

研究简报

复盐 $K_2Zn(IO_3)_4 \cdot 2H_2O$ 的热化学研究胡军成 万洪文^{*} 许名飞 望天志 屈松生[†](华中师范大学化学系, 武汉 430079) ([†] 武汉大学化学学院, 武汉 430072)关键词: 复盐 碘酸盐 量热法 热化学
分类号: O642.3

钾 锌

碘酸盐和碘酸盐复盐晶体通常具有较大的电偶极矩,因而有良好的电光、非线性光学和电学性能^[1]。七十年代以来, Vinogradov 等人对碘酸盐-碘酸-水系统做了大量的研究工作^[2~4],发现碘酸盐复盐比碘酸盐具有更高的热稳定性。近年来, Rabadjeva 等对碘酸盐复盐合成条件和性质进行了研究,用新方法^[5]合成和复盐 $K_2M(IO_3)_4 \cdot 2H_2O$ ($M = Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}$),并用 DTA、DSC 和 TG 对它们的动力学性质进行了研究。但是对碘酸盐复盐进行热力学研究的较少。前不久,我们曾报道了 $K_2Mg(IO_3)_4 \cdot 2H_2O$ 的标准生成焓^[6],另外几种均未见文献报道。为此,我们参考文献^[5]合成复盐 $K_2Zn(IO_3)_4 \cdot 2H_2O$,并用量热法测定此复盐在 298.2 K 时的标准生成焓。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

KIO_3 、 HIO_3 和 ZnO 均为分析纯试剂; $Zn(IO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 由 ZnO 和 HIO_3 反应制备;所有实验用水均为二次蒸馏水。本实验采用具有恒定温度环境的反应热量计,其原理、构造及标定见文献^[7]。

1.2 热量计的标定

采用标准物质 KCl 对热量计进行标定,温度为 298.2 K, KCl 与水的物质的量之比为 1:1110,经 6 次实验测出 KCl 的溶解焓为 $17531 \pm 25 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$,与文献^[8]值 $17536 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 相符,证明了本热量计的可靠性。

1.3 $K_2Zn(IO_3)_4 \cdot 2H_2O$ 的制备

用 Rabadjeva 提供的方法制备 $K_2Zn(IO_3)_4 \cdot 2H_2O$,将产物放在 330 K 下烘干至恒重,保存在 $CaCl_2$ 的真空干燥器里备用。经热重分析,证实产物为 $K_2Zn(IO_3)_4 \cdot 2H_2O$ 。

1.4 反应热的测定

由 KIO_3 和 $Zn(IO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 生成复盐 $K_2Zn(IO_3)_4 \cdot 2H_2O$ 的反应热,用 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_3

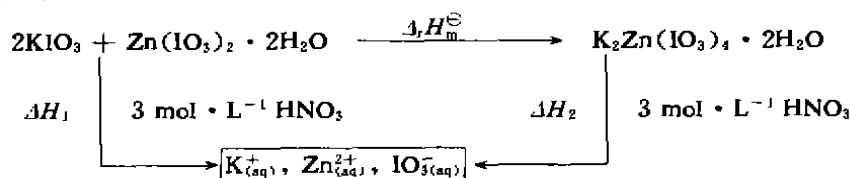
收稿日期:1999-03-01。 收修改稿日期:1999-04-19。

湖北省科委九五攻关项目(No. 630-230896)。

* 通讯联系人。

第一作者:胡军成,男,25岁,硕士研究生;研究方向:热化学。

作溶剂,通过如下热化学循环进行测定,根据 Hess 定律: $\Delta_r H_m^\ominus = \Delta H_1 - \Delta H_2$,因此,只要测出了 ΔH_1 和 ΔH_2 ,便可求得 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。



1.4.1 ΔH_1 的测定

把 KIO_3 和 $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分别在玛瑙研钵内研细,将 KIO_3 和 $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 按 2 : 1 的物质的量准确称取,在 298.2K 的条件下溶于 100.00 mL、3 mol · L⁻¹ 的 HNO_3 中,测定其焓变,经 6 次实验取其平均值即为 $\Delta H_1 = 62.223 \pm 0.028 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。实验结果见表 1。

表 1 $n_{\text{KIO}_3} : n_{\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 2 : 1$ 在 100.00 mL、3 mol · L⁻¹ 的 HNO_3 中的溶解焓

Table 1 Dissolution Enthalpies of $n_{\text{KIO}_3} : n_{\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 2 : 1$ in 100.00 mL 3 mol · L⁻¹ HNO_3 Solution at 298.2K

No	$W_{\text{KIO}_3}/\text{g}$	$W_{\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}/\text{g}$	Q_r/J	$\Delta H_1/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
1	0.1457	0.1543	21.162	62.145
2	0.1457	0.1543	21.223	62.324
3	0.1457	0.1543	21.204	62.267
4	0.1457	0.1543	21.175	62.182
5	0.1457	0.1543	21.172	62.174
6	0.1457	0.1543	21.196	62.243
Ave	—	—	—	62.223 ± 0.028

Note: W is the mass of samples. Q_r is the dissolution heat.

1.4.2 ΔH_2 的测定

把 $\text{K}_2\text{Zn}(\text{IO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 放在玛瑙研钵内研细,准确称取一定量的 $\text{K}_2\text{Zn}(\text{IO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 约 0.3000 g,在 298.2K 的条件下溶于 100.00 mL、3 mol · L⁻¹ 的 HNO_3 中,测定其焓变,经 6 次实验取其平均值即为 $\Delta H_2 = 74.256 \pm 0.049 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。实验结果见表 2。

表 2 $\text{K}_2\text{Zn}(\text{IO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 100.00 mL 3 mol · L⁻¹ 的 HNO_3 中和 $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 100.00 mL 1 mol · L⁻¹ 的 HNO_3 中的溶解焓

Table 2 Dissolution Enthalpies of $\text{K}_2\text{Zn}(\text{IO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 100.00 mL 3 mol · L⁻¹ HNO_3 Solution and $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 100.00 mL 1 mol · L⁻¹ HNO_3 Solution at 298.2K

No	$W_{\text{K}_2\text{Zn}(\text{IO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}/\text{g}$	Q_r/J	$\Delta H_2/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$W_{\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}/\text{g}$	Q_r/J	$\Delta H_3/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
1	0.3051	25.678	74.147	0.3015	11.997	17.985
2	0.3042	25.644	74.268	0.3059	12.156	17.962
3	0.3039	25.672	74.425	0.3064	12.237	18.052
4	0.2952	24.921	74.374	0.3073	12.195	17.938
5	0.3034	25.542	74.169	0.3087	12.297	18.005
6	0.3065	25.798	74.154	0.3043	12.123	18.013
ave	—	—	74.256 ± 0.049	—	—	17.993 ± 0.019

1.5 $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 1 mol · L⁻¹ HNO_3 中的溶解焓的测定

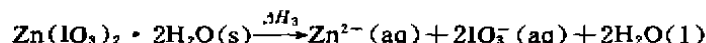
由于 $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 标准生成焓的数据尚未见报道,我们通过测定其在 1 mol · L⁻¹ HNO_3 中的溶解焓来进行计算。把 $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在玛瑙研钵内研细,准确称取一定量的 $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$

$\cdot 2H_2O$ 约 0.3000 g, 在 298.2K 的条件下溶于 100.00 mL、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 中, 测定其焓变, 经 6 次实验取其平均值即为 $\Delta H_3 = 17.993 \pm 0.019 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。实验结果见表 2。

2 结果与讨论

2.1 $Zn(IO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 标准生成焓的求算

$Zn(IO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} HNO_3$ 中的溶解过程为:



$$\Delta H_3 = \Delta_f H_m^\ominus[Zn^{2+}, aq] + 2\Delta_f H_m^\ominus[IO_3^-, aq] + 2\Delta_f H_m^\ominus[H_2O, l] - \Delta_f H_m^\ominus[Zn(IO_3)_2 \cdot 2H_2O, s]$$

从文献[10]查得: $Zn^{2+}(aq)$ 、 $IO_3^-(aq)$ 、 $H_2O(l)$ 的标准生成焓数据分别为 $-151.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-221.12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-285.49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 将以上数据及 ΔH_3 代入上式得 $Zn(IO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 标准生成焓为 $-1182.90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2.2 $K_2Zn(IO_3)_4 \cdot 2H_2O$ 标准生成焓的计算

根据以上实验结果, 通过 Hess 定律, 算出下面反应的焓变:



$$\Delta_f H_m^\ominus = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -12.033 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

又从文献[9]查得: KIO_3 的标准生成焓数据为 $-507.87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 可得到 $K_2Zn(IO_3)_4 \cdot 2H_2O$ 的标准生成焓为 $-2210.68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2.3 讨论

在 $Zn(IO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 标准生成焓的求算过程中, 作出两点近似处理: 其一, 取用标准生成焓数据, 忽略了它与实验状态的微小差别; 其二, 忽略了实际系统的微小混合热效应。此两项的忽略相对于溶解焓的误差是可行的。

根据文献[10]所提供的方法, 以及文献[5]中的 DSC 数据也可估算出 $K_2Zn(IO_3)_4 \cdot 2H_2O$ 的标准生成焓: $\Delta_f H_m^\ominus[K_2Zn(IO_3)_4 \cdot 2H_2O, s, 298K] = -2246.17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这种方法中 $\Delta H^\ominus$ 的准确性取决于仪器的精度, 且 $\Delta H^\ominus$ 的值是在 475.1K 和 508.6K 之间测得的, 这样就和标准状态之间存在着一定的差异, 说明这一方法只能用来估算标准生成焓; 前一方法温度能准确的控制在 298.2K 的条件下进行实验, 且实验精度高, 推荐 $K_2Zn(IO_3)_4 \cdot 2H_2O$ 标准生成焓为 $-2210.68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

参 考 文 献

- [1] Vinogradov E. E., Lepeshkov I. N. *Zh. Neorg. Khim.*, 1978, 23(7), 1952.
- [2] Vinogradov E. E., Azatova L. A. *Zh. Neorg. Khim.*, 1977, 22(6), 1666.
- [3] Karataeva I. M., Lepeshkov I. N. *Zh. Neorg. Khim.*, 1979, 24(5), 1375.
- [4] Serebrennikova G. M., Vasilieva L. V. *Zh. Neorg. Khim.*, 1979, 24(5), 1378.
- [5] Maneva M., Rabadjeva D. *Thermochim. Acta*, 1994, 21, 267.
- [6] YU Yun(俞芸), WANG Tian-Zhi(望天志), QU Song-Sheng(屈松生) *Wuli Huaxue Xuebao(Acta. Phys.-Chem. Sinica)* 1998, 14(10), 936.
- [7] WANG Chun-Xing(汪存信), SONG Zhao-Hua(宋昭华), XIONG Wen-Gao(熊文高), QU Song-Sheng(屈松生) *Wuli Huaxue Xuebao(Acta. Phys.-Chem. Sinica)* 1991, 7(5), 586.

- [8] Montgomery R. L. et al *J. Chem. Thermodynamics*, 1977, 9, 915.
- [9] YAO Yun-Bin(姚允斌), XIE Tao(解 涛), GAO Yin-Min(高英敏) *The Handbook of Physical Chemistry* (物理化学手册), Shanghai Science and Technology Press, 1985.
- [10] Rabadjeva D., Maneva M. *Thermochem. Acta*, 1997, 293, 117.

THERMOCHEMICAL INVESTIGATION OF A DOUBLE SALT $\text{K}_2\text{Zn}(\text{IO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

HU Jun-Cheng WAN Hong-Wen XU Ming-Fei WANG Tian-Zhi QU Song-Sheng¹

(Department of Chemistry, Central China Normal University, Wuhan 430079)

(¹College of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

The standard enthalpy of formation ($\Delta_f H_m^\ominus[\text{K}_2\text{Zn}(\text{IO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{s}, 298.2\text{K}] = -2210.68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) of a double salt $\text{K}_2\text{Zn}(\text{IO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is determined by solution calorimetry in a isoperibol reaction calorimeter. The calorimetric solvent is an acid solution consisting of $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$. According to the HESS Law, we designed a rational thermochemical cycle. Simultaneously, the $\Delta_f H_m^\ominus_{298.2\text{K}}$ was calculated from the data of the DSC curve. The values obtained by the two methods were compared.

Keywords: double salt iodate calorimetry thermochemistry