

$\text{Mg}(\text{IO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系的一个新物相 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和溶解度-温度相图

贾寿泉 牛宏达 蒋培植 范先河 李德臻

(中国科学院物理研究所)

1980 年 2 月 24 日收到

提 要

在 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系中发现了一个新的物相二水碘酸镁 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。用称重法测定了 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的溶解度随温度变化的曲线。

由于在压电和非线性光学等方面应用的可能性,近几年来对碘酸盐晶体进行了广泛的研究。其中有关碘酸镁的无机化学和晶体学工作的典型例子有:Виноградов 与 Азарова 在 50℃ 时对 $\text{HIO}_3\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系的研究^[1]和对四水碘酸镁的倍频效应、脱水温度及相变热效应的探讨^[2];Bousquet 等^[3]和 Gontarz 等^[4]所作的碘酸镁相变热分析;Gontarz 等对碘酸盐水化物脱水过程的转变活化能研究^[5];特别是梁敬魁等关于碘酸镁晶体的结构与相变的研究^[6],在四水碘酸镁升降温过程中脱水与相变以及有关晶体结构的较完整的结果,澄清和纠正了前人的一些分歧与错误。

$\text{Mg}(\text{IO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系的研究还可追溯到 1931 年 Hill 与 Moskowitz 用化学方法测定的三种固相(碘酸镁及其四水和十水化合物)与其饱和溶液的平衡图^[7]。

然而在所有上述的实验中均未曾观察到该体系中有其它新相的存在,迄今亦未见有另报道。

我们在常压水溶液中不仅结晶出各种已知的碘酸镁及其水化物晶体,而且还在 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系中发现了一种新的碘酸镁水化物 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 其生成条件见表 1。

各晶相的粉末 X 射线衍射谱列示于图 1 中,从中性溶液结晶出的新相样品经差热分

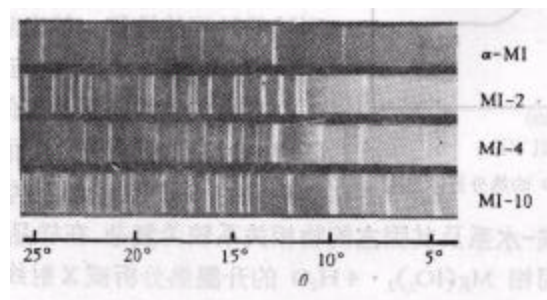


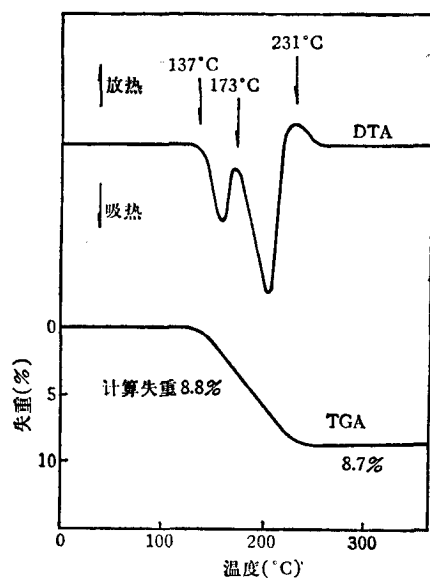
图 1 碘酸镁及其水化物的粉末 X 射线衍射谱

表 1 碘酸镁及其二水、四水化物在水溶液中的生成条件

序号	起始物质及状态	生成条件		物相 ¹⁾ (%)			备注
		温度(°C)	蒸发与搅拌时间(天)	α -MI	MI-2	MI-4	
1	$\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{MgCO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2\text{O}_5 (\text{pH } 5-6)$	40		—	—	100	在水溶液中合成
2	过饱和溶液 + 过量 MI-4 (pH7)	85	4.5 (不蒸发)	100	—	—	起始过饱和度 (S_s) 大
3	过饱和溶液 (S_s 小) + 过量 MI-4 (pH7)	85.5	5.0 (蒸发较慢)	20	80	—	容器上部
				40	60	—	容器中部
				50	50	—	容器下部
4	过饱和溶液 + 过量 MI-4 (pH7)	86.5	7.0 (蒸发较快)	5	80	15	S_s 小
5	4 号母液分成三杯	87.5	7.0 (蒸发较快)	15	85	—	加 α -MI 晶种
				5	95	—	加 α -MI 晶种
6	用 MI-4 配制的饱和溶液 (pH7)	88.8	8.5 (蒸发较快)	—	100	—	自发结晶
7	用 MI-4 配制的饱和溶液 (pH1)	88.2	9.0 (蒸发较快)	—	100	—	自发结晶 (形态较差)

1) α -MI 代表 $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$; MI-2 代表 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; MI-4 代表 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

析与热失重分析(图 2)可以测定该晶体含有 2 个结晶水;热分析后的试样经 X 射线物相鉴定为 $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$, 因而确证了该晶相为二水碘酸镁。其晶面间距 d 与相对强度 I/I_1 值列于表 2。这种新相的粉末倍频效应测量为阳性,表明其晶体结构属于非中心对称类型。

图 2 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 的热分析示意图

为了验证表 1 中的三相转变关系并填补文献相图上的空白^[4,7],我们还用称重法分别测定了它们的溶解度随温度变化的曲线,结果见图 3。

从图 3 的饱和曲线可以看出,在 55°C 以上的高温区,较稳定的晶相是 $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$, 然后是 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, 四水碘酸镁最不稳定。根据 Ostwald 的阶段规则^[8]可以推断,在该温度范围内,当溶液浓度不断增加时,应该首先形成四水化物,其次出现二水化物,最后才结晶出 $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$ 。如果由于三相同步生长而使溶液浓度不断降低,则随着时间的推移,越来越有利于向稳定相的转变。通过这两者的联合,正好可以满意地解释表 1 中各次实验的结果,类似我们在碘酸锂二形性研究中讨论的那样^[9],从而使 Ostwald 规则与我们测定的 S-T 图能够互为佐证。

总的来说,碘酸镁-水系及其固态的物相关系较为复杂,在样品的合成、结晶与生长实验中需特别注意。固相 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 的升温热分析或 X 射线分析均不易观察到二水化物,这是因为两者的脱水温度范围几乎相同^[6];若要获得 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 结晶,必

表 2 二水碘酸镁 X 射线衍射谱线的相应面间距 (d) 与相对强度 (I/I_1)

$d(\text{\AA})$	I/I_1	$d(\text{\AA})$	I/I_1	$d(\text{\AA})$	I/I_1
6.79	2	2.36	10	1.904	50
5.36	40	2.35	30	1.879	5
4.44	5	2.336	10	1.808	80
3.94	50	2.303	35	1.801	5
3.83	45	2.222	5	1.789	15
3.58	70	2.120	15	1.760	10
3.34	100	2.058	50	1.709	30
3.09	50	2.047	15	1.699	20
3.03	50	2.033	10	1.687	20
2.80	60	2.017	40	1.674	25
2.68	35	2.009	20	1.653	75
2.66	15	1.976	65	1.610	60
2.64	30	1.964	10	1.572	45
2.61	10	1.936	20	1.548	25
2.52	50	1.932	20	1.533	45
2.38	50	1.919	15		

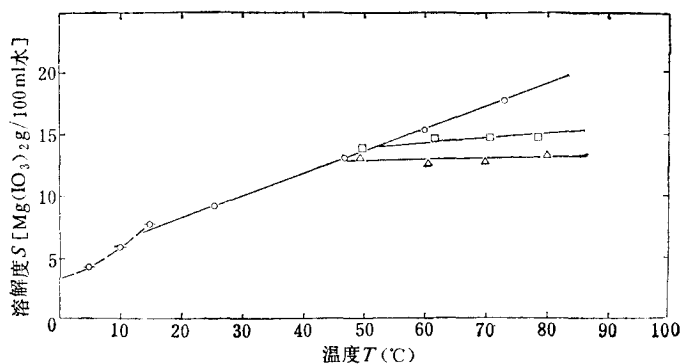


图 3 碘酸镁及其水化物的 S-T 图

----为引自文献[7]; ——为本文测定值
 Δ 为 $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$; $\square$ 为 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
 $\circ$ 为 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\bigcirc$ 为 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

须在适当 S-T 区域的水溶液中才有可能;只要条件合适,在水溶液中也能得到无水碘酸镁。至于图 2 中的双吸热峰是否意味着单水碘酸镁的存在,尚待进一步的探讨。

工作中的热分析和物相分析得到唐棣生与李文秀等同志的帮助,粉末倍频效应由罗田等同志测定,在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] E. E. Виноградов и Л. А. Азарова, *ж. неорг. хим.*, **22** (1977), 1666.
- [2] Л. А. Азарова и др., *ж. неорг. хим.*, **21** (1976), 2801.
- [3] J. Bousquet *et al.*, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C*, **266** (1968), 951.

- [4] Z. Gontarz *et al.*, *Roczniki Chemii*, **48** (1974), 2091.
[5] Z. Gontarz *et al.*, *Roczniki Chemii*, **51** (1977), 1057.
[6] 梁敬魁等, 物理学报, **27** (1978), 710.
[7] A.E. Hill and S. Moskowitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **53** (1931), 941.
[8] W. Ostwald, *Zeit. Physik. Chem.*, **22**(1897), 306.
[9] 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.

A NEW PHASE MAGNESIUM IODATE $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ AND SOLUBILITY-TEMPERATURE DIAGRAM OF $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ SYSTEM

JIA SHOU-QUAN NIU HONG-DA JIANG PEI-ZHI FAN XIAN-HE LI DE-ZHEN

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

Magnesium iodate dihydrate $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was discovered in the $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ system as a new phase. The solubilities of $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ varying with temperature were determined by weighing method.