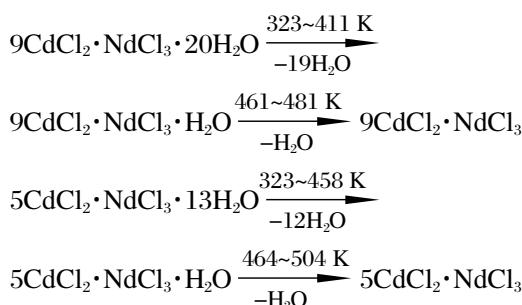
1) TG; 2) DTG

表 2 化合物 $9\text{CdCl}_2 \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ 和 $5\text{CdCl}_2 \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ 的 TGA-DTG 数据Table 2 TG-DTG date of compound $9\text{CdCl}_2 \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ and $5\text{CdCl}_2 \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$

Compound	Lost water molecular number	T_p/K	Lost weight(%)		Product
			DTG	experimental	
$9\text{CdCl}_2 \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	19	382.42		14.95	$9\text{CdCl}_2 \cdot \text{NdCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	1	470.56		0.83	$9\text{CdCl}_2 \cdot \text{NdCl}_3$
	20			15.78	15.92
$5\text{CdCl}_2 \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	12	388.37		15.36	$5\text{CdCl}_2 \cdot \text{NdCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	1	480.76		1.25	$5\text{CdCl}_2 \cdot \text{NdCl}_3$
	13			16.61	16.70

480.76 K), 与理论失水值 15.41%(12 个结晶水)和 1.28%(1 个结晶水)相吻合, 失重总值(16.61%)与理论含水总量(16.70%)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:



3 结 论

研究了氯化钕与氯化镉在盐酸介质中反应的关系, 在体系中发现了 2 种新化合物, $9\text{CdCl}_2 \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ 和 $5\text{CdCl}_2 \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, 对化合物进行了 XRD、TG-DTG 和荧光分析表征。本文研究所提供的

溶度图对 2 种新型化合物的制备具有指导作用。

References

- Wang, H.; Duan, J. X.; Ran, X. Q.; Gao, S. Y. *J. Chem. Thermodynamics*, 2002, 34: 1495
- Wang, H.; Duan, J. X.; Ran, X. Q.; Gao, S. Y. *Chinese Journal of Chemistry*, 2002, 20(9): 904 [王惠, 段锦霞, 冉新权, 高世扬. 中国化学(Zhongguo Huaxue), 2002, 20(9): 904]
- Wang, H.; Duan, J. X.; Ran, X. Q.; Gao, S. Y. *Chinese Journal of Chemistry*, 2004, 22(10): 1128 [王惠, 段锦霞, 冉新权, 高世扬. 中国化学(Zhongguo Huaxue), 2004, 22(10): 1128]
- Qiao, Z. P.; Zhuo, L. H.; Wang, H. *Chin. J. Inorg. Chem.*, 2004, 20(8): 929 [乔占平, 卓立宏, 王惠. 无机化学学报(Wuji Huaxue Xuebao), 2004, 20(8): 929]
- Qiao, Z. P.; Zhuo, L. H.; Wang, H. *Chin. J. Inorg. Chem.*, 2003, 19(3): 303 [乔占平, 卓立宏, 王惠. 无机化学学报(Wuji Huaxue Xuebao), 2003, 19(3): 303]
- Zhuo, L. H.; Qiao, Z. P.; Guo, Y. C.; Wang, H. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, 2005, 21(2): 128 [卓立宏, 乔占平, 郭应臣, 王惠. 物理化学学报(Wuli Huaxue Xuebao), 2005, 21(2): 128]
- Chen, Y. S. *Analysis of physical chemistry*. Beijing : Higher

Education Press, 1988: 505 [陈运生. 物理化学分析. 北京: 高等教育出版社, 1988: 505]

8 Wernen, P. E.; Eriksson, L.; Westdahl, M. J. *Appl. Cryst.*, 1985, 18 (5): 36

Phase Equilibrium of the NdCl₃-CdCl₂-HCl-H₂O System at 298.15 K and Characterization of New Compounds *

QIAO, Zhan-Ping¹ ZHUO, Li -Hong¹ GUO, Ying-Chen¹ WANG, Hui²

(¹Chemistry Department, Nanyang Normal University, Nanyang 473061;

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

Abstract The equilibrium solubility of the quaternary system NdCl₃-CdCl₂-HCl-H₂O was determined at 298.15 K and the corresponding equilibrium diagram was constructed. The result shows that the quaternary system was complicated with four equilibrium solid phases CdCl₂·H₂O, 9CdCl₂·NdCl₃·20H₂O (9:1 type), 5CdCl₂·NdCl₃·13H₂O (5:1 type) and NdCl₃·6H₂O. The two new compounds, 9CdCl₂·NdCl₃·20H₂O and 5CdCl₂·NdCl₃·13H₂O, have not yet been reported in literatures, and they were congruently soluble in the quaternary. The two new compounds have been prepared from the system and characterized by XRD, TC-DTG, and fluorescence (FL) spectra. Result of FL spectra showed that the 9CdCl₂·NdCl₃·20H₂O has weak fluorescence intensity, and 5CdCl₂·NdCl₃·13H₂O exhibited larger fluorescence intensity than 9CdCl₂·NdCl₃·20H₂O. X-ray powder diffraction patterns were indexed.

Keywords: Quaternary system, Phase equilibrium, Cadmium chloride, Neodymium trichloride, Fluorescence spectra