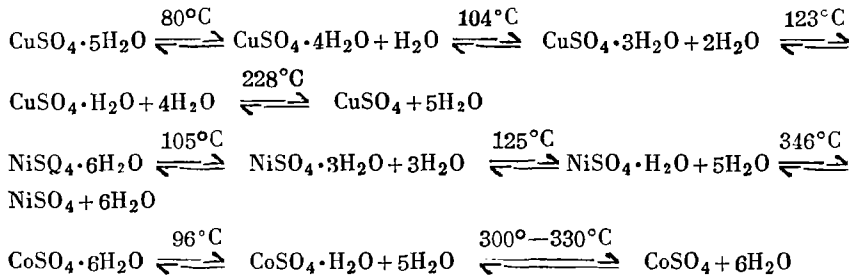


銅、鎳、鈷的鉍氟酸盐水合物的热稳定性

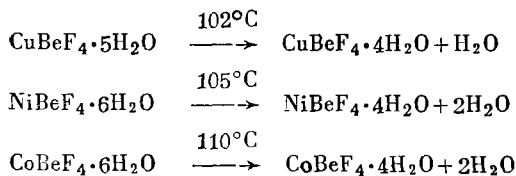
化学系结构化学小组*

摘 要

銅、鎳、鈷鉍氟酸盐水合物晶体与相应的硫酸盐水合物晶体属同晶结构。原因在子 BeF_4^- 与 SO_4^- 具有相同的电子数目及外层电子数目。但是 Be-F 键应比 S-O 键为弱, 热稳定性应較低。通过差热及热重量分析配合化学分析及X射线粉末法对热分解产物的鉴定, 說明在 400°C 以下硫酸盐水合物只是简单可逆脱水, 可表示为:



鉍氟酸盐水合物脱水是不可逆的, 第一步:



脱水后样品溶于结晶水中, 当溶液沸騰时 BeF_4^- 发生水解, 生成 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 、 BeF_2 及 $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{NiF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{CoF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 放出 HF 。温度稍高 $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、

本文于1965年5月30日收到。

* 参加本工作的有洪蕊玉、沈家树、袁全、施开良、李暢开、陈仁嵩、黄建英、梁良寿、邓瑞焯、熊洁如。

本文曾于1963年9月全国第一次物质结构学术报告会(长春)宣讀。

$\text{NiF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 又分解成 $\text{CuOHF} \cdot \text{CuF}_2$ 、 NiF_2 及 CoF_2 。在 220°C 附近 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 脫水成 BeO 。在 350°C 以上 CuF_2 還會變成 CuO 。

一 緒 言

銅、鎳、鈷鉍氟酸鹽水合物晶體與相應的硫酸鹽水合物晶體的性質和結構相似，並可形成混晶體^[1]。但是考慮到在 BeF_4^- 根中 Be 的氧化值是 2，而 SO_4^- 根中 S 的氧化值是 6，因此 SO_4^- 比 BeF_4^- 應較穩定。故在溶液中 BeF_4^- 會離解而 SO_4^- 不離解。此外加熱各種硫酸鹽水合物可以得到無水物， SO_4^- 的熱分解在 500°C 以上^[2]，而 $\text{CuBeF}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加熱到 250°C 已轉變為 BeF_2 及 CuF_2 不能得到無水物^[3]。為了更全面地比較 SO_4^- 與 BeF_4^- 在晶體中的穩定性，我們應用差熱分析及熱重量分析，測定鉍氟酸銅、鎳、鈷水合物及相應硫酸鹽水合物的熱穩定性。產物應用化學分析及 X 射綫粉末法定性鑑定。所用 X 射綫為 $\text{CoK}\alpha$ ，相機直徑為 57.3mm 。

二 熱 分 析

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuBeF}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的差熱及熱重量曲綫如圖 1、2、3。差熱分析樣品用量約 0.3 克，中性體為灼燒過的 Al_2O_3 。因為水合物脫水後溶解在結晶水中，劇烈沸騰，使差熱曲綫不穩定，故在樣品中加部分中性體後可以避免此種現象。升溫速度每分鐘約 3°C 。熱重量分析樣品用量約 0.5 克，升溫速度每分鐘約 3°C 。

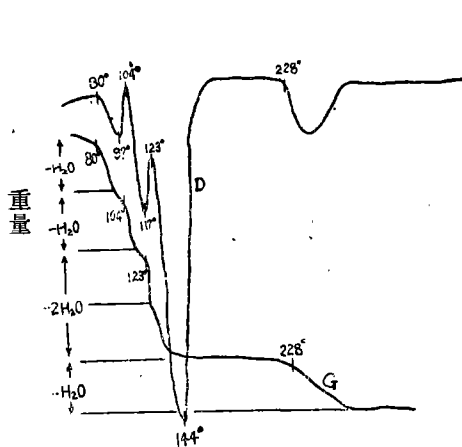


圖 1 a $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的差熱曲綫 D 與熱重量曲綫 G

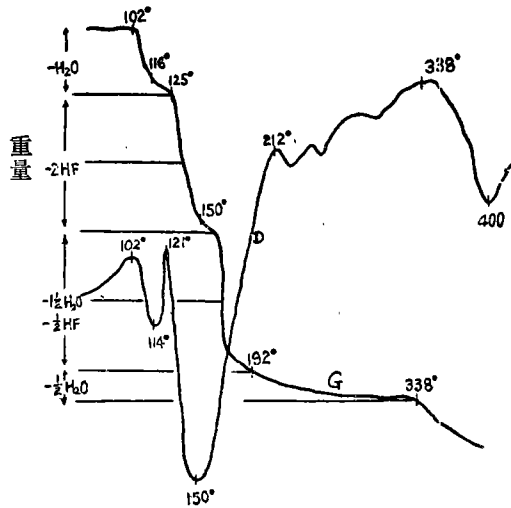


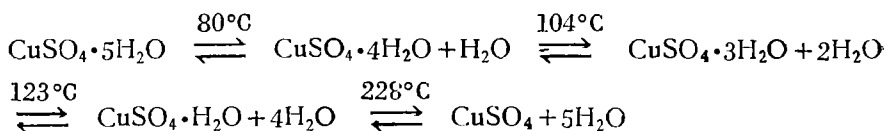
圖 1 b $\text{CuBeF}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的差熱曲綫 D 與熱重量曲綫 G

三 热分解产物的鉴定

热分解产物的鉴定主要通过热分析及X射线粉末法,再配合化学分析氟含量,观察加热过程中的颜色变化及用石蕊试纸判断放出气体的酸性等方法以进一步证实热分解过程。

(1) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{CuBeF}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的热分解

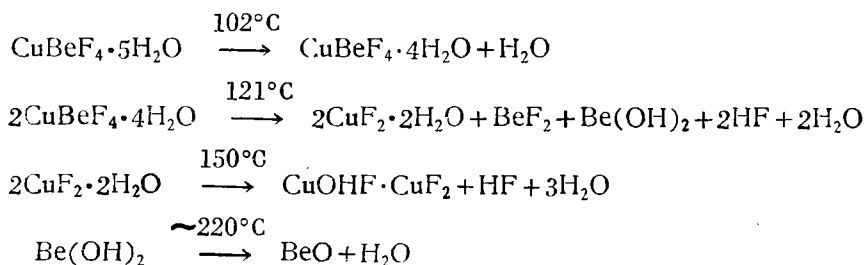
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加热到 400°C 只是简单的可逆脱水,可用下式表示:

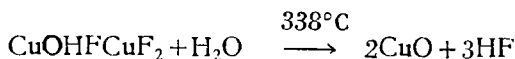


$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的脱水温度及产物文献记载很不一致^{[4][5][6][7]},我们的结果与H.J.Borchardt^[7]的工作大致一致。

$\text{CuBeF}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的脱水过程是不可逆的。加热到 102°C 开始脱水,样品溶于结晶水中。到 110°C 发生水解, BeF_4^- 破坏,产生HF气体,可用石蕊试纸试到酸性。 121°C 开始沸腾, HF大量产生,到 150°C 沸腾停止到样品干涸,产品由浅蓝色变白。根据差热及热重量曲线说明从 102°C 开始到 120°C 脱去1个水,接着又脱去2个HF。从含氟量分析说明脱去1.7到2个氟。这是由于 BeF_4^- 的水解反应是随加热速度及差热和热重量实验条件不同而水解程度不同,我们会把样品溶于大量水中煮沸一定时间,结果时间愈长脱氟量愈大。水解产物是 $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 及 BeF_2 。与Dasgupta^[3]的工作相似。 150°C 又脱去 H_2O 及HF,是 $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分解,故样品颜色变白。 220°C 附近热重量曲线失重脱水,差热曲线有些波动,是 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 脱水变为 BeO 。在 220°C 产物的X射线粉末图中找到主要是 $\text{CuOHF} \cdot \text{CuF}_2$ 及少量 BeO ,而 BeF_2 可能含量少衍射能力弱或属于无定形不易显出。从 350°C 又开始失重,到 400°C 产物变棕进而变黑。含氟量下降到0.5个氟。由X射线粉末图中找到存在大量 CuO 及少量 CuF_2 和 BeO 。与C.M.Wheeler和H.M.Handler^[8]研究 CuF_2 水解反应的结果相似。

概括地说 $\text{CuBeF}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的热分解过程可以下式表示:





(2) $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{NiBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的熱分解

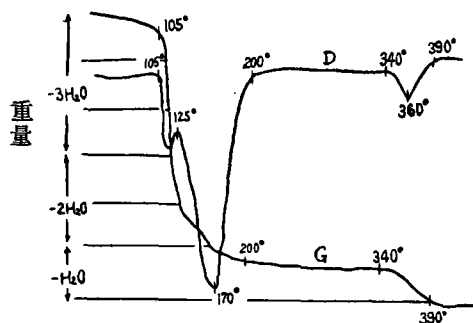


图 2 a $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的差熱曲綫 D 与熱重量曲綫 G

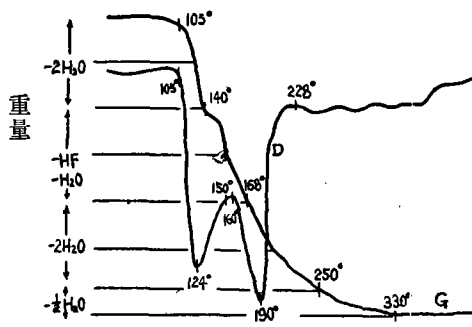
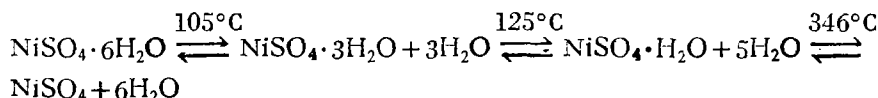


图 2 b $\text{NiBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的差熱曲綫 D 与熱重量曲綫 G

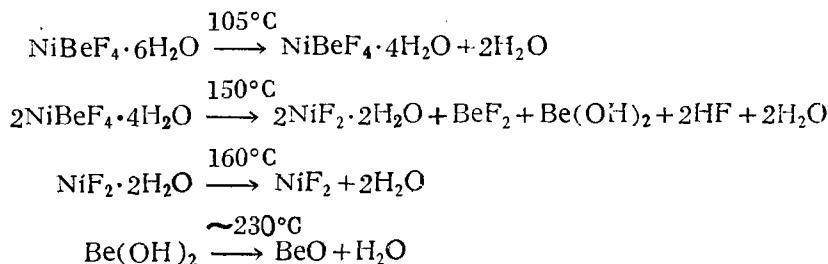
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在 400°C 以下只是簡單可逆脫水，可以下式表示：

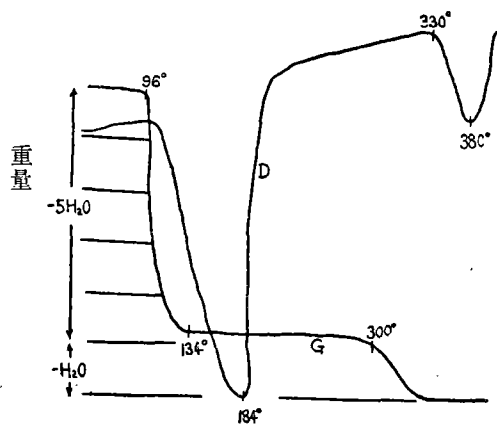
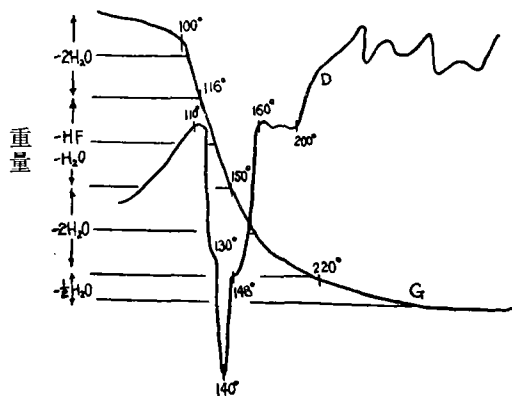


关于脫水溫度与步驟文献^{[5][9][10][11][12]}数据也不一致，与我們的結果亦有差异。

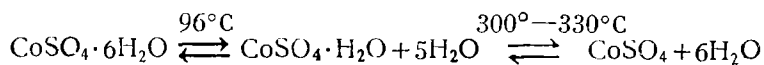
$\text{NiBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的脫水是不可逆的。从 105°C 开始脫水，晶体溶于結晶水中。 124°C 开始沸騰，溶液由淡綠色变深。到 150°C 有 HF 气体产生，溶液顏色又变淡。到 230°C 样品干涸呈黃綠色，HF 停止逸出。 220°C 样品 x 射綫粉末法分析說明主要是 NiF_2 ，尚有无定形量可能是 BeF_2 及 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 。 230°C 以上熱重量曲綫稍下降，差熱曲綫有波动，是 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 脫水成 BeO 。在 400°C 时样品的 x 射綫粉末法分析說明主要是 NiF_2 及少量 BeO 。

概括地說 $\text{NiBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的熱分解过程可以下式表示：



(3) $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{CoBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的热分解图 3 a $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的差热曲线 D 与热重量曲线 G图 3 b $\text{CoBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的差热曲线 D 与热重量曲线 G

$\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 400°C 以下的脱水是可逆的。可用下式表示:

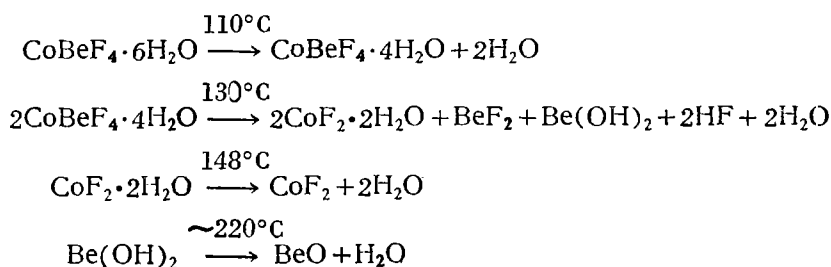


脱水温度与步骤文献^{[5][11][12][13][14]}数据亦不一致。我们的工作与 Л. Г. Берг 及 А. В. Николаев 的工作^[5]大致一致。

$\text{CoBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的脱水是不可逆的。在 90°C 开始脱水, 颜色从紫红渐变深。

110°C大量水脫出，晶體溶于結晶水中，溶液開始沸騰。130°C開始有HF氣體逸出，溶液顏色變淡。180°C樣品干涸呈淺紫色。從熱分析結果說明130°C以前脫2個水，130°C脫1個HF及1個水，148°C又脫2個水。從180°C加熱產物的x射綫粉末圖證明存在 CoF_2 。但 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 及 BeF_2 不易辨出，可能含量少衍射能力弱或屬無定形。220°C附近熱色量曲綫漸降，差熱曲綫有波動。400°C產物呈紫紅色。分析含氟量損失0.6到1.2個氟。x射綫粉末圖分析存在 CoF_2 及少量 BeO ，可能還有 BeF_2 。說明在220°C附近 CoF_2 ， BeF_2 不變，而 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 脫水變為 BeO 。

概括地說， $\text{CoBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的熱分解過程可以下式表示：



四 討 論

鉍氟酸銅、鎳、鈷水合物與相應硫酸鹽水合物從顏色、晶體光性、晶體外形、x射綫粉末圖、晶胞參數等都說明是同晶的。這一點將來對晶胞中原子位置的測定有很大的幫助。

雖然室溫下兩類鹽水合物性質很相近，但是二者組成元素不同，折光度有較大差異，此外 $\text{Be}-\text{F}$ 鍵比 $\text{S}-\text{O}$ 鍵弱，這一點在熱穩定性上得到證明。但是開始脫水溫度比較相近，說明水在晶體中的結合情況是類似的，主要差異還在于 BeF_4^{2-} 的水解。

BeF_4^{2-} 的水解反應需要一定時間及較高溫度，在差熱或熱重量分析過程中升溫速度和加熱條件對水解程度起一定作用，故在200°C以上一般曲綫重復性較差。

無水硫酸鹽的分解溫度 CuSO_4 598°C、 NiSO_4 675°C、 CoSO_4 708°C^[2]。說明正離子對 SO_4^{2-} 的分解能起作用。從我們實驗說明鉍氟酸銅晶易脫氟而鎳鹽和鈷鹽差不多。

參 考 文 獻

- (1) 洪蕊玉、沈家樹、施開良、袁全，中山大學學報（自然科學版）28 522—35（1964）
- (2) A. G. Ostroff & R. T. Sanderson, J. Inorg. Nucl. Chem. 9 45—50

- (1959)
- [3] Dhrubaranjan Dasgupta, Asimbikash Ray, Grihapti Mitra, J. Indian Chem. Soc. 35 No.3, 185 (1958)
- [4] J.W.Mellor, "A Comprehensive Treatise on Inorg. & Theo. Chem." III. 234 (1928) Longmans Green and Co.
- [5] Л. Г. Берг и А. В. Николаев, Известия Академии Наук СССР отд. хим. Наук. 6 865 (1940)
- [6] Л. Г. Берг и И.С.Рассонская, Доклал Академи Наук СССР 73, 113—5 (1950)
- [7] H. J. Borchardt, J. Chem. Educ. 33, 103—7 (1956)
- [8] C. M. Wheeler & H. M. Hardler, J. Am. Chem. Soc. 76, 263—4 (1954)
- [9] Hideaki Chihara & Shuzo Seki, Bull. Chem. Soc. Japan 26, 88-92 (1953)
- [10] Motohichi Mori, Ryokich Tsuchiya & Hiromasa Okuno, Nippon Kagaku Zasshi 77, 1797—800 (1956), C. A. 51 11142i (1957)
- [11] Nathalie Demassieux & Colette Malard, Compt. rend. 245 1544—6 (1957)
- [12] Robert Fruchart & André Michel, Compt. rend. 246, 1222-4 (1958)
- [13] A. Simon u H. Knauer, Z. Anorg. Allgem. Chem. 242, 375-92(1939)
- [14] Nathalie Demassieux & Basile Fedoroff, Compt. rend. 208, 1223—5 (1939)

The Thermal Stabilities of Cupric, Nickelous and Cobaltous Hydrated Fluoberyllates

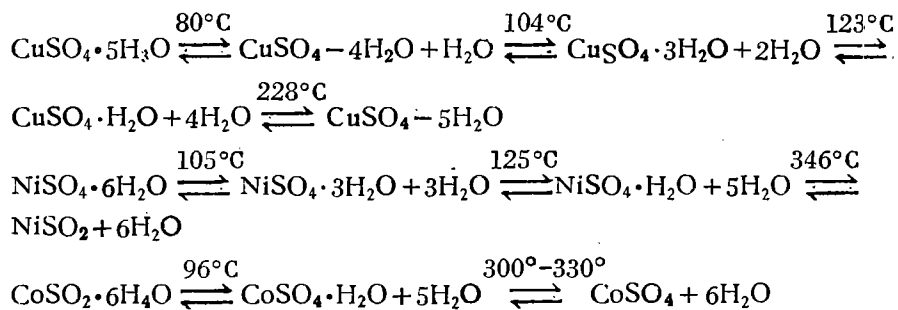
Hung Lui-yu, Shen Chia-shu, Yüan Chüan, Shih Kai-liang et.

Abstract

The crystal properties of cupric, nickelous and cobaltous hydrated fluoberyllates are similar with the corresponding sulfate salts.

These salts are studied by thermal differential and thermal gravimetric methods. Since Be-F bond is weaker than S-O bond, there are without

decomposition of SO_4^{2-} in the process of dehydration of sulfate salts. The processes are reversible and shown as follows:



But in the processes of dehydration of fluorberylate salts after the first steps of dehydration there are accompanying with the evolution of HF and at 400°C the final products are CuO, NiF₂ and CoF₂.