

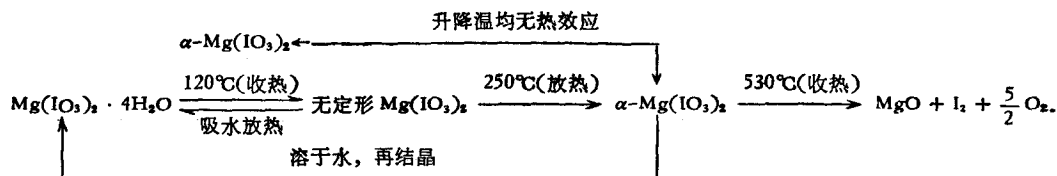
碘酸镁晶体的结构与相变*

梁敬魁 俞育德 丁是玲¹⁾

(中国科学院物理研究所)

提 要

本文用差热分析、高温和室温X射线衍射分析等方法研究了 $Mg(IO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 的相变过程:



$Mg(IO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 晶体属单斜晶系, 空间群为 $P2$ 或 Pm , 每个晶胞含有两个化合式量, 点阵常数为 $a = 8.307 \text{ \AA}$, $b = 6.627 \text{ \AA}$, $c = 8.541 \text{ \AA}$, $\beta = 1.00^\circ 45'$.

我们用X射线粉末法测定了 $\alpha-Mg(IO_3)_2$ 的晶体结构. $\alpha-Mg(IO_3)_2$ 属六角晶系, 其空间群是 $P6_3$. 在 $14^\circ C$ 的点阵参数为 $a = 5.4777 \text{ \AA}$, $c = 5.1282 \text{ \AA}$, $c/a = 0.9362$. 每个单胞含有一个化合式量, $6O^{II}$ 占据在 $6(c)$ 等效位置上, $2I^V$ 占据在 $2(b)$ 等效位置上, Mg^{++} 无序地占据着 $2(a)$ 等效位置的一半. 其原子参数为 $x_c = 0.096$, $y_c = 0.344$, $z_c = 0.162$, $z_b = 0$, $x_a = 0.981$. 从结构来看, 它与 $\alpha-LiIO_3$ 同晶型, 所不同的是 $2(a)$ 位置只有一半被 Mg^{++} 离子占据着, 另一半为空位.

一、引 言

碘酸盐由于 IO_3^- 离子基团具有一未成键的电子对, 当形成不具有对称中心的晶体时, 常具有较强的热电、压电、非线性光学等效应. $\alpha-LiIO_3$ 就是其中一个很好的代表, 它具有优良的非线性光学介质特性^[1]和可取的压电性能^[2,3], 用于激光倍频和作为水浸超声探头. 近十余年来, 为了探索新的电光材料和具有交叉效应的材料, 对碱金属碘酸盐^[4-9]以及 $4f$ 和 $3d$ 电子未填满的稀土和过渡元素的碘酸盐^[10-16]进行了广泛的研究.

Азарова 指出: $Mg(IO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 具有很强的倍频效应^[17], 于 $120^\circ C$ 脱水, 在 $400^\circ C$ 有一收热峰, 认为可能是多型性相变. 而 Jean Bousquet 等人^[18]与 Z. Gontarz 等人^[19]则认为 $Mg(IO_3)_2$ 在升温过程分解以前不存在相变, 同时关于 $Mg(IO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 的面间距 d 值也存在差异^[17,20]. 因此可以认为碘酸镁的相变与结构问题尚未被完全认识. 本文用差热和热失重分析以及高温、常温(包括单晶和多晶)X射线衍射等方法对碘酸镁的相变与

* 1978年2月15日收到.

1) 中国科学技术大学1977年毕业生, 毕业实践参加这项工作.

结构进行了较为系统而全面的研究。

二、原料制备

我们用化学纯的 HIO_3 中和化学纯的碱式碳酸镁 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 至溶液的 pH 值为 7, 静置一昼夜, 过滤除去不溶性的杂质, 将无色透明的水溶液徐徐蒸发, 二次再结晶面获得 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 试样。

碘酸镁水溶液如在 60°C 以下的烘箱中徐徐蒸发就可以得到 $2 \times 3 \times 5 \text{ mm}^3$ 左右的透明小晶体丛生, 或大块不透明的 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体。如果碘酸镁水溶液在 100°C 上下蒸发, 则从水溶液中结晶出来的是小颗粒的 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

三、热学分析

用上述方法二次结晶所得的 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 单晶体或小晶粒研成粉末, 作为差热分析和热失重试验用的样品。

用北京光学仪器厂产的 CR-G 型微差热分析仪进行差热分析, Pt 坩埚, Al_2O_3 作中性体, Pt 圆筒为匀热件, 所用粉末试样约为 50mg, 升降温速度为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 或 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度曲线用 UJ-31 低阻电位差计校正, 冷点为 0°C , 相变温度测量的准确度为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。相变点取开始发生热效应时所相应的温度。

热失重实验用日本岛津 DT-2A 综合热分析仪的热天平部份, 观察试样在升降温过程中重量的变化, 所用粉末试样为 400—800 mg。

图 1 是 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 升温过程的差热分析和热失重分析的典型曲线。

$\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 升降温过程中脱水与相变机理如下图所示:

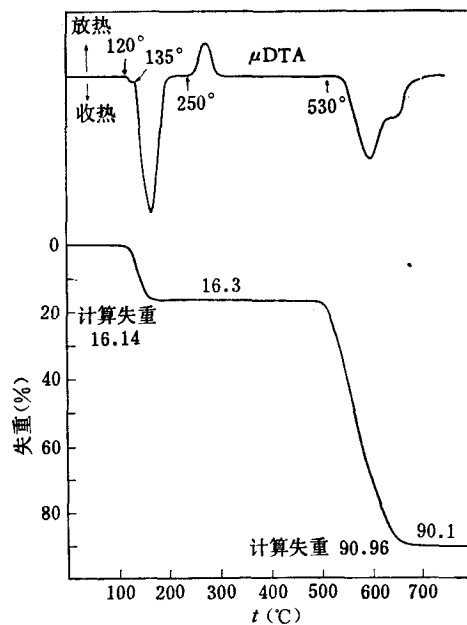
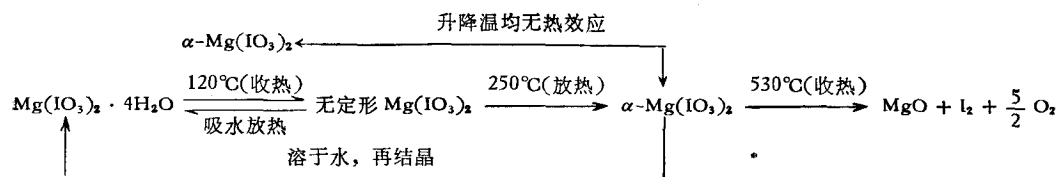


图 1



相变温度和热失重量是经过五次以上不同试样(包括 60°C 和 100°C 蒸发)的差热分析和热失重分析所得结果的平均值。

$\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的升温过程在 120°C 开始脱水, 这个结果与文献 [17] 所得结果一

致。刚脱水的无水 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$, 如降温, 可吸收空气中的水蒸气而复形成 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。这点已被 X 射线物相分析所证实。但可能由于吸水是个缓慢的过程, 因而在微差热分析曲线上没有观察到吸水的效应。如继续升温, 在 250°C 有一放热效应, 试样转变为 $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$, 这一结果与文献 [17] 和 [19] 所报道的不同。这个转变是放热效应, 这说明刚脱水的 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$ 是个亚稳相。它只能在一定的温度范围, 存在一定的时间, 而 $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$ 则可稳定存在于室温, 不易吸水潮解, 甚至在水中也溶解得十分缓慢。从它的水溶液中析出的是 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体。 $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$ 在常压下在未熔化前于 480°C 就开始分解失重(长时间在 460°C 即可分解), 530°C 时可见紫红色 I_2 汽逸出, 残留物经 X 射线物相分析, 证实为 MgO , 这一结果与文献 [19] 所报道的结果相同。

四、 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体的空间群和点阵常数

$\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 单晶体很容易从碘酸镁水溶液在 60°C 以下慢蒸发获得, 它的结构未见报道, 文献上只有相互矛盾的面间距数值^[17,20]。用四元衍射仪测定了 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 属单斜晶系¹⁾。为了测定点阵常数, 我们用 Guinier-de Wolff 单色聚焦透射式照相机照相, 衍射线位置分别经 Al, Si, NaCl 作为内标准校正, CuK_α 辐射。点阵常数测得为 $a = 8.307 \text{ \AA}$, $b = 6.627 \text{ \AA}$, $c = 8.541 \text{ \AA}$, $\beta = 100^\circ 45'$ 。表 1 为 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 面间距 d 值与相应的面指数以及 $\sin^2\theta$ 的计算值 $\sin^2\theta_{\text{calc}}$ 和观察修正值 $\sin^2\theta_{\text{obs}}$ 。从表 1 可见文献 [17] 有关衍射数据显然是不正确的, 文献 [20] 的结果与我们相近, 但他们的分辨率与灵敏度较差。表 1 的衍射强度系用 Guinier-de Wolff 照相所得的结果。

从单晶衍射数据来看, 任何 (hkl) 都有衍射线出现, 因而其空间群应为 $P2/m$, $P2$ 或 Pm 。用 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 单晶磨成粉末, 经二次谐波分析器测试, 证明 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 具有明显的倍频效应²⁾。这表明晶体不具有对称中心, 因而可以认为 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的空间群只可能是 $P2$ 或 Pm 。用比重瓶测得 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的密度为 3.23 g/cm^3 , 因此可以肯定, 每单胞含有两个化学式量。

如果用组成 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体的元素的离子半径来计算堆积系数, 则这个结构的堆积系数 k 为 48%。

$\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 粉末在 X 射线照射下极易产生色心, 单晶体用 MoK_α 辐射进行衍射分析, 强衍射峰的宽度有时宽达 1° 以上, 这表明晶体的完整性较差。

五、脱水后 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$ 的本质

从差热分析可知: 脱水后的 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$ 是个亚稳相。我们用 Guinier-Lenné 高温单色聚焦透射式照相机对这个亚稳相的晶体结构特性进行了研究。 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 用 Al 箔包封, 在 10^{-3} mm Hg 真空度的条件下在 125°C 脱水后照相。在这种情况下所得到的衍射照相可以观察到极其微弱而弥散的相应于 $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$ 的衍射线。脱水后如马上降到室

1) 空间群是由生物物理研究所伍伯牧、赛士琦同志测定的。

2) 倍频效应由本所顾本源、张安东同志测量。

表1 $Mg(IO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 的 $\sin^2\theta$ 的观察值与计算值的比较及面间距 d 值和观察强度 I_{obs}

N	hkl	$\sin^2\theta_{calc}$	$\sin^2\theta_{obs}$	$d_{obs}(\text{\AA})$	I_{obs}
1	100	0.00892	0.00894	8.1545	50
2	110	0.02245	0.02241	5.1493	100
3	11 $\bar{1}$	0.02766	0.02781	4.6225	26
4	111	0.03413	0.03415	4.1713	80
5	200	0.03568	0.03556	4.0878	23
6	012, 01 $\bar{2}$	0.04729	0.04766	3.5311	23
7	102	0.04916	0.04916	3.4769	67
8	112	0.04973	0.05007	3.4452	73
9	21 $\bar{1}$	0.05127	0.05128	3.4063	29
10	020	0.05413	0.05418	3.3119	18
11	20 $\bar{2}$	0.05650	0.05682	3.2341	34
12	120	0.06305	0.06286	3.0747	50
13	12 $\bar{1}$	0.06825	0.06830	2.9497	63
14	21 $\bar{2}$	0.07003	0.07034	2.9066	11
15	121	0.07473	0.07469	2.8208	17
16	10 $\bar{3}$	0.07517			
17	300	0.08030	0.07991	2.7271	35
18	022, 02 $\bar{2}$	0.08789	0.08804	2.5981	25
19	013, 01 $\bar{3}$	0.08949	0.08953	2.5764	21
20	12 $\bar{2}$	0.09033	0.09042	2.5636	10
21	20 $\bar{3}$	0.09223	0.09234	2.5369	23
22	103	0.09459	0.09477	2.5041	17
23	30 $\bar{2}$	0.09464			
24	212	0.09593	0.09569	2.4920	20
25	122	0.10328	0.10311	2.4007	15
26	221	0.10473	0.10428	2.3872	30
27	21 $\bar{3}$	0.10576	0.10632	2.3642	11
28	113	0.10812	0.10826	2.3429	7
29	31 $\bar{2}$	0.10817			
30	222	0.11063	0.11066	2.3174	23
31	023, 02 $\bar{3}$	0.13009	0.13007	2.1375	72
32	031, 03 $\bar{1}$	0.13023			
33	302	0.13348	0.13274	2.1160	20
34	13 $\bar{1}$	0.13590	0.13588	2.0913	19
35	31 $\bar{3}$	0.14065	0.14178	2.0473	16
36	400	0.14276			
37	20 $\bar{4}$	0.14484	0.14571	2.0195	55
38	223	0.14628			
39	322	0.14876	0.14930	1.9951	20
40	402	0.15062	0.15146	1.9811	10
41	41 $\bar{1}$	0.15178			
42	032, 03 $\bar{2}$	0.15550	0.15518	1.9569	14
43	230	0.15748	0.15772	1.9411	20
44	23 $\bar{1}$	0.15944	0.15913	1.9325	12
45	412	0.16415	0.16388	1.9043	18

续 表 1

<i>N</i>	<i>hkl</i>	$\sin^2 \theta_{\text{calc}}$	$\sin^2 \theta_{\text{obs}}$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	l_{obs}
46	114	0.17045	0.16870	1.8769	2
47	132	0.17095	0.17078	1.8654	7
48	304	0.17649	0.17633	1.8358	14
49	411	0.17769	0.17756	1.8293	20
50	323	0.18126	0.18142	1.8099	2
51	124	0.18514	0.18493	1.7926	15
52	223	0.18520			
53	303	0.18539			
54	314	0.19003	0.19122	1.7629	26
55	42 $\bar{1}$	0.19237			
56	204	0.19662			
57	033, 03 $\bar{3}$	0.19774	0.19785	1.7331	23
58	313	0.19893	0.19978	1.7247	42
59	224	0.19895			
60	33 $\bar{1}$	0.20081			
61	005, 00 $\bar{5}$	0.21101	0.21093	1.6785	26
62	233	0.21401	0.21421	1.6656	14
63	412	0.21595	0.21652	1.6567	40
64	11 $\bar{5}$	0.21728			
65	331	0.22023	0.21897	1.6474	14
66	324	0.23064	0.22972	1.6084	26
67	42 $\bar{3}$	0.23401	0.23489	1.5906	33
68	105	0.23610	0.23727	1.5826	20
69	510	0.23658			
70	51 $\bar{2}$	0.23799			
71	414	0.23953	0.23993	1.5738	17
72	501	0.24767	0.24880	1.5455	20
73	503	0.25045			
74	224	0.25074	0.25074	1.5395	19
75	142	0.25271	0.25333	1.5316	22
76	304	0.25420			
77	332	0.25526	0.25560	1.5248	10
78	315	0.25627			
79	422	0.25654			
80	403	0.25755	0.25898	1.5148	13
81	125	0.25786			
82	51 $\bar{3}$	0.26399	0.26402	1.5003	12
83	234	0.26660	0.26671	1.4927	25
84	314	0.26771			
85	520	0.27719	0.27738	1.4637	5
86	522	0.27856			
87	431	0.28591	0.28473	1.4447	6
88	125	0.29025	0.28900	1.4340	10
89	143	0.29155	0.29139	1.4281	25
90	34 $\bar{1}$	0.29555	0.29489	1.4196	6

续表 1

<i>N</i>	<i>hkl</i>	$\sin^2 \theta_{\text{calc}}$	$\sin^2 \theta_{\text{obs}}$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	I_{obs}
91	242	0.29891	0.29908	1.4094	5
92	206	0.30070	0.30096	1.4052	2
93	433	0.30165			
94	415	0.30255			
95	006, 006	0.30385	0.30350	1.3993	2
96	333	0.30718	0.30900	1.3868	10
97	342	0.31115			
98	341	0.31497	0.31510	1.3733	10
99	234	0.31843	0.31918	1.3645	12
100	135	0.32554	0.32782	1.3464	7
101	306	0.32588			
102	404	0.32958	0.32948	1.3430	6
103	612	0.32973			
104	225	0.33319	0.33409	1.3337	12
105	610	0.33475			
106	050	0.33829	0.33773	1.3265	15
107	316	0.33917			
108	414	0.34314	0.34184	1.3185	11
109	522	0.34330			
110	343	0.34361			
111	530	0.34482	0.34566	1.3112	25
112	116	0.34572			
113	601	0.34905	0.34863	1.3056	5
114	315	0.35338	0.35398	1.2957	13
115	135	0.35789	0.35867	1.2872	10
116	052, 052	0.37207	0.37260	1.2629	9
117	250	0.37396			
118	206	0.37839	0.37821	1.2535	10
119	433	0.37936			
120	424	0.38370	0.38395	1.2441	4
121	251	0.38887	0.39026	1.2340	8
122	216	0.39191			
123	252	0.39479	0.39453	1.2273	6
124	443	0.39640			
125	107	0.39979	0.39999	1.2189	6
126	017	0.42709	0.42716	1.1795	12
127	415	0.43205	0.43146	1.1736	8
128	514	0.43635	0.43509	1.1687	7
129	711	0.43651			
130	603	0.45543	0.45663	1.1408	6
131	316	0.45591			
132	335	0.46164			
133	027, 027	0.46664	0.46705	1.1280	6
134	543	0.46697			

温照相,则有时可获得除 Al 箔的衍射线外并无其它衍射线的衍射照相,但在多数情况下,或是脱水不完全,或是脱水温度稍高或时间过长时,则在衍射照相上可能出现 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$ 或它们的混合相。这些结果表明:脱水后的 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$ 实质上是非晶态物质。

在 μ DTA 曲线上升温到 250°C 所出现的放热峰,只是在这个温度上下非晶态的 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$ 结晶化的速度快,使得 μ DTA 曲线上显示热效应。实际上非晶态的 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$ 转变为晶态的 $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$ 是没有固定的温度界限的,在很大的温度范围内都能实现。温度愈高,所需要的时间愈短,在比较低的温度(如 100°C 上下)所得到的 $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$ 的衍射线之所以宽而弥散,是由于在这种情况下所结晶出来的 $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$ 是很不完整的。非晶态的 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$ 在潮湿的空气中很容易吸水转变为 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,但在与水汽隔绝的干燥器中,室温下它转变为 $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$ 相的速度很慢,因而可以亚稳地存在于室温,但如升温到 300°C ,而在湿度较大的空气中冷却至室温,则经 X 射线物相鉴定,仍可发现产物中有 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的存在。这说明在 300°C ,如保温时间不够,仍有部分非晶态没有转变为 $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$ 。

六、 $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$ 的晶体结构

1. 实验部份

$\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$ 可稳定存在于室温。实验用的试样,是 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体经脱水后,研细,并用 350 目筛网过筛,在 $250\text{--}300^\circ\text{C}$ 退火处理三天。

经处理后的粉末试样,用国产 YS-1 型衍射仪, CuK_α 辐射, Ni 滤波,记录衍射线位置和衍射强度。同时还用 Guinier-de Wolff 单色聚焦透射式照相机照相,在所观察的角度范围内与衍射仪所得的结果完全一致,并没有出现衍射仪上未观察到的微弱的超结构衍射线或衍射仪分辨率不够的现象。

2. 衍射线指数的标定和点阵常数的测量

要标定粉末衍射线的指数,首先必须获得准确的 $\sin^2\theta$ 值。用 NaCl 和 Si 标校正衍射仪的读数,测量误差 2θ 为 $\pm 0.01^\circ$ (两个试样各测两次结果的平均)。根据所得的 $\sin^2\theta$ 值,用 Hesse 分析法^[21]成功地标定了全部衍射线的面指数,确定 $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$ 属六角晶系。

根据面指数为 $(hk0)$ 的衍射线,求得点阵常数 a 值,而后用 h, k 小、而 l 大的衍射线,用加权平均的方法求得点阵常数 $c = \sum_i l_i c_i / \sum_i l_i$ 。

$\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$ 在 14°C 的点阵常数为

$$a = 5.4777 \pm 0.0008 \text{ \AA}, \quad c = 5.1282 \pm 0.0010 \text{ \AA}, \quad c/a = 0.9362.$$

根据所测的点阵常数计算出来的 $\sin^2\theta_{\text{calc}}$ 和观察校正值 $\sin^2\theta_{\text{obs}}$ 的比较见表 2。

3. 空间群与等效位置

从表 2 中可以看出:指数为 $(00l)$ 的晶面,只观察到 $l = 2n$ 的衍射线,根据这个消光规律,可能的空间群为 $C_6^2\text{-P}6_3$, $D_6^2\text{-P}6_3/2$, 或 $C_{6h}^2\text{-P}6_3/m$ 。 $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$ 的粉未经二次谐波分析器测试,它具有明显的倍频效应。这表明它是不具有对称中心的晶体结构,因而

表 2 α -Mg(IO₃)₂ 的 $\sin^2\theta$ 和衍射强度 I 的观察值与计算值的比较

N	hkl	$\sin^2\theta_{\text{calc}}$	$\sin^2\theta_{\text{obs}}$	I_{calc}	I_{obs}
1	100	0.02641	0.02640	19.3	18.6
2	101	0.04901	0.04904	116.4	100.0
3	110	0.07922	0.07929	30.4	30.1
4	002	0.09039	0.09042	9.0	6.2
5	111	0.10182	0.10190	2.5	3.6
6	200	0.10563	0.10578	6.2	6.0
7	102	0.11680	0.11676	6.5	7.2
8	201	0.12823	0.12825	19.0	19.1
9	112	0.16961	0.16978	27.3	29.8
10	210	0.18485	0.18473	2.4	2.7
11	202	0.19602	0.19596	2.1	2.6
12	211	0.20745	0.20752	21.3	21.9
13	103	0.22978	0.22973	6.9	7.8
14	300	0.23767	0.23764	7.4	9.2
15	301	0.26027	—	0	—
16	212	0.27524	0.27511	3.1	4.2
17	113	0.28259	—	0.3	—
18	203	0.30900	0.30890	7.1	7.1
19	220	0.31689	0.31691	4.2	4.3
20	302	0.32806	0.32817	6.4	5.3
21	221	0.33949	—	0	—
22	310	0.34330	0.34309	0.9	1.0
23	004	0.36156	—	0.7	—
24	311	0.36590	0.36596	8.2	8.8
25	104	0.38797	0.38838	0.8	7.7
26	213	0.38822		5.8	
27	222	0.40728	0.40734	4.2	3.8
28	400	0.42252	—	0.4	—
29	312	0.43369	0.43335	1.5	1.7
30	114	0.44078	0.43994	4.3	2.1
31	303	0.44104	—	0	—
32	401	0.44512	0.44461	2.4	3.8
33	204	0.46719	—	0.4	—
34	320	0.50174	—	0.6	—
35	402	0.51291	—	0.4	—
36	223	0.52026	—	0	—
37	321	0.52434	0.52503	3.4	3.1
38	214	0.54641	0.54679	1.0	4.3
39	313	0.54667		2.8	
40	410	0.55456	0.55417	2.6	2.5
41	411	0.57716	—	0	—
42	105	0.59134	0.59112	1.8	2.1
43	322	0.59213	—	0.7	—
44	304	0.59923	0.59977	2.4	2.8
45	403	0.62589	0.62569	1.6	2.0

续表 2

<i>N</i>	<i>hkl</i>	$\sin^2 \theta_{\text{calc}}$	$\sin^2 \theta_{\text{obs}}$	<i>I</i> _{calc}	<i>I</i> _{obs}
46	115	0.64415	—	0	—
47	412	0.64495	0.64511	5.1	4.1
48	500	0.66019	—	0.3	—
49	205	0.67056	0.67314	1.4	0.9
50	224	0.67845		2.2	
51	501	0.68279	0.68203	1.3	1.7
52	314	0.70486	0.70575	1.0	5.0
53	323	0.70511		3.6	
54	330	0.71300	0.71351	1.0	0.6
55	331	0.73560	—	0	—
56	420	0.73941	—	0.3	—
57	215	0.74978	0.74992	3.1	2.6
58	502	0.75058	—	0.3	—
59	413	0.75793	—	0	—
60	421	0.76201	0.76132	3.3	2.1
61	404	0.78408	—	0.3	—
62	305	0.80260	—	0	—
63	332	0.80339	0.80404	2.8	1.7
64	006	0.81350	—	0.6	—
65	510	0.81863	—	0.3	—
66	422	0.82980	0.83131	0.9	0.7
67	106	0.83991	—	0.4	—
68	511	0.84123	0.84146	3.7	2.0
69	324	0.86330	0.86341	0.8	3.0
70	503	0.86356		2.6	
71	225	0.88182	—	0	—
72	116	0.89272	0.89250	2.5	1.1
73	315	0.90823	0.90781	4.8	2.8
74	512	0.90902		1.2	
75	414	0.91612	0.91559	7.2	4.0
76	333	0.91637	—	0	—
77	206	0.91913	—	0.8	—
78	423	0.94278	0.94479	4.9	2.2

2 θ > 153° 衍射仪观察不到

空间群只可能是 $P6_3$ 或 $P6_322$ 。用比重瓶测得 $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$ 的密度为 4.65 g/cm^3 。根据 $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$ 的点阵参数,求得每个单胞含有 1 个化学式量。

$P6_322$ 空间群的等效点数为 6 和 2 的, z 值均为固定值——0, 1/4, 1/2, 3/4。根据已知结构的碘酸盐的 IO_3^- 离子基团的键长和键角, $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$ 的空间群不可能属于 $P6_322$, 它的空间群只能是 $P6_3$ 。

对于原子序相差大的元素所组成的化合物, 它的 X 射线衍射强度主要是由重元素的原子位置决定的。由于 I^{V} 和 O^{II} 是按一定的键长和键角组成稳定的 IO_3^- 离子基团, 因而

$\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$ 晶体的 X 射线衍射强度主要取决于 I^{V} 在空间的位置。

我们注意到, 在 $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$ 全部粉末衍射线中, 从表 2 可见, 对于 $(h-k) = 3n$, $l = 2n + 1$ 的衍射线只出现 (111) 一条, 同时很微弱。可以认为, 在这种情况下, I^{V} 对衍射强度是没有贡献的。因而可以设想, 2I^{V} 占据在 $P6_3$ 空间群的 $2(b)$ 等效位置上, 根据 IO_3^- 离子基团的几何条件, 6O^{II} 只能分布在 $6(c)$ 等效位置, Mg^{++} 离子占据 $2(a)$ 等效位置的一半, 另一半空着。即

Mg^{++} 无序地分布在 $2(a)$ 等效位置: $(00z)$, $(0, 0, \frac{1}{2} + z)$ 的一半。

2I^{V} 分布在 $2(b)$ 等效位置: $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z)$, $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + z)$;

6O^{II} 分布在 $6(c)$ 等效位置: (xyz) , $(\bar{y}, x - y, z)$, $(y - x, \bar{x}, z)$; $(\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z)$, $(y, y - x, \frac{1}{2} + z)$, $(x - y, x, \frac{1}{2} + z)$ 。

4. 原子位置及原子间距和键角

在 $h-k = 3n$, $l = 2n + 1$ 的粉末衍射线中只出现 (111) 一条而且是微弱的。显然 (111) 衍射线的强度只能是 6O^{II} 所贡献的。为了使 O^{II} 对 (111) 衍射线有足够大的贡献, 并保持 IO_3^- 离子基团通常可能有的键长和键角, 则 O^{II} 的原子坐标 x, y 值必须分别约为 0 和 $1/3$ 。如让 I^{V} 的 z 值接近于零, 则 O^{II} 的 z 值约为 $1/6$ 。根据离子半径, Mg^{++} 的 z 值可接近于零。

我们还注意到, $(00l)$ 晶面组只出现 (002) 的粉末衍射线, 同时还出现 (310) 衍射线, 而 (104) 衍射线不出现, 也不使附近的 (213) 衍射线的峰形有所改变。根据这些衍射线强度的特点, 我们反复尝试了不同原子参数的组合, 用电子计算机计算, 并与实验结果加以比较。与实验结果符合得比较好的原子参数为

O^{II} 的原子参数: $x_c = 0.096$, $y_c = 0.344$, $z_c = 0.162$;

I^{V} 的原子参数: $z_b = 0$;

Mg^{++} 的原子参数: $z_a = 0.981$ 。

表 2 的衍射强度计算值 I_{calc} 是经过温度因数修正的 ($B = 2$)。取部分衍射强度大的衍射线, 用 $\ln \frac{I_{\text{calc}}}{I_{\text{obs}}}$ 对 $\sin^2\theta/\lambda^2$ 作图, 其斜率即为 B 因子, I'_{calc} 为未经温度因数修正的衍射强度的计算值。从表 2 可见: 衍射强度计算值 I_{calc} 与观察值 I_{obs} 是相符合的。

图 2 是 $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$ 的晶体结构在 z 轴方向的投影图。 $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$ 在 14°C 的离子间距列于表 3 中, 表 4 是 $\text{O}-\text{I}-\text{O}$ 和 $\text{O}-\text{Mg}-\text{O}$ 的键角。

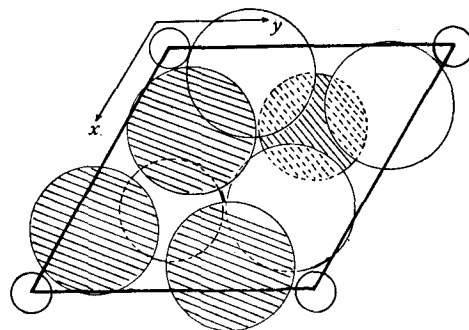


图 2 $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$ 结构在 z 轴方向的投影

小圈表示 Mg^{++} 与空位无序分布, $z = 0.481$ 与 0.981 ;

中圈表示 I^{V} , 带影线圆圈 $z = 0$, 空圈 $z = \frac{1}{2}$;

大圈表示 O^{II} , 带影线圆圈 $z = 0.662$, 空圈 $z = 0.162$

从 IO_3^- 离子基团的原子间距与键角的数值来看, 它们与大部分碘酸盐相类似, I^{V} 与 3 个近邻 O^{II} 的距离为 1.79 \AA , 键角为 $100^\circ 12'$; 与另外 3 个较远的 O^{II} (属另一 IO_3^- 基团)

表 3 $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$ 晶体小于 3 \AA 的离子间距

原 子	离子间距 (\AA)
$\text{I}^{\text{V}}-\text{O}^{\text{II}}$	1.79
$\text{I}^{\text{V}}-\text{O}^{\text{II}}$	2.88
$\text{Mg}^{++}-\text{Mg}^{++(1)}$	2.56
$\text{Mg}^{++}-\text{O}^{\text{II}}$	1.92
$\text{Mg}^{++}-\text{O}^{\text{II}}$	2.35
$\text{O}^{\text{II}}-\text{O}^{\text{II}}$	2.75
$\text{O}^{\text{II}}-\text{O}^{\text{II}}$	2.92

1) 根据 $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$ 的晶体结构, $\text{Mg}-\text{Mg}$ 离子间距还包括 $\text{Mg}-\text{空位}$, $\text{空位}-\text{空位}$ 的间距

表 4 $\text{O}-\text{I}-\text{O}$ 与 $\text{O}-\text{Mg}-\text{O}$ 的键角

原 子	键角数	键 角
$\text{O}-\text{I}-\text{O}$	3	$100^\circ 12'$
	3	$115^\circ 18'$
$\text{O}-\text{Mg}-\text{O}$	3	$98^\circ 21'$
	3	$122^\circ 4'$

为, $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$ 的电导类型和电导率大小是很值得注意的 (目前尚未得到可供测试的单晶). 我们还设想, 在加不太大的压力的情况下 $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$ 可能产生相变, 形成密度较大的新相.

七、 $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$ 的热膨胀

根据 $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$ 的结构特性, 我们对 $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$ 晶体热膨胀系数及其各向异性进行了研究.

我们使用 Guinier-Lenné 单色聚焦透射式高温照相机, 用 Al 箔包封试样, 另加 NaCl 作内标, NaCl 与 Al 的膨胀系数采用文献 [22] 的数据, 校正了不同温度下 $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$ 衍射线的位置, 由于单色聚焦照相机照相, 衍射线十分清晰, 经标准样品校正后, 衍射角测量的准确度可达 $\pm 0.01^\circ$. 根据面指数为 $(hkl0)$ 的衍射线, 先求得点阵常数 a 值, 然后采用 h, k 小, 而 l 大的衍射线, 用加权平均的方法求得 c 值. 再用 c 从 h, k 大, l 小的衍射线用加权平均的方法求 a . 这样反复运算, 最后所得的在不同温度下点阵常数 a 与 c 值, 在最差的情况下可准确到 $\pm 0.002 \text{ \AA}$. 图 3 是 $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$ 的点阵常数 a 与 c , 轴比 c/a , 单胞体积 v 以及沿 z 轴线膨胀系数 α_z 与沿 x 轴线膨胀系数 α_x 随温度的变化.

从图 3 可见: 点阵常数 c 随温度升高而明显增加, 点阵常数 a 则随温度升高缓慢地

的距离为 2.88 \AA , 键角为 $115^\circ 18'$. 其结构与 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 的结构相似, 即 2Li^+ 所占据的 $P6_3$ 空间群的 $2(a)$ 等效位置, 为了保持电价的平衡, Mg^{++} 占据它的位置的一半, 另一半为空位. 在我们热处理的条件下 ($250-300^\circ\text{C}$ 退火再结晶 3 天, 随炉冷却至室温, 14°C 进行 X 射线粉末衍射实验), 没有观察到超结构衍射线的存在, 可以认为, Mg^{++} 离子与空位在晶体中是无序分布的.

$\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$ 在 14°C 的点阵常数 a 略小于 $\alpha\text{-LiIO}_3$, 而 c 值则明显缩小, 约达 1% ($\alpha\text{-LiIO}_3$ 点阵常数 $a = 5.481 \text{ \AA}$, $c = 5.171 \text{ \AA}$ [8,9]). 这可能的原因是: Mg^{++} 与 Li^+ 的离子半径相近 ($r_{\text{Mg}^{++}} = 0.65 \text{ \AA}$, $r_{\text{Li}^+} = 0.60 \text{ \AA}$), 而 $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$ 结构中的 $2(a)$ 等效位置有一半空位所致.

如果用组成 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$ 晶体的元素的离子半径来计算堆积系数, 则这个结构的堆积系数为 52%, 比 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 大 4%.

根据 $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$ 的上述结构特点, 我们认为,

增加。线膨胀系数 α_c 与 α_a 也都随温度升高而增加, α_c 从 100°C 的 $37 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, 增加到 400°C 的 $57 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$; α_a 则从 100°C 的 $3.7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$; 增加到 400°C 的 $13.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。 $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$ 在不同方向线膨胀系数所以有这样的明显差异, 我们认为这是与它的结构特性密切相关的。由于沿 z 轴存在着缺陷的无序分布, 这就使得沿 z 轴线膨胀系数明显地超过沿 x 轴的线膨胀系数。同时还应当指出, 经上述处理后的晶体 $(\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ 脱水后, 在 250—300°C 熟炼三天, 随着熟炼时间的增加, 点阵常数 c 明显地加大, 而 a 则稍稍缩小。我们认为, 这是由于 $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$ 晶体结晶度与完整性进一步提高所致。

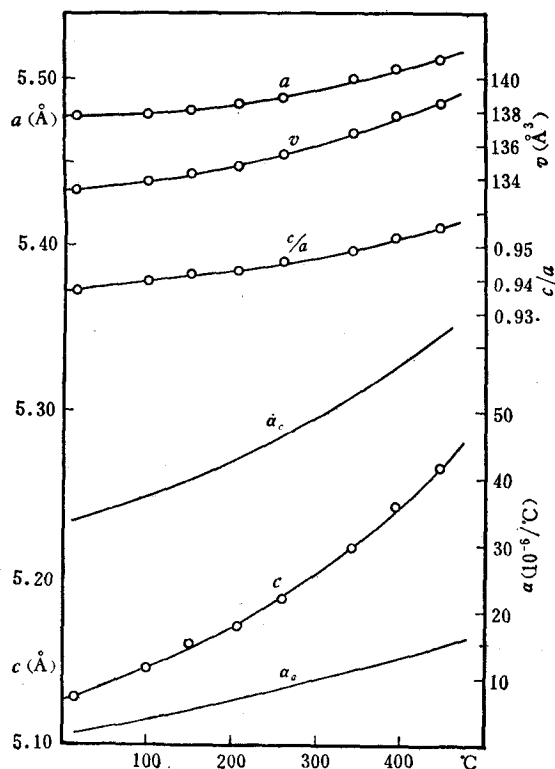


图3 $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$ 点阵常数随温度的变化

参 考 文 献

- [1] F. R. Nash *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **40** (1969), 5201.
- [2] A. W. Warner *et al.*, *J. Acoust. Soc. Amer.*, **47** (1970), 791.
- [3] 北京钢铁研究院探伤组, *物理学报*, **25** (1976), 82.
- [4] J. G. Bergman *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **10** (1969), 2860.
- [5] G. R. Crane, *J. Appl. Cryst.*, **5** (1972), 360.
- [6] S. A. Hamit, *Z. Krist.*, **137** (1973), 412.
- [7] 中国科学院物理研究所碘酸锂晶体研究小组, *物理学报*, **24** (1975), 91.
- [8] A. Rosenzweig *et al.*, *Acta Cryst.*, **20** (1966), 758.
- [9] A. Эмиралев и др., *Кристаллография*, **18** (1973), 1177.
- [10] K. Nassau, *et al.*, *J. Solid State Chemistry*, **7** (1973), 186.
- [11] S. C. Abrahams *et al.*, *J. Solid State Chemistry*, **7** (1973), 205.
- [12] K. Nassau *et al.*, *J. Solid State Chemistry*, **8** (1973), 260.
- [13] S. C. Abrahams *et al.*, *J. Solid State Chemistry*, **8** (1973), 274.

- [14] K. Nassau *et al.*, *J. Solid State Chemistry*, **11** (1974), 314.
 [15] K. Nassau *et al.*, *J. Solid State Chemistry*, **14** (1975), 122.
 [16] S. C. Abrahams *et al.*, *J. Solid State Chemistry*, **16** (1976), 173.
 [17] Л. А. Азарова *и др.*, *Ж. Неор Химии*, **21** (1976), 2801.
 [18] Jean Bousquet *et al.*, *C. R. Acad. Sci. Paris. Ser. C.*, **266** (1968), 951.
 [19] Z. Gontarz *et al.*, *Roczniki Chemii Ann. Soc. Chim. Polonorum*, **48** (1974), 2091.
 [20] ASTM 卡片 20-676.
 [21] R. Hesse, *Acta Cryst.*, **1** (1948), 200.
 [22] Amer. Institute Phys. Handbook 2nd ed.

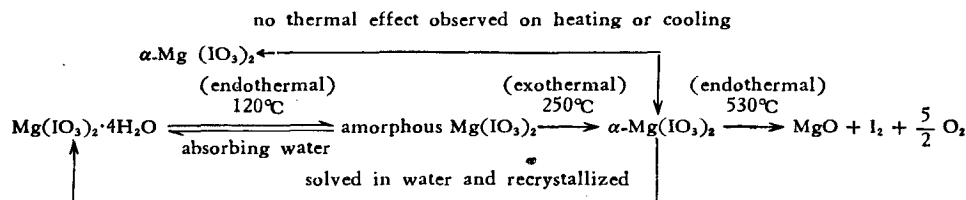
THE STRUCTURE AND PHASE TRANSITIONS OF MAGNESIUM IODATE CRYSTALS

LIANG JING-KUI YU YU-DE DING SHI-LING

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The phase transitions of $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ crystals in the heating process have been investigated by means of thermal analyses and X-ray diffraction at high and room temperatures. The results may be exhibited in the following diagram:



The crystal structure of $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ has been determined by means of the method of single crystal diffraction, it has been found that the space group of $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is P2 or Pm. There are two formula units per unit cell. Lattice parameters are: $a = 8.307\text{\AA}$, $b = 6.627\text{\AA}$, $c = 8.541\text{\AA}$, $\beta = 100^\circ 45'$.

The crystal structure of $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$ has been determined by X-ray powder method. The unit cell of $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$ is hexagonal, with $a = 5.4777\text{\AA}$, $c = 5.1282\text{\AA}$, $c/a = 0.9362$ at 14°C . There is one formula unit per unit cell. The space group is $\text{P}6_3$. 6O^{II} are situated at the $6(c)$ positions, 2I^{V} are situated at $2(b)$ positions, and Mg^{++} -ion is disorderly distributed at half of $2(a)$ positions, the atomic parameters being $X_c = 0.096$, $Y_c = 0.344$, $Z_c = 0.162$, $Z_b = 0$, $Z_a = 0.981$. The crystal structure of $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$ is isomorphic with $\alpha\text{-LiIO}_3$. $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$ is different from $\alpha\text{-LiIO}_3$ only in that the Mg^{++} -ion is disorderly distributed at one-half of $2(a)$ positions and the other half is vacant.