

TiCl-CdCl₂-H₂O 体系在 0°, 25°, 50° 和 75° 的溶解度*

II. II. 費多洛夫 錢 光

(北京大学化学系)

TiCl-CdCl₂-H₂O 体系所包含的三个二元体系都曾詳尽研究过。关于 TiCl 在不同温度的溶解度,提供数据者不下十余人^[1,2],所得結果互有出入,見表 1。在 TiCl-H₂O 体系中不生成水合物。Dietz^[3] 和 Benrath^[4] 研究 CdCl₂-H₂O 体系,指出体系中有三种水合物: 4, 2.5 和 1 分子水,其轉变温度依次为 -5° 及 34°。在 170° 变为無水鹽。

表 1 TiCl 和 CdCl₂ 的溶解度(重量 %)^[2]

	TiCl				CdCl ₂		
	Noyes 等	Berkeley	Osborg 等	本文作者	Dietz	本文作者	固 相
0°	0.21	0.17	0.161	0.160	47.3	47.23	CdCl ₂ ·2 ¹ / ₂ H ₂ O
25°	0.386	0.4	0.380	0.390	54.65	54.62	CdCl ₂ ·2 ¹ / ₂ H ₂ O
50°	0.63	0.8	0.783	0.800	—	57.65	CdCl ₂ ·H ₂ O
75°	—	—	—	1.448	—	58.35	CdCl ₂ ·H ₂ O

Benrath^[5] 研究在 25° 时氯化亞鈹和氯化鎘的交互溶解度,結果表明体系中只生成 TiCl·CdCl₂, 而并無 2TiCl·CdCl₂。固相的确定是根据化学分析的数据。本文作者在較大的温度范圍內研究 TiCl-CdCl₂-H₂O 体系以前,重复 25° 的工作改变配样方法和确定固相的方法,結果确定 25° 溶解度圖上的双饱和点,所得溶解度数据和他們的数据稍有出入,見圖 5。

实 驗 部 分

純物質的制备

(1) 氯化亞鈹的制备:称取硝酸亞鈹(E. Merck)15 克,溶于 800ml 重蒸的水中,置于棕色瓶內,在剧烈攪动下緩慢滴入 0.25N HCl 至沉淀完全。用玻璃砂漏斗過濾,水洗三次,然后在沸水中重結晶一次。過濾,在 110—120° 烘四小时。所得氯化亞鈹为細

* 1957 年六月七日收到。

小晶体,保存于黑紙包裹的称量瓶內。

(2) $\text{CdCl}_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的制备: 將分析純 $\text{CdCl}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (北京試剂厂) 重結晶一次。在室温析出的是大顆粒的 $\text{CdCl}_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, 高于 40° 析出的是針狀一水合物。

仪器 恒温槽, 外加木箱以防止氯化亞鈾感光分解。 25° , 50° 时恒温槽的温度漲落为 $\pm 0.005^\circ$, 0° , 75° 时为 $\pm 0.01^\circ$, 溫度計誤差小于 0.02° 。

平衡管帶攪棒并具取样支管, 用液体石蠟封口。应用时把平衡管大部分浸入恒温槽, 以防止水蒸汽在上部器壁凝聚。

配样和取样方法 考虑到固相转变極為緩慢, 因此配样是用过饱和的氯化亞鈾溶液加入已盛有一定量氯化鎘的平衡管內, 先保持在較高温度, 然后放入恒温槽, 使之下降至指定温度, 并加以剧烈攪动。固相維持在 0.2 克左右, 这样达平衡所需時間就縮短了, 即在 25° 时, 为一晝夜。作者曾加入晶体氯化亞鈾, 25° 时連續攪动十五晝夜, 仍未达平衡。

液相的取样是当体系达平衡后靜置半小时, 吸取上層清液。湿固相样品是在保温玻璃砂漏斗中過濾, 并用濾紙压干所得。

平衡的确定 用液相的化学分析和固相在显微鏡下观察的方法。根据化学分析檢查体系濃度变化的情况, 我們在 0° , 25° , 50° , 75° 所用的平衡時間分別为 36, 24, 12, 4 小时。

确定固相的方法 以 Schreinemakers 湿固相法为主, 輔以显微鏡观察的方法和 X 射綫粉末法。在显微鏡下, 除 $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{TlCl} \cdot \text{CdCl}_2$ 均为針狀晶体無法分辨外, 体系中其余各相都能清楚区别开。X 射綫粉末圖是用 $\text{CuK}\alpha$ 射綫在直徑为 5.73 厘米的相机中攝成, 并用目測法估計綫条的强度, 見圖 6。

分析方法 以溴酸鉀滴定亞鈾离子, 以 Volhard 法測定氯离子。

結果和討論 圖 4 中第 7, 11, 12, 13 諸样, 經 X 射綫粉末法攝影, 所得結果均与圖 6(3) 相符, $\text{CdCl}_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的粉末圖虽不能分辨, 但由其晶体外形可截然区分开。因此体系中存在的固相除原組分外, 就只有 $\text{TlCl} \cdot \text{CdCl}_2$ 复鹽。四个溶解度圖同一类型, 圖中具一个單相区, 三个二相区, 和三个三相区。單相区在圖 1, 2 中看不到, 随温度增高而扩大。在圖 5 中清楚可見溶解度曲綫分成三部分, 分別代表三个固相与溶液成平衡, 其中 $\text{TlCl} \cdot \text{CdCl}_2$ 占据極大部分, 可見 $\text{TlCl} \cdot \text{CdCl}_2$ 存在的濃度範圍是極大的。存在的温度範圍也極广。双饱和点的組成, 見表 2。

在溶解度圖上代表 $\text{TlCl} \cdot \text{CdCl}_2$ 的組成点与純水的联綫并不通过与固相 $\text{TlCl} \cdot \text{CdCl}_2$ 相应的溶解度曲綫, 因此 $\text{TlCl} \cdot \text{CdCl}_2$ 遇水即行分解, 为一固液异成分的化合物,

沒有自己單獨的溶解度。 $\text{TlCl}\cdot\text{CdCl}_2$ 在氯化鎘溶液中溶解度的溫度系數很大, 以 75° 與 0° 的最低溶解度相較, 相差約二十五倍。

表 2 $\text{TlCl}-\text{CdCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系双飽和点的組成(重量 %)

	TlCl	CdCl_2	固 相	TlCl	CdCl_2	相 固
0°	0.020	2.10	$\left. \begin{array}{l} \text{TlCl} + \\ \text{TlCl}\cdot\text{CdCl}_2 \end{array} \right\}$	0.010	47.42	$\left. \begin{array}{l} \text{TlCl}\cdot\text{CdCl}_2 \\ + \text{CdCl}_2\cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \\ \text{TlCl}\cdot\text{CdCl}_2 \\ + \text{CdCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O} \end{array} \right\}$
25°	0.085	2.86		0.024	54.68	
50°	0.299	2.84		0.051	57.83	
75°	0.802	2.85		0.106	58.60	

測值为 5.158; 5.156; 5.153; 5.152。平均为 5.155。

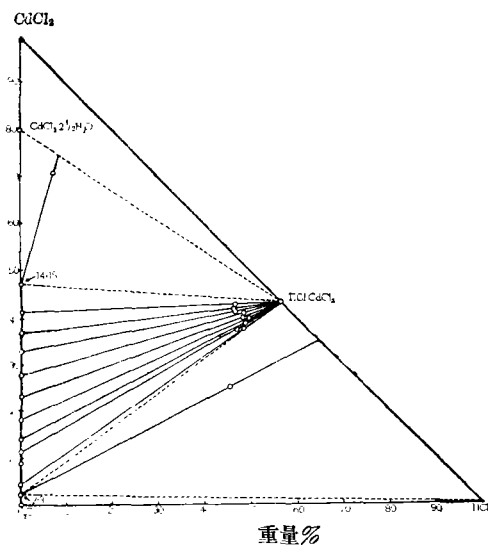


圖 1 $\text{TlCl}-\text{CdCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系在 0° 的溶解度圖

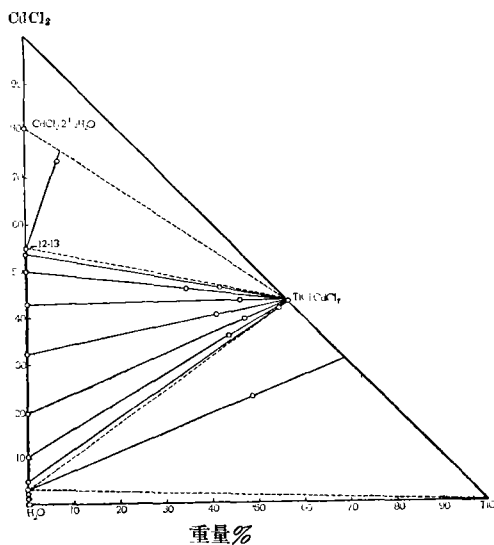


圖 2 $\text{TlCl}-\text{CdCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系在 25°C 的溶解度圖

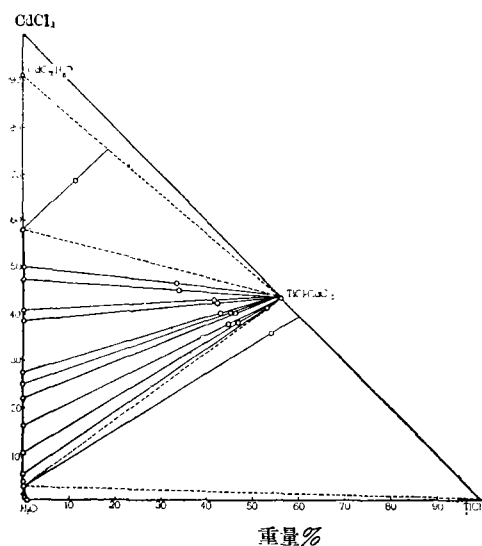


圖 3 $\text{TlCl}-\text{CdCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系在 50°C 的溶解度圖

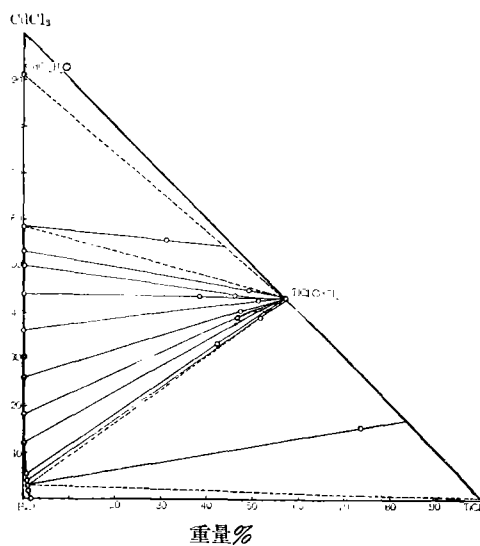
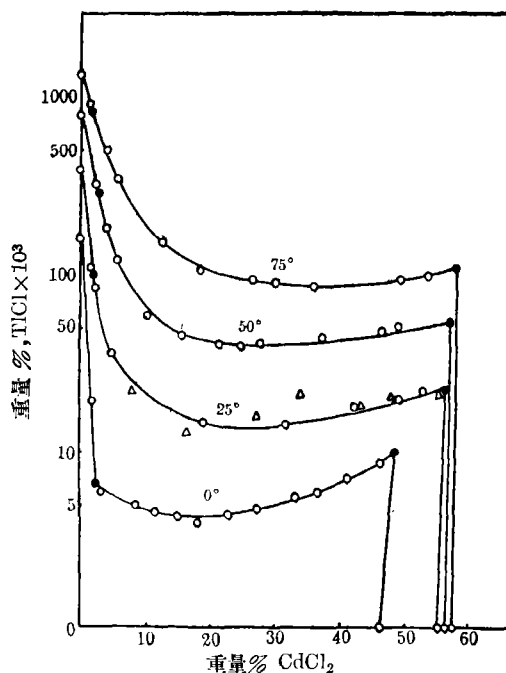


圖 4 $\text{TlCl}-\text{CdCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系在 75°C 的溶解度圖

$\text{TlCl} \cdot \text{CdCl}_2$ 比重的測定 在沸騰的氯化亞鉛溶液中, 加入計算量为 5% 的氯化鎘, 使其緩慢冷却, 得大型針狀晶体, 显微镜下观察时晶体完整無隙, 在玻璃砂漏斗中過濾, 然后用濾紙压干, 在 120° 烘二小时。然后以排量法在 25° 測其比重, 測比重液体用苯。



● 代表双饱和点

△ Benrath 和 Ammer 的数据

圖 5 $\text{TlCl}-\text{CdCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系溶解度多溫圖

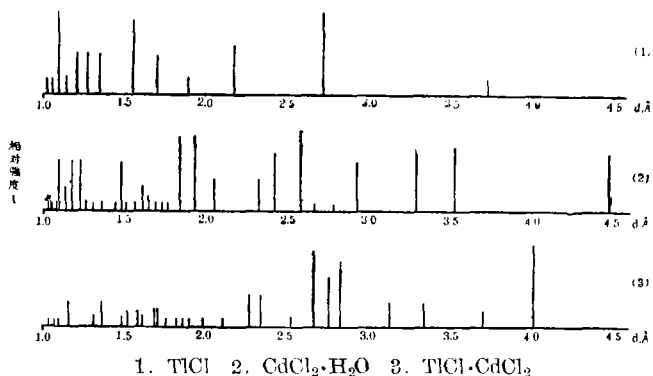


圖 6 X 射綫粉末圖

摘 要

(1) 本文报告 $\text{TiCl}-\text{CdCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系在 0° , 25° , 50° , 75° 的溶解度。

(2) 体系中存在的固相为 $\text{CdCl}_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{TiCl} \cdot \text{CdCl}_2$, TiCl (0° , 25°) 和 $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{TiCl} \cdot \text{CdCl}_2$, TiCl (50° , 75°)。

(3) $\text{TiCl} \cdot \text{CdCl}_2$ 为一固液异成分化合物, 針狀晶体, 比重 5.155, 遇水即行分解。其存在的濃度范围極广, 在研究的温度范围内始終存在。

参 考 文 献

- [1] Seidell, Solubilities of Inorganic and metal organic compounds, vol. 1, p. 1543(1940).
- [2] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 38, 274(1939).
- [3] Dietz, Z. anorg. Chem. **20**, 257(1899).
- [4] Benrath, Ibid. **247**, 147—60(1941).
- [5] Benrath, Z. anorg. Chem. **151**, 21(1926);(und G. Ammer) **177**, 129(1929).

ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ ХЛОРИСТЫЙ ТАЛЛИЙ-ХЛОРИСТЫЙ КАДМИЙ-ВОДА ПРИ 0° , 25° , 50° и 75°

П. И. Федоров и Чен Гуон

(Пекинский университет)

1. Исследованы изотермы растворимости в системе $\text{TiCl}-\text{CdCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 0° , 25° , 50° и 75° .

2. В системе обнаружены следующие твердые фазы: TiCl , $\text{TiCl} \cdot \text{CdCl}_2$, $\text{CdCl}_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (при 0 и 25°); TiCl , $\text{TiCl} \cdot \text{CdCl}_2$, $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (при 50 и 75°).

3. Двойной хлорид $\text{TiCl} \cdot \text{CdCl}_2$ представляет собой инконгруэнтно растворимую соль, и может быть получаться из водного раствора, содержащего определенный избыток хлористого кадмия.

4. $\text{TiCl} \cdot \text{CdCl}_2$ существует в широком интервале концентрации и температуры.

5. Удельный вес кристаллического $\text{TiCl} \cdot \text{CdCl}_2$ игольчатого вида был определен и равен 5.155.