

二价碘酸盐及其复盐的研究*

梁敬魁 于育德 丁是玲¹⁾

(中国科学院物理研究所)

提 要

本文用X射线粉末衍射与热学分析等方法对碘酸钡、碘酸锶、碘酸钙、碘酸锌、碘酸镉的相变过程、热稳定性和结构进行了研究。对二价碘酸盐之间形成复盐的可能性也进行了探讨。并讨论了二价碘酸盐水化物的稳定性与阳离子电负性的关系。

碘酸盐具有未成键的电子对,其晶体结构多数不具有对称中心,碘-氧八面体显著畸变,这类晶体有可能具有较强的电光、压电、非线性光学等效应。近十余年来,作为探索这类新材料,对碱金属碘酸盐及其复盐,稀土与过渡元素的碘酸盐及其复盐进行了广泛的研究。

有关二价碘酸盐及其复盐只有为数不多的研究工作^[1-4]。本文用差热分析、热失重以及高温、室温X射线衍射等方法对碘酸锶、碘酸钡、碘酸钙、碘酸锌、碘酸镉的相变,热稳定性和结构等进行了研究。为了探索碘酸复盐的形成规律,对二价碘酸盐之间形成复盐的可能性也进行了探讨。

一、实 验 部 分

1. 样品制备

为了制备碘酸锶、碘酸钡、碘酸钙、碘酸锌、碘酸镉,我们用高纯的碳酸盐或纯金属,当量滴入高纯的盐酸,使其全部溶化,过滤,然后再滴入当量碘酸,得到的沉淀物静置12小时,抽滤,用去离子水洗涤至中性,沉淀物为相应的碘酸盐。

二价碘酸盐之间的复盐,按 $A_xB_{1-x}(IO_3)_2$ 配比,用水溶液共沉淀和固态烧结法,将粉末试样研细、混匀,压成小饼,分别在 $300 \pm 10^\circ\text{C}$ 和 $400 \pm 10^\circ\text{C}$ 烧结四天,配制了 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$ 相互间二元系复盐共15个体系,每个体系配制四个试品, x 分别为 0.2, 0.4, 0.6 与 0.8。

2. 物相分析

用 Guinier 单色聚焦相机作物相分析,使用的辐射是 $\text{CuK}\alpha$, 衍射线的 d 值是在样品中加 NaCl 或 Si 作内标修正的。凡在文献中未见报道的,我们列出低角度、强度大的 d

* 1978年12月11日收到。

1) 现在中国科学技术大学工作。

值,以作为以后物相分析的标准。

3. 相变研究

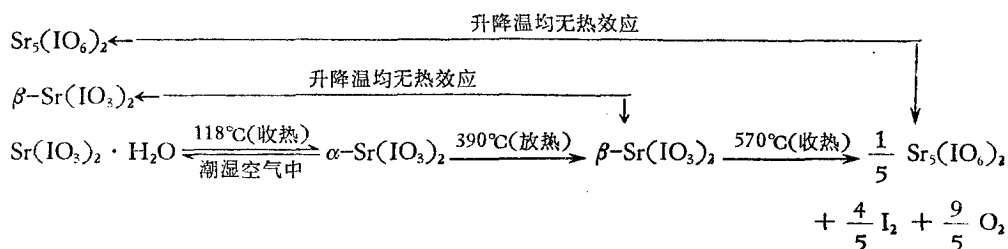
(1) 差热分析 用国产 CR-G 型高温微差热分析仪对试样进行相变研究。实验用 Pt 坩埚, Al_2O_3 粉末作中性体,升降温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 或 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。采用 Pt-PtRh 热电偶,温度曲线用 UJ-31 低阻电位差计测量,这样相变温度测量的准确度为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

(2) Guinier-Lenné 高温照相 在微差热分析研究相变的基础上,用 Guinier-Lenné 单色聚焦高温照相机研究脱水后的不稳相或高温相的结构。所用辐射是 $\text{CuK}\alpha$, 样品包在 Al 箔内,同时以 Al 作内标修正衍射数据。

(3) 热失重 用日本岛津综合热分析仪的热天平部分,来测定试样的脱水及分解过程的失重,实验用 Pt 坩埚, Pt-PtRh 电偶测温。

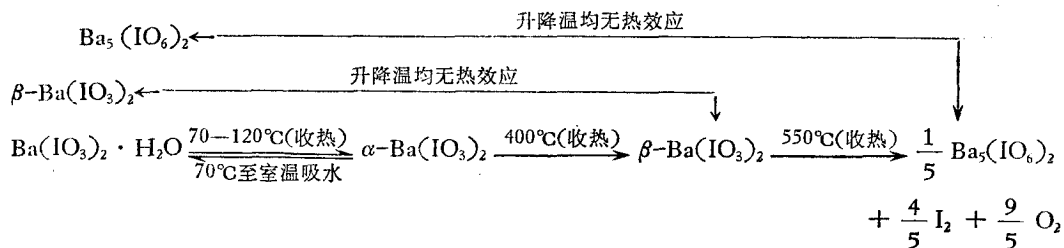
二、结 果

1. 碘酸锶 用上述方法沉淀所得的试样,在室温经热失重及 X 射线物相分析确定为 $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}^{[3]}$ 。试样在升降温过程的相变如下:



$\alpha\text{-Sr}(\text{IO}_3)_2$ 是个不稳相,它在室温干燥的空气中能够转变为 $\beta\text{-Sr}(\text{IO}_3)_2$, 在潮湿的空气中转化为 $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。 $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 脱水的温度并不固定,它与环境的湿度有关,上面所示的脱水与相变温度只是对于新制备的 $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在升温过程转变速度最快的温度。脱水后的 $\alpha\text{-Sr}(\text{IO}_3)_2$ 在 120°C 或真空中室温照相,所得结果相同。表 1 与表 2 分别为 $\alpha\text{-Sr}(\text{IO}_3)_2$ 与 $\beta\text{-Sr}(\text{IO}_3)_2$ 的衍射数据。

2. 碘酸钡 我们所制备的试样经热失重与 X 射线物相鉴定确定为 $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}^{[3]}$, 它在升温过程的相变为



$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 十分稳定, $\alpha\text{-Ba}(\text{IO}_3)_2$ 在空气中,降温到 70°C 就开始吸水转变为 $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 它在 120°C 或室温真空中照相结果相同。 $\beta\text{-Ba}(\text{IO}_3)_2$ 在潮湿的空气中仍十分稳定。表 3 与表 4 是 $\alpha\text{-Ba}(\text{IO}_3)_2$ 与 $\beta\text{-Ba}(\text{IO}_3)_2$ 衍射数据。

表 1 α - $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$ 的面间距 d 值

序 号	l/l_0	$d(\text{\AA})$	序 号	l/l_0	$d(\text{\AA})$	序 号	l/l_0	$d(\text{\AA})$
1	30	6.092	16	50	2.835	31	5	1.762
2	50	5.644	17	20	2.558	32	5	1.749
3	20	4.786	18	20	2.504	33	10	1.731
4	5	4.685	19	15	2.481	34	5	1.693
5	10	4.328	20	10	2.383	35	5	1.671
6	50	4.033	21	10	2.344	36	5	1.652
7	50	3.958	22	15	2.318	37	5	1.622
8	10	3.751	23	10	2.257	38	5	1.604
9	40	3.559	24	20	2.155	39	5	1.591
10	30	3.458	25	20	2.030	40	5	1.573
11	35	3.384	26	5	1.958	41	5	1.557
12	40	3.299	27	5	1.922	42	5	1.510
13	45	3.213	28	20	1.892	43	5	1.492
14	60	3.060	29	10	1.840	44	20	1.435
15	100	2.971	30	20	1.790	45	5	1.386

表 2 β - $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$ 的面间距 d 值

序 号	l/l_0	$d(\text{\AA})$	序 号	l/l_0	$d(\text{\AA})$	序 号	l/l_0	$d(\text{\AA})$
1	10	6.627	19	36	2.363	37	15	1.744
2	22	4.796	20	15	2.307	38	13	1.735
3	12	4.484	21	30	2.267	39	17	1.710
4	17	4.238	22	50	2.201	40	20	1.696
5	15	3.751	23	5	2.185	41	10	1.654
6	23	3.705	24	5	2.137	42	5	1.563
7	40	3.548	25	70	2.112	43	5	1.528
8	100	3.539	26	10	2.058	44	5	1.505
9	25	3.490	27	60	1.963	45	20	1.382
10	57	3.324	28	15	1.933	46	10	1.368
11	94	3.281	29	30	1.889	47	10	1.328
12	40	3.229	30	20	1.873	48	20	1.321
13	76	3.160	31	10	1.863	49	10	1.302
14	42	2.965	32	10	1.843	50	10	1.296
15	75	2.584	33	10	1.817	51	5	1.245
16	42	2.512	34	15	1.784	52	20	1.222
17	11	2.413	35	15	1.765	53	10	1.195
18	10	2.377	36	10	1.751			

3. 碘酸钙 经热失重及 X 射线分析, 证明用上述方法制备的试品是 $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{[3]}$. 在湿度较大的空气中在 $75-95^\circ\text{C}$ 收热脱水转变为 $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 140°C 收热转变为 $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$. 在平衡条件下脱水温度要比这些温度低. 在干燥空气中 $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 能转变为 $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ 在 600°C 分解为 $\text{Ca}_3(\text{IO}_6)_2$.

4. 碘酸锌 碘酸锌所含结晶水数目由于制备条件的不同而不相同, 但它们在空气中均不稳定, 缓慢地脱水形成稳定的无水 $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$. $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$ 升降温不发生相变, 它在 550°C 分解, 得到 ZnO .

表 3 α -Ba(IO₃)₂ 的面间距 d 值

序 号	l/l_0	$d(\text{\AA})$	序 号	l/l_0	$d(\text{\AA})$	序 号	l/l_0	$d(\text{\AA})$
1	5	6.939	13	65	3.337	25	15	2.190
2	5	6.262	14	38	3.103	26	32	2.125
3	5	6.122	15	25	3.086	27	16	2.057
4	73	5.867	16	100	3.022	28	26	1.941
5	7	4.932	17	55	2.901	29	16	1.905
6	29	4.270	18	13	2.668	30	33	1.887
7	48	3.975	19	50	2.553	31	19	1.841
8	8	3.841	20	5	2.443	32	22	1.821
9	14	3.659	21	28	2.382	33	38	1.799
10	58	3.582	22	20	2.298	34	36	1.787
11	36	3.431	23	14	2.276	35	30	1.691
12	23	3.413	24	18	2.227	36	6	1.620

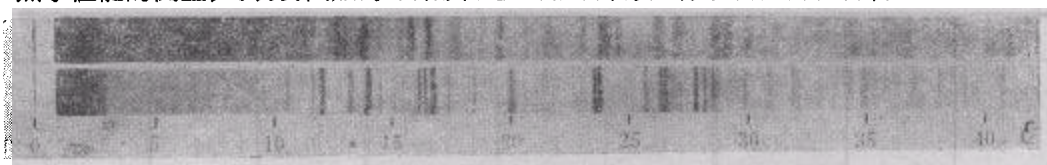
表 4 β -Ba(IO₃)₂ 的面间距 d 值

序 号	l/l_0	$d(\text{\AA})$	序 号	l/l_0	$d(\text{\AA})$	序 号	l/l_0	$d(\text{\AA})$
1	50	5.969	19	15	2.568	37	20	1.789
2	10	4.933	20	5	2.518	38	5	1.746
3	40	4.497	21	5	2.485	39	5	1.702
4	50	3.986	22	10	2.428	40	5	1.682
5	15	3.760	23	15	2.304	41	5	1.587
6	30	3.690	24	40	2.256	42	5	1.564
7	60	3.610	25	10	2.203	43	10	1.498
8	50	3.432	26	20	2.169	44	10	1.455
9	100	3.401	27	20	2.147	45	5	1.448
10	60	3.339	28	10	1.975	46	5	1.421
11	40	3.278	29	10	1.959	47	15	1.392
12	50	3.106	30	5	1.942	48	5	1.368
13	50	3.050	31	15	1.910	49	5	1.321
14	40	2.986	32	15	1.896	50	5	1.294
15	60	2.950	33	10	1.866	51	5	1.235
16	20	2.797	34	15	1.847	52	20	1.206
17	20	2.780	35	10	1.830	53	5	1.167
18	10	2.589	36	5	1.807			

5. 碘酸镉 在我们制备碘酸盐的条件下,大部分得不到含有结晶水的 $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$ 。在升温过程中,低于分解温度 550°C 时,在微差热分析的曲线上,没有观察到相变的热效应。而热失重的实验表明: 从 $80-460^\circ\text{C}$ 试样随温度线性失重 1%。但在恒温时,试样的重量就不再变化。室温 $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$ 的 X 射线衍射花样与 400°C 处理的完全不同,如图 1 所示。 $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$ 室温相的衍射线可用文献 [4] 的结构数据加以解释。在 $80-400^\circ\text{C}$ 范围内不同温度取样时,所得的衍射照片均为它们两相的混合照片,但不同相的含量随温度而不同。对于按化学配比的化合物的同份异构相变按相律应该在一个温度。因而碘酸镉的两相很可能是由于温度不同,氧的含量不同所致。试样在 550°C 以上分解,得到 CdO 。

另外,不论是共沉淀所得的试品,还是固态烧结法所得的试品,经 X 射线物相分析和

热学性能的测量,均表明试品为原始碘酸盐的混合物,没有形成任何化合物。



上图 400°C 热处理后的室温相; 下图 100°C 烘干后的室温相
图1 $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$ 的 Guinier-de Wollf X射线粉末衍射照片

三、讨 论

二价碘酸盐的水化物的稳定性都很低,它们在 100°C 上下或在干燥的空气中脱水.可以认为:碘酸盐水化物的形成或是靠结晶水的偶极矩与阳离子之间的静电作用,或是靠结晶水中的 H 与两个 IO_3^- 根中的各一个 O 原子之间形成氢键的作用^[6]. 对于 Ba, Sr, Ca, Mg, Zn, Cd 的电负性从 Ba 的 0.9 增加到 Cd 的 1.7^[7],其相应碘酸盐的离子性减弱,它们与 H_2O 的静电作用递减. 实验表明:在相同的实验条件下,没有获得 $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$ 的水化物, $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$ 的水化物十分不稳定,在室温即可脱水. 而 $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 则十分稳定,脱水后的 $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ 甚至在较高的温度还十分容易吸水. 同时二价碘酸盐的分解产物与阳离子的电负性也存在着关系,电负性大的阳离子升温分解后,得到 MgO , ZnO 和 CdO ,而对于电负性小的阳离子,则分解的产物为 $\text{Ba}_5(\text{IO}_6)_2$, $\text{Sr}_5(\text{IO}_6)_2$ 和 $\text{Ca}_5(\text{IO}_6)_2$.

参 考 文 献

- [1] 梁敬魁等,物理学报,27(1978),710.
- [2] Z. Gontarz et al., *Roczniki Chemii Ann. Soc. Chim. Polonorum* 48(1974), 2091.
- [3] M. B. Cingi et al., *Acta Cryst.*, 23(1967), 1114.
- [4] H. Bach, *Acta Cryst.*, B34(1978), 263.
- [5] ASTM 卡片 1-0826.
- [6] R. Livingston et al., *J. Chem. Phys.*, 26(1957), 351.
- [7] 陈念貽,键参数函数及其应用,科学出版社,20 页(1976).

AN INVESTIGATION OF DIVALENT IODATES AND THEIR COMPLEX SALTS

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

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The phase transitions, thermal stabilities and crystal structures of strontium iodate, barium iodate, calcium iodate, zinc iodate and cadmium iodate have been investigated by means of X-ray powder diffraction and thermal analyses. The possibilities of formation of complex compound between divalent iodates have been studied. The stability of hydrated divalent iodates is expected to be related to the electronegativity of the corresponding cations.