

水热体系 $\text{TeO}_2\text{-K}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 中一个新化合物 —— $\text{K}_2\text{Te}_4\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的合成与结晶

贾寿泉 蒋培植 范先河 牛宏达 李德臻

(中国科学院物理研究所)

1982年7月17日收到

提 要

作者用水热法对 $\text{TeO}_2\text{-K}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系作了初步的合成与结晶尝试。在给定的条件和组成范围内除了能形成 TeO_2 晶体外,还能生成一种点阵参数为 $a = b = 10.734 \text{ \AA}$, $c = 21.041 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ 的三方晶系的化合物 γ , 其分子式为 $\text{K}_2\text{Te}_4\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。结晶区的产物主要取决于原料的 $k = \text{TeO}_2/\text{K}_3\text{PO}_4$ (克分子比): 当 $k \leq 1.9$ 时,仅生成 γ 晶体; $k \geq 2.22$ 时,单独生成 TeO_2 晶体;而当 $1.9 < k < 2.22$, 则同时有 γ 和 TeO_2 晶体出现,本文还给出了 γ 晶相的 DTA 曲线和 X 射线粉末衍射谱线的相对强度与相应面间距的详细数据。

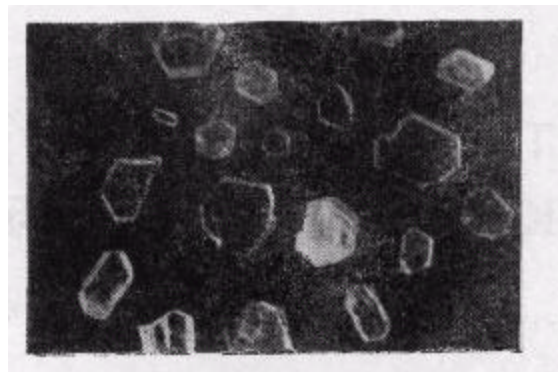
我们采用水热法对 $\text{TeO}_2\text{-K}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系作了初步的合成与结晶尝试。

合成与结晶是在改良 Bridgman 自紧式高压釜内的金质衬囊中用降温法与温差法相结合进行的。我们采用法兰式结构来实现衬囊的密封,这种结构可以使金衬囊重复使用多次而不致损坏。同时加进了金质料斗以便克服原料结底带来的麻烦。实验步骤大致如下:取三级 K_3PO_4 试剂和去离子水配制溶液备用;将 TeO_2 粉剂压成饼状并在 500°C 下烧结之后捣成小块装入料斗中(料斗盖中心圆孔的开孔率为 8%);料斗置于衬囊底部,上部悬一金质晶架;注入一定量的 K_3PO_4 溶液,将衬囊密封并在衬囊外壁相应于内档板(料斗盖)的位置套一外档板后放入釜腔;再于腔内注入适当充满度的纯水以保证工作时衬囊内外压力的平衡。加热炉是将两组并联的,由 DWK-CSZ 精密温度控制屏进行控制的,带状加热箍分别固定在与溶解区和结晶区相应的釜壁位置上而成。温度讯号是用两对铬铝热电偶进行检测的,它们的检测端分别置于高压釜外壁上两个相应小孔之中。两组加热器之间还用耐热材料隔开。

合成与结晶的条件为:结晶温度 T_c 为 380°C , 温差 $\Delta T \sim 10^\circ\text{C}$, 溶液充满度 F 为 75%, 体系中原料的组成配比 $k = \text{TeO}_2/\text{K}_3\text{PO}_4$ (克分子数比) = $0.35\text{—}4.10$ 。

我们发现,在给定的水热条件和组成范围内,除了能够形成棱柱状的 TeO_2 单晶外,还能生成另一种形态的片状小单晶,暂名后者为 γ 相, γ 晶体的实物照片见图 1。两种晶体均为无色透明, TeO_2 晶体的长度和直径分别可达 2.5mm 和 0.3mm , γ 相片状晶体的线径可达 1mm 。

结晶实验表明,在相同的水热条件下,结晶区生成物的晶相主要取决于配料的原始组

图1 $\text{K}_2\text{Te}_4\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体实物照片($\times 40$)

成。当 $k \leq 1.90$ 时,结晶区只生成 γ 晶体;当 $k \geq 2.22$ 时,只有 TeO_2 晶体形成;而若 k 值处于 1.90 和 2.22 之间,则同时出现 γ 和 TeO_2 两种晶体。由此我们可以预期,在水热体系 $\text{TeO}_2\text{-K}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 中,只要选择适当的配料与条件,两种物相都可能生长出较好的单晶来。不同 k 值下所生成的相应产物列于表 1 中。

我们对所得片状晶体用 X 射线粉末衍射作了物相鉴定。结果表明, γ 相是与以往文献报道过的有关化合物迥然不同的一个新相。表 2 列出了 γ 相的 X 射线粉末衍射谱线的相对强度和相应面间距 (d) 的数值。化学分析和热失重分析表明, γ 相是一种含有三个结晶水的化合物,其化学式为 $\text{K}_2\text{Kc}_4\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

四圆衍射仪测定表明 γ 相属于三方晶系,其点阵参数为: $a = b = 10.734 \text{ \AA}$, $c = 21.041 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ 。用我所自制的多晶二次谐波发生仪对 γ 相所作的测定表明, γ 相晶体具有较强的倍频效应,这说明 γ 相属于非中心对称类型晶体。

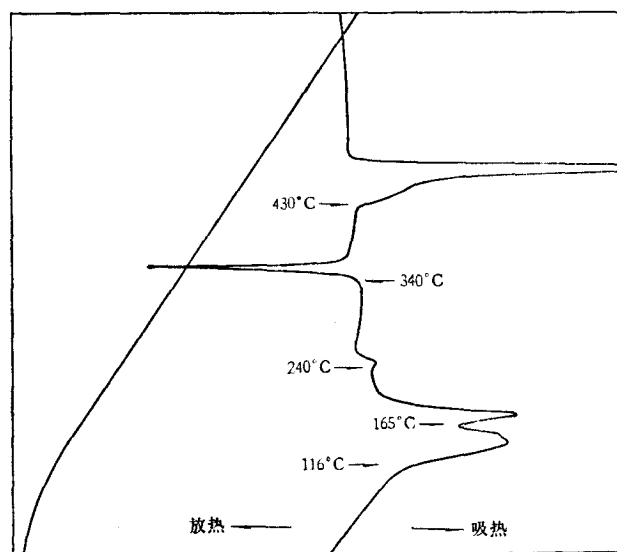
表1 水热体系 $\text{TeO}_2\text{-K}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 中采用不同 k 值所得的结晶产物

实 验 号	k	物 相	实 验 号	k	物 相
38	0.35	γ	42	1.84	γ
14	0.39	γ	45	1.90	γ
13	0.39	γ	44	2.02	$\text{TeO}_2 + \gamma$
30	0.70	γ	26	2.12	$\text{TeO}_2 + \gamma$
21	0.70	γ	29	2.22	TeO_2
17	0.86	γ	41	2.89	TeO_2
39	1.05	γ	46	3.50	TeO_2
20	1.18	γ	31	4.00	TeO_2
27	1.46	γ	28	4.11	TeO_2
18	1.72	γ			

此外,我们还对 γ 相进行了差热分析 (DTA), 所得 DTA 曲线见图 2。从图 2 可以看出: γ 相开始脱水的温度为 116°C , 在 240°C 和 340°C 处分别存在一个吸热和放热反

表 2 γ 相 X 射线粉末衍射谱线的相对强度和相应晶面间距

No.	$d(\text{\AA})$	$I/I_1 \times 100$	No.	$d(\text{\AA})$	$I/I_1 \times 100$
1	6.87	100	15	2.954	25
2	5.28	5	16	2.940	40
3	4.93	5	17	2.894	30
4	4.61	5	18	2.753	30
5	4.47	5	19	2.679	30
6	4.25	8	20	2.650	3
7	4.07	8	21	2.588	3
8	3.47	80	22	2.508	10
9	3.285	5	23	2.450	3
10	3.200	5	24	2.387	10
11	3.217	3	25	2.317	15
12	3.093	60	26	2.235	10
13	3.068	60	27	1.795	15
14	3.004	40			

图 2 γ 相晶体的 DTA 曲线

应。进一步的分段差热分析表明它们都是不可逆的,这说明 γ 相脱水后的产物 ($\text{K}_2\text{Te}_4\text{O}_9$) 在 240°C 和 340°C 处各有一个不可逆相变发生。从图 2 还可看出 $\text{K}_2\text{Te}_4\text{O}_9$ 的熔点约为 430°C 。

本工作承蒙生物物理研究所梁栋材等同志在晶体学数据的测定、本所张赣南等同志在化学分析、李文秀和张玉玲同志在差热和物相分析方面给予大力支持,在此一并表示感谢。

SYNTHESIS AND CRYSTALLIZATION OF A NEW COMPOUND $\text{K}_2\text{Te}_4\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ IN THE TeO_2 - K_3PO_4 - H_2O SYSTEM UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS

Jia Shou-quan Jiang Pei-zhi Fan Xian-he

Niu Hong-da Li De-zhen

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

We investigated preliminarily the synthesis and crystallization in the system TeO_2 - K_3PO_4 - H_2O under hydrothermal conditions. It was found that in addition to the crystals of TeO_2 , crystals of a new phase which we called γ could be obtained in the given range of constituent and growth conditions. The γ crystal belongs to trigonal system with $a=b=10.734 \text{ \AA}$, $c=21.041 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$. The formula of γ is $\text{K}_2\text{Te}_4\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Furthermore, it was shown that the crystallized product in the crystallization zone depends mainly on the molar ratio of starting materials $k=\text{TeO}_2/\text{K}_3\text{PO}_4$ in the system. When $k \leq 1.90$, the crystallized phase only consists of γ crystals, $k \geq 2.22$, only TeO_2 crystals appears, while $1.90 < k < 2.22$ both γ and TeO_2 are present together.

Finally, the DTA curve and the relative intensities and corresponding d-values of X-ray powder diffraction pattern of γ -phase are also given.