研究简报

四元体系 $\text{KCl-ZnCl}_2\text{-HCl}(\sim 10.61\%)\text{-H}_2\text{O}(298.15\text{K})$
的相平衡及其固相化合物王 惠^{1,2} 高世扬^{*1} 张浩永² 任颜卫² 冉新权²⁽¹⁾ 兰州大学化学化工学院, 兰州 730000)⁽²⁾ 西北大学化学系, 西安 710069)关键词: 四元体系 相平衡 氯化钾 二氯化锌
分类号: O642.4*2 O614.113 O614.24*1

0 引言

研究发现, 卤化物 KX 与 ZnX_2 组成的复盐化合物是一种良好的激光基质材料^[1], 在掺杂了稀土离子的这些化合物中已经实现了低温或室温下的激光输出^[2,3]。在卤化物中, 氯化物的发光强度又大于氟化物^[4]。因此, 我们以 KCl 与 ZnCl_2 为研究对象, 通过盐酸溶液中的相化学反应来了解它们之间可能形成新化合物的种类和溶液中的反应行为。

本文对 KCl 与 ZnCl_2 在 25°C 11% 的盐酸-水四元体系中的相平衡关系进行了研究, 并从体系中发现并得到了未见文献报道的 5:4 型新化合物 $5\text{KCl} \cdot 4\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

1 实验部分

1.1 药品及试剂

KCl 、 ZnCl_2 、 HCl 、二甲酚橙、可溶性淀粉、六次甲基四胺 $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{-HCl}]$ 、二氯荧光黄、甲基红及 EDTA 均为分析纯; 使用二次去离子水。

1.2 配样及固相确定

按四元体系 $\text{KCl-ZnCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 的截面 (HCl 酸度 = 11% ~ 13%) 布点 (30 ~ 40 个配样点)。将 KCl 、 ZnCl_2 、 HCl 和 H_2O 按所取点比例混合、配样并密封于自己吹制的聚乙烯瓶中。将样置于 25°C 电动搅拌的恒温槽中, 搅拌 4 ~ 6 天后调盐酸酸度至 11%, 再

置于 25°C 恒温槽中, 5 ~ 6 天后达到平衡, 这时分别取固相和液相分析。固相组成用 Schreinemakers 湿渣法确定^[5]。

1.3 分析方法

以二氯荧光黄为指示剂, 0.5% 的淀粉溶液作吸附剂, 用标准 AgNO_3 溶液分析 Cl^- , 终点为粉红色。以甲基红为指示剂, 用标准 NaOH 溶液分析 H^+ , 终点为淡黄色。以二甲酚橙为指示剂, 六次甲基四胺为缓冲溶液, 用标准 EDTA 溶液分析 Zn^{2+} , 终点为亮黄色^[6]。分别计算饱和溶液和湿渣中 ZnCl_2 、 KCl 、 HCl 的重量百分含量。

1.4 实验仪器和条件

PE 公司 TG-7/4 型热重分析仪: 升温速率 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, Ar 流速为 $60\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。日本 D/Max-1400 X-射线粉末衍射仪: 管压 (Voltage) 50kV, 管流 (Current) 80mA, Cu 靶 (Target), 扫描速度 $40.00^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 $\text{KCl-ZnCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 体系

表 1 是四元体系 $\text{KCl-ZnCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 在 25°C 时的溶度数据和在底面三角形 $\text{KCl-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 上的投影数据, 图 1 是相应体系的溶度图。

由图 1 可知, 图中有 4 支溶度曲线, 分别对应化

收稿日期: 2002-04-20。收修改稿日期: 2002-05-24。

国家自然科学基金资助项目 (No. 29371023)。

* 通讯联系人。E-mail: huiwang@nwu.edu.cn

第一作者: 王 惠, 女, 41 岁, 博士后, 副教授; 研究方向: 物理无机化学, 无机材料化学及计算化学。

合物 $\text{KCl}(\text{A})$ 、 $2\text{KCl} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{B})$ 、 $5\text{KCl} \cdot 4\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{C})$ 和 $\text{ZnCl}_2(\text{D})$ ，曲线上的 E1、E2、E3 是饱和和溶度曲线上的共饱和点。化合物 $2\text{KCl} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $5\text{KCl} \cdot 4\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 均为异成分溶解化合物。由此可知，若 KCl/ZnCl_2 按 2:1 或 5:4 的配比在溶液中自然蒸发以生长 $2\text{KCl} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $5\text{KCl} \cdot 4\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 单晶，将不会得到纯净的晶体，只有相平衡的方法才能得到 2 个化合物的纯晶体。这两种类型化合物前者曾有文献报道，而后者是未见文献报道的新型化合物。

已知 K/Zn 的氟化物 (KZnF_3) 属立方钙钛矿型

晶体结构是良好的激光基质材料，目前已实现了在 KZnF_3 中掺杂 Cr, Co 和 Ni 的晶体脉冲或连续的可调谐激光输出^[8]。由于卤阴离子的光学发光强度随卤素离子半径的增大而增强即氯化物的发光强度大于氟化物^[4]，而氯化物 $2\text{KCl} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 又有良好的透光性，可以预测在四元平衡体系 $\text{KCl}-\text{ZnCl}_2-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ 中发现并获得的新型氯化物 $5\text{KCl} \cdot 4\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 可能也是良好的激光基质材料。对于该化合物的晶体结构和光学性能将另文讨论。

以上对四元体系 $\text{KCl}-\text{ZnCl}_2-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ 的研究表明，通过 K^+ 与 Zn^{2+} 在不同酸度条件下 $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ 介

表 1 四元体系 $\text{KCl}-\text{ZnCl}_2-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ 在 25°C 时溶度数据和底面三角形 $\text{KCl}-\text{ZnCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 上的投影数据

Table 1 Solubility Data of Saturated Solution of Quaternary System $\text{KCl}-\text{ZnCl}_2-\text{HCl}(11\%)-\text{H}_2\text{O}$ at 25°C and Central Projection Data on the Trigonal Basal Face

No	composition of solution (% weight)					composition of residue (% weight)					solid phase
	composition in the tetrahedra			composition on the trigonal basal face		composition in the tetrahedra			composition on the trigonal basal face		
	ZnCl ₂	KCl	HCl	ZnCl ₂	KCl	ZnCl ₂	KCl	HCl	ZnCl ₂	KCl	
average acidity acid = 10.61%											
1	0.00	9.04	12.55	0.00	21.52	0.00	59.73	5.20	0.00	63	A
2	5.17	14.33	6.65	5.54	15.35	2.30	73.44	2.24	2.35	75.12	A
3	9.07	16.98	6.28	9.68	18.12	3.38	73.57	1.89	3.44	74.99	A
4	9.97	14.27	7.94	10.83	15.50	3.77	66.46	3.09	3.90	68.57	A
5	15.57	13.64	9.77	17.25	15.11	5.40	71.61	3.20	5.58	73.97	A
6	21.10	12.97	12.17	24.02	14.77	7.18	67.93	4.12	7.49	70.85	A
7	25.62	14.20	11.32	28.89	16.01	15.95	53.39	3.32	16.50	55.23	A
8	21.40	12.90	11.66	24.22	14.60	9.30	68.26	4.56	9.74	71.52	A
9	28.94	14.15	11.77	32.77	16.02	37.62	37.74	4.35	39.33	39.46	A + B
10	28.69	15.55	12.40	32.75	17.75	39.05	45.96	3.11	40.30	47.44	A + B
11	28.97	17.15	10.81	32.48	19.23	36.84	41.04	3.60	38.71	42.57	A + B
12	29.45	17.29	10.69	32.98	19.76	27.44	56.18	3.11	28.32	57.99	A + B
13	27.29	13.66	12.80	31.29	15.67	30.64	44.01	3.99	31.91	45.84	A + B
14	31.80	9.93	11.65	36.00	11.24	41.74	40.57	3.80	43.39	42.17	B
15	34.27	12.71	11.68	38.80	14.39	41.08	41.29	3.88	42.74	42.96	B
16	38.23	13.07	10.79	42.85	14.65	41.88	46.72	2.28	42.86	47.81	B
17	41.04	10.56	10.50	45.86	11.80	41.76	41.88	2.45	42.81	42.93	B
18	40.69	10.76	11.62	46.04	12.17	46.08	37.83	2.43	47.23	38.77	B
19	42.51	6.75	13.27	49.01	7.78	46.23	33.70	2.37	47.53	34.65	B + C
20	42.94	10.56	10.88	48.18	11.85	50.32	33.84	2.59	51.66	34.74	B + C
21	49.98	8.07	9.81	55.42	8.95	51.54	34.98	2.61	52.92	35.92	B + C
22	51.07	4.38	11.57	57.75	4.95	53.96	26.74	2.66	55.43	27.47	C
23	53.66	4.61	10.53	59.98	5.16	54.36	29.94	2.79	55.92	30.80	C
24	54.21	5.08	11.20	61.05	5.72	55.78	29.43	3.41	57.75	30.47	C
25	55.08	16.17	9.49	60.86	17.86	57.18	20.09	3.55	59.28	20.83	C
26	59.18	4.19	9.38	65.31	4.62	57.62	23.39	4.03	60.04	24.37	C
27	57.37	4.20	10.47	64.08	4.80	56.22	25.22	3.83	58.46	26.22	C
28	57.82	5.57	9.75	64.07	6.17	58.44	22.16	4.37	61.11	23.17	C
29	62.63	4.41	9.07	68.88	4.85	58.90	20.20	5.07	62.05	21.28	C
30	66.04	1.78	11.12	74.30	2.01	82.38	0.94	3.45	85.32	0.98	D

Double saturation point (average): E1: KCl 17.66%, ZnCl₂ 32.66%; E2: KCl 11.98%, ZnCl₂ 48.60%; E3: KCl 4.85%,

ZnCl₂ 68.07%; A = KCl; B = $2\text{KCl} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; C = $5\text{KCl} \cdot 4\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; D = ZnCl₂