

研究简报

RbIO₃-HIO₃ 和 CsIO₃-HIO₃ 两个 二元系的研究

傅正民 李文秀 陈立泉

(中国科学院物理研究所)

1981年1月2日收到

提 要

用X射线衍射及差热分析法研究了两系统的相平衡。确定了 RbH₂(IO₃)₂ 的结构(三斜晶系, 点阵常数: $a = 8.338 \text{ \AA}$, $b = 8.244 \text{ \AA}$, $c = 8.254 \text{ \AA}$, $\alpha = 60.66^\circ$, $\beta = 85.58^\circ$, $\gamma = 66.01^\circ$, $z = 2$), 密度 $D_m = 4.61 \text{ g/cm}^3$, CsIO₃-HIO₃ 系中有两个化合物: CsH(IO₃)₂ (为质子导体)和 $3\text{CsIO}_3 \cdot 17\text{HIO}_3$.

一、引 言

碱金属碘酸复盐中能形成离子键化合物的较少^[1], 而碱金属碘酸盐与 HIO₃ 形成的氢键化合物则较多. 文献[2]曾报道合成了 NaIO₃·HIO₃, RbIO₃·HIO₃ 和 RbIO₃·2HIO₃ 等氢键化合物. Hamid^[3] 等曾长出过 KIO₃-HIO₃ 体系中三个氢键化合物的小单晶, 并作过结构分析, 对称性都很低. 但对这类化合物的性质了解得很不够. 我们对 RbIO₃-HIO₃ 和 CsIO₃-HIO₃ 两个二元系的相图进行了研究, 得到了一些确定的结果. 同时对其中的一些化合物的某些物理性质作了测量.

二、样品制备及 X 射线物相分析

1. RbIO₃ 及 CsIO₃ 的制备 原料是国产分析纯 Rb₂CO₃, Cs₂CO₃ 和化学纯 HIO₃. 用水溶液法配制, 见文献[4].

2. 样品制备 由于 HIO₃ 在 120°C 就开始分解, 所以 RbIO₃-HIO₃ 和 CsIO₃-HIO₃ 两体系中的样品都不能用固态烧结法制备, 必需采用水溶液法.

将制得的 RbIO₃, CsIO₃ 分别与 HIO₃ 按不同配比溶于去离子水中, 在室温 (~20°C), 40—50°C 及 70°C 三个温度范围进行恒温蒸发即得.

3. X 射线物相分析 用 Guinier-de Wolff 单色聚焦透射式照相机进行物相分析, CuK_α 辐射, 所得结果列于表 1 中.

RbIO₃-HIO₃ 系中, 只有一化合物, 可用 RbH₂(IO₃)₂ 表示, 其单相区范围从 X 射线分

表1 $\text{RbIO}_3\text{--HIO}_3$ 和 $\text{CsIO}_3\text{--HIO}_3$ 系统不同合成条件的相组份

成 份 mol% HIO_3	水 溶 液 恒 温 蒸 发		成 份 mol% HIO_3	水 溶 液 恒 温 蒸 发	
	$\text{RbIO}_3\text{--HIO}_3$	$\text{CsIO}_3\text{--HIO}_3$		$\text{RbIO}_3\text{--HIO}_3$	$\text{CsIO}_3\text{--HIO}_3$
	50℃ 及 70℃	室温 ¹⁾ 45℃及70℃ ²⁾		50℃ 及 70℃	室温 ¹⁾ 45℃及70℃ ²⁾
0	Rb	Cs	67	X	φ
10	Rb + X	Cs + φ	70	X	$\varphi + \psi$
20	Rb + X	Cs + φ	75	X + H	$\varphi + \psi$
30	Rb + X	φ + Cs	80	X + H	$\psi + \varphi$
40	X + Rb	φ + Cs	85	H + X	ψ
45	X + Rb	φ	90	H + X	$\psi + \text{H}$
50	X + Rb	φ	95	H + X	H + ψ
60	X + Rb	φ	100	H	H
65	X	φ			

Rb— RbIO_3 ; X— $\text{RbH}_2(\text{IO}_3)_3$; Cs— CsIO_3 ; φ — $\text{CsH}(\text{IO}_3)_2$; ψ — $3\text{CsIO}_3 \cdot 17\text{HIO}_3$; H— HIO_3 .

1) 含 85% HIO_3 时, 室温配制, 不易达到平衡态, 以 $\psi + \varphi + \text{H}$ 存在.

2) 在 φ 相区内, 70℃ 配制时, 只有含 60% HIO_3 的样品为单相 φ .

析及化学分析结果可确定为 65—70 mol% HIO_3 . 未得到文献[2]报道的 $\text{RbH}(\text{IO}_3)_2$ 的化合物. 此系中可得 $\text{RbH}_2(\text{IO}_3)_3$ 的单晶体.

$\text{CsIO}_3\text{--HIO}_3$ 系有两个化合物(φ 相和 ψ 相). φ 相为 $\text{CsH}(\text{IO}_3)_2$ 化合物, 室温稳定存在的相区为 45—67 mol% HIO_3 , 在这个范围内都能得到丛生的透明小晶体. 文献[5]报道曾合成过这个化合物.

ψ 相为分子式可写成 $3\text{CsIO}_3 \cdot 17\text{HIO}_3$ 的化合物, 相区很窄, 未获得透明晶体. 它的形成过程经实验证明为如下的顺序: 先是从水溶液中析出 φ 相的小晶体, 并随着水分蒸发, 溶液中 HIO_3 含量变浓, 当达到一定的浓度后, 先析出的 φ 相晶粒重新溶入溶液内, 而后析出白色粉末, 经鉴定为 ψ 相. 它在室温下也能稳定存在.

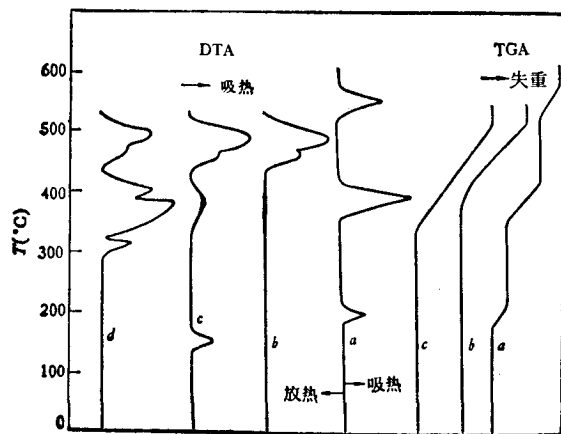
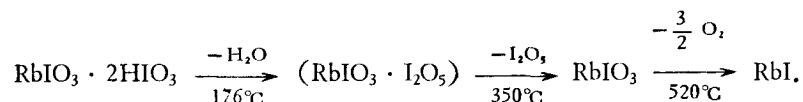


图 1

三、相 变

差热分析用国产 CR-G 型微差热分析仪,热失重分析用日本岛津 DT-2A 综合热分析仪的热天平部分.

图 1 中曲线 *a* 为 $\text{RbH}_2(\text{IO}_3)_3$ 的差热分析和热失重分析曲线. 其分解过程可表示如下:



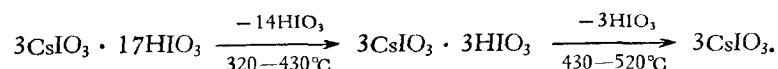
在 176°C 时,相对失重为 2.95% (脱 1 个分子水的理论值为 2.94%). 350°C 时相对失重为 56.37% (理论值为 56.17%). 520°C 时又开始失重,为 RbIO_3 分解,分解产物经物相鉴定为 RbI , 与 JCPDS 卡片 6-218 一致.

图 1 中曲线 *b* 为 $\text{CsH}(\text{IO}_3)_2$ (φ 相) 的差热分析及热失重分析曲线. 它从 425°C 开始出现分解热峰(在开始分解前没有固态相变点),两个热峰都是脱去 HIO_3 , 变成 CsIO_3 . 从热失重分析曲线看到,它实际开始分解的温度要低一些,为 380°C .

图 1 中曲线 *c* 为 $2\text{CsIO}_3 \cdot 3\text{HIO}_3$ 及 $\text{CsIO}_3 \cdot 2\text{HIO}_3$ (φ 相) 的差热分析和热失重分析曲线. 它们都在 134°C 开始脱溶,变成 $\text{CsIO}_3 \cdot \text{HIO}_3 + 3\text{CsIO}_3 \cdot 17\text{HIO}_3$ (即 $\varphi + \phi$), 没有失重. 然后在 320°C 开始分解,此温度和 ϕ 相开始分解的温度相同. 后两个峰则是 $\text{CsIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ 的分解热峰,温度与曲线 *b* 相符.

从图 1 中 *b* 和 *c* 可以看出, φ 相的理想化学式应该是 $\text{CsIO}_3 : \text{HIO}_3 = 1:1$ (克分子比).

图 1 中曲线 *d* 是 $3\text{CsIO}_3 \cdot 17\text{HIO}_3$ (ϕ 相) 的差热分析曲线. 第 1 个峰是 ϕ 相熔化时的吸热峰,开始熔化的温度为 $287^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$. 继续升温则分解,分解情况如下:



在 320 至 430°C 时,相对失重为 61.8% (脱 14 个分子 HIO_3 的理论值为 62.9%). 说明 ϕ 相分解是先脱去部分 HIO_3 变成 φ 相,然后紧接着 φ 相分解生成 CsIO_3 , 这个过程与 X 射线物相分析结果一致.

四、质子导电性

在 $200\text{--}400^\circ\text{C}$ 温度范围内,用国产 CD6 电桥,测量了 $\text{CsIO}_3:\text{HIO}_3$ 为 1:1 和 2:3 (克分子比)的两种样品的交流电导率. 测试频率为 $10\text{--}500\text{kHz}$. 电导率随频率变化不大. 测试结果示于图 2 中. 电导率测试表明:

(1) 两种样品的电导率与温度的依赖性都有转折点. 1:1 和 2:3 样品的转折温度分别为 $\sim 360^\circ\text{C}$ 和 220°C . 此转折温度对应于样品的部分分解.

(2) 两种样品在 200°C 时总电导率均为 $\sim 10^{-6}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. 此时的电子电导率小于

总电导率的1%。因而在转折温度以下 $\text{CsH}(\text{IO}_3)_2$ 以质子导电为主。在高温区电子电导率显著增加,这是样品部分分解所致。

(3) 两种样品在低温区和高温区的质子电导激活能分别相等,都分别等于 0.15eV 和 0.58—0.60eV。

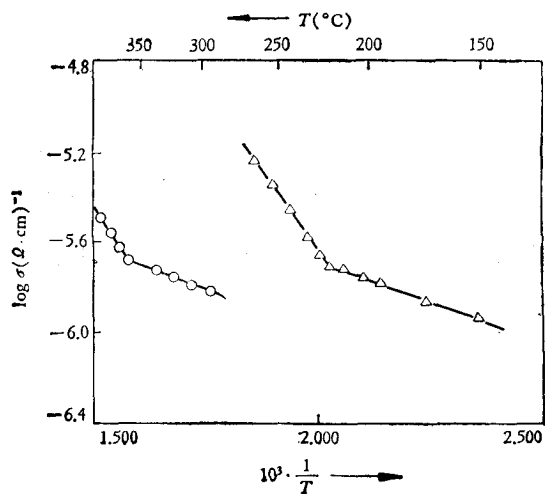


图 2

○—— $\text{CsIO}_3:\text{HIO}_3 = 1:1$ 样品; △—— $\text{CsIO}_3:\text{HIO}_3 = 2:3$ 样品

用 NMR 方法观察到质子谱线的运动变窄现象。对于 $\text{CsIO}_3:\text{HIO}_3 = 1:1$ 的样品, 174K 和 301K 的线宽分别为 48.3 和 0.4kHz, 即变窄了 120 倍。可以认为在碘酸氢铯中, 质子是运动离子。

为了判别质子是作短程运动还是长程运动, 用 $\text{CsH}(\text{IO}_3)_2$ 作电解质, 作了电色显示实验, 发现在电场作用下显示电极的颜色改变了。这是质子作长程运动的证据。研究表

表 2 $\text{RbIO}_3 \cdot 2\text{HIO}_3$ 的面间距 d 的测量值和计算值的比较

序 号	h	k	l	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}	序 号	h	k	l	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}
1	1	0	0	7.523	7.528	20	15	1	0	2	3.035	3.040	60
2	0	1	1	6.829	6.799	30	16	2	2	2	3.005	3.005	10
3	1	1	0	6.471	6.463	10	17	2	1	1	2.947	2.944	20
4	1	1	1	6.014	6.010	10	18	2	0	2	2.819	2.808	60
5	1	0	1	5.641	5.617	10	19	3	1	0	2.751	2.768	30
6	2	1	0	4.097	4.098	20	20	1	2	0	2.608	2.610	50
7	0	1	1	3.917	3.917	30	21	1	1	3	2.556	2.547	10
8	2	1	1	3.807	3.806	40	22	0	2	1	2.521	2.518	20
9	2	0	0	3.761	3.764	40	23	3	0	0	2.510	2.509	10
10	2	0	1	3.565	3.560	10	24	0	3	1	2.444	2.447	30
11	0	2	2	3.407	3.400	90	25	2	0	2	2.403	2.407	20
12	0	2	0	3.245	3.254	100	26	2	1	1	2.343	2.345	10
13	2	2	0	3.232	3.232	100	27	3	0	2	2.223	2.216	20
14	1	1	1	3.068	3.073	40	28	1	3	1	2.075	2.081	10

注: I_{obs} 是目测强度。

明 $\text{CsH}(\text{IO}_3)_2$ 是质子导体。

五、晶体学数据

用水溶液恒温 ($\sim 25^\circ\text{C}$) 慢蒸发法, 得出有一定外形的无色透明的 $\text{RbIO}_3 \cdot 2\text{HIO}_3$ 的小单晶体, 最大可达 $2 \times 3 \times 5 \text{ mm}^3$ 。经过测定它不含结晶水, 没有孪生, 双光轴, 有倍频效应 (因而其结构很可能是没有对称中心的)。经单晶 X 射线衍射分析, 确定该化合物属三斜晶系。点阵常数: $a = 8.338 \text{ \AA}$, $b = 8.244 \text{ \AA}$, $c = 8.254 \text{ \AA}$, $\alpha = 60.66^\circ$, $\beta = 85.58^\circ$, $\gamma = 66.01^\circ$ 。X 射线粉末衍射数据, 是用 Guinierde Wolff 单色聚焦透射式照相机收集的, 加 Si, 作内标以校正衍射角 θ , $\text{CoK}\alpha$ 辐射。用单晶分析测得的点阵常数成功地指标化了 26° 以内的所有衍射线 (见表 2)。 φ 相和 ψ 相的 X 射线粉末衍射线非常多, 可能也属于三斜晶系。

田静华和张玉苓同志做了部分样品制备工作。单晶 X 射线分析结果是生物物理研究所伍伯牧同志提供的。工作中曾同唐棣生同志讨论过, 谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] 唐棣生、李文秀等, 物理, 9(1980), 395.
- [2] J. W. Mellor, A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, 2(1927), 337; 再版 2(1956), 337.
- [3] S. A. Hamid and G. Kunze, J. Cryst. Growth, 32(1976), 126.
- [4] 傅正民、李文秀等, 硅酸盐学报, 9(1981), 91.
- [5] 见 Chem. Abstr. 81: 177328m.

INVESTIGATION OF TWO PSEUDO-BINARY SYSTEMS $\text{RbIO}_3\text{-HIO}_3$ AND $\text{CsIO}_3\text{-HIO}_3$

FU ZHENG-MING LI WEN-XIN CHEN LI-QUAN

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The Phase equilibria in the systems $\text{RbIO}_3\text{-HIO}_3$ and $\text{CsIO}_3\text{-HIO}_3$ have been investigated by means of X-ray diffraction and DTA and TGA methods.

The compound $\text{RbH}_2(\text{IO}_3)_3$ belongs to triclinic system. Its lattice parameters are $a = 8.338 \text{ \AA}$, $b = 8.244 \text{ \AA}$, $c = 8.254 \text{ \AA}$, $\alpha = 60.66^\circ$, $\beta = 85.58^\circ$ and $\gamma = 66.01^\circ$. The measured density $D_m = 4.61 \text{ g/cm}^3$. $Z = 2$.

The $\text{CsIO}_3\text{-HIO}_3$ system has two compounds, φ -phase and ψ -phase. The components of the φ -phase and ψ -phase are $\text{CsIO}_3 \cdot \text{HIO}_3 = 1:1$ (mol) and $\text{CsIO}_3 \cdot \text{HIO}_3 = 3:17$ (mol) respectively. The φ -phase is a proton conductor.