

无水钾镁矾类复盐 $(A^+)_2(B^{2+})_2(SO_4)_3$ 的热化学*

周亚平 张瑞 万洪文 詹正坤 许名飞

(华中师范大学化学系 武汉 430079)

关键词: 硫酸复盐, 溶解量热法, 标准摩尔生成焓

无水钾镁矾类复盐 $(A^+)_2(B^{2+})_2(SO_4)_3$ 是由 $A^+ = NH_4, K, Rb, Tl, Cs$ 和 $B^{2+} = Cd, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Mg$ 组成的一类硫酸盐或铬酸盐化合物. 由于该类化合物具有铁弹性活性、铁电活性以及强一级相变等多种功能特性, 引起人们极大的研究兴趣. 在物理性质、动力学性质、晶体结构、相变机理和应用研究等方面有大量的文献报导^[1-4]. 但有关标准热化学数据尚未见文献报导. 本文采用新型的恒温反应热量计, 用溶解量热的方法, 测定了 $(NH_4)_2Cd_2(SO_4)_3$ (以下简称 ACS) 和 $K_2Cd_2(SO_4)_3$ (以下简称 KCS) 在 298.2 K 时的标准摩尔生成焓.

1 实验与结果

1.1 试剂与仪器

$(NH_4)_2SO_4$ 和 K_2SO_4 均为 AR 级 (含量大于 99.0% (质量分数, 下同)), $CdSO_4$ 由 $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ AR 级 (含量大于 99.0%) 在 873K 的电炉内恒温 1 h 脱水^[9]得到. ACS 按文献 [8, 9] 方法制备和提纯, KCS 按文献 [3] 方法制备和提纯. 量热标准物质 KCl 为国产高纯试剂, 含量大于 99.99%, 使用前在 408 K 下烘 6 h 干燥. 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、构造及标定方法见文献 [5].

1.2 热量计的标定

测试前, 用量热标准物质 KCl 对热量计进行标定, 测试温度为 298.2 K. KCl 和水的物质的量比为 1:1110, 经六次实验测出 KCl 的摩尔溶解焓变^[6]为 $17531 \pm 25 J \cdot mol^{-1}$, 与文献^[7]值 $17539 \pm 0.005 J \cdot mol^{-1}$ 或 $17564 \pm 0.04 J \cdot mol^{-1}$ 相符.

1.3 反应热的测定

1.3.1 热化学循环

KCS 具有负的溶解度系数^[3], 故采用 $3 mol \cdot L^{-1}$ 的 HNO_3 溶液作为量热溶剂; ACS 直接用二次蒸馏水作为量热溶剂. 通过热化学循环 (见下图), 根据 Hess 定律, $\Delta_r H_m = \Delta_s H_1$ (反应物) - $\Delta_s H_2$ (产物), 由实验测定两个反应的 $\Delta_s H_1$ 和 $\Delta_s H_2$, 就可分别求出两个反应的摩尔溶解焓.

1.3.2 $\Delta_s H_1$ (反应物) 的测定

把两个反应的反应物 K_2SO_4 和 $CdSO_4$ 以及 $(NH_4)_2SO_4$ 和 $CdSO_4$ 分别用玛瑙研钵研细, 按反应的计量比 1:2 在 0.3 至 0.4 g 间准确称量, 分别溶于 100.00 mL 的量热溶剂, 在 298.2 K 温度下测定其溶解焓变, 经 5 次实验取平均值, 其结果见表 1.

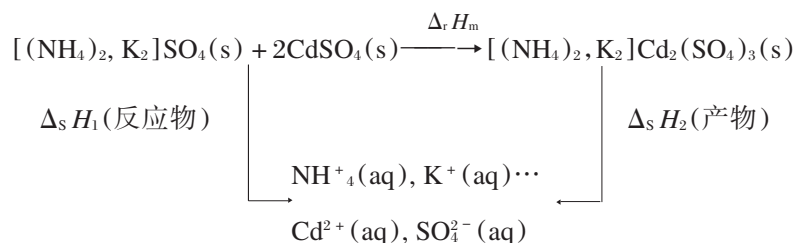
1.3.3 $\Delta_s H_2$ (产物) 的测定

表 1 [(NH₄)₂SO₄ + 2CdSO₄]和[K₂SO₄ + 2CdSO₄]在水和 3 mol · L⁻¹HNO₃ 溶液中的溶解焓Table 1 Dissolution enthalpies of [(NH₄)₂SO₄ + 2CdSO₄] and [K₂SO₄ + 2CdSO₄] in water or 3 mol · L⁻¹ HNO₃ solvent respectively. (298. 2K, R = 996. 0Ω, I = 19. 672 mA)

No.	W ₁ /g	ΔE _s /ΔE _c	Δ _s H ₁ /kJ · mol ⁻¹	No.	W ₂ /g	ΔE _s /ΔE _c	Δ _s H ₁ /kJ · mol ⁻¹
1	0. 3790	0. 879	82. 42	1	0. 3562	0. 610	11. 06
2	0. 3804	1. 218	82. 30	2	0. 3566	0. 640	10. 62
3	0. 3794	1. 102	82. 05	3	0. 3564	0. 556	10. 72
4	0. 3791	1. 175	82. 38	4	0. 3565	0. 590	10. 27
5	0. 3800	1. 135	82. 31	5	0. 3565	0. 490	10. 54
average			82. 29 ± 0. 06	average			10. 64 ± 0. 13

ΔE_s and ΔE_c—Voltage change during sample dissolution and electrical calibration respectively. Δ_sH = (ΔE_s/ΔE_c)² R_tc(M/m); W₁ and W₂—mass of [(NH₄)₂SO₄ + 2CdSO₄] and [K₂SO₄ + 2CdSO₄]

表 2 ACS 和 KCS 分别在水和 3 mol · L⁻¹ HNO₃ 溶液中的溶解焓Table 2 Dissolution enthalpies of ACS and KCS in water or 3 mol · L⁻¹ HNO₃ solvent respectively. (298. 2K, R = 996. 0 Ω, I = 19. 672 mA)

No.	W(CAS)/g	ΔE _s /ΔE _c	Δ _s H ₂ /kJ · mol ⁻¹	No.	W(KCS)/g	ΔE _s /ΔE _c	Δ _s H ₂ /kJ · mol ⁻¹
1	0. 3929	0. 490	66. 61	1	0. 3558	0. 386	15. 78
2	0. 3894	1. 010	66. 54	2	0. 3578	0. 716	15. 84
3	0. 3876	0. 992	66. 68	3	0. 3604	0. 671	15. 90
4	0. 3833	1. 060	66. 61	4	0. 3625	0. 881	16. 04
5	0. 3794	0. 851	66. 66	5	0. 3624	0. 453	15. 94
average			66. 62 ± 0. 02	average			15. 91 ± 0. 04

把产物 ACS 和 KCS 分别用玛瑙研钵研细,在 0. 3 至 0. 4 g 间准确称量,并分别溶于 100. 00 mL 的量热溶剂中,在 298. 2K 条件下,经 5 次实验测定溶解焓变,其结果见表 2.

2 结果与讨论

2.1 ACS 的标准摩尔生成焓

根据实验结果:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m(\text{ACS}) &= \Delta_s H_1 - \Delta_s H_2 \\ &= (82. 29 \pm 0. 06) - (66. 62 \pm 0. 02) \\ &= 15. 67 \pm 0. 08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

根据热力学原理:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m(\text{ACS}) &= \Delta_f H_m^\ominus[\text{ACS}, \text{s}, 298. 2\text{K}] - \\ &\Delta_f H_m^\ominus[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{s}, 298. 2\text{K}] - \\ &2\Delta_f H_m^\ominus[\text{CdSO}_4, \text{s}, 298. 2\text{K}] \end{aligned}$$

式中, (NH₄)₂SO₄ 和 CdSO₄ 标准摩尔生成焓^[10], 分别为 -1180. 85 kJ · mol⁻¹ 和 -933. 28 kJ · mol⁻¹, 代入上式, 得到 Δ_fH_m[⊖][ACS, s, 298. 2K] 为 -3031. 74 ± 0. 08 kJ · mol⁻¹.

2.2 KCS 的标准摩尔生成焓

求算方法同上. Δ_fH_m(KCS) 为 -5. 27 ± 0. 17 kJ · mol⁻¹, Δ_fH_m[⊖](K₂SO₄, s, 298. 2K)^[10] 为 -1433. 69 kJ · mol⁻¹, 所以, Δ_fH_m[⊖](KCS, s, 298. 2K) 为 -3305. 52 ± 0. 17 kJ · mol⁻¹.

2.3 讨论

在上述两个反应的热化学循环中, 反应物和产物的溶解终态分别一致, 由日本岛津 UV-160 紫外可见光谱仪定性验证. 求得 ACS 和 KCS 的标准摩尔生成焓值为 -3031. 74 ± 0. 08 kJ · mol⁻¹ 和 -3305. 52 ± 0. 17 kJ · mol⁻¹.

References

- 1 Dilanian R A, Izumi F, Kamiyama T. *J. Phys. Chem. Solids*, **1999**, **60**: 1423
- 2 Ukeda T, Itoh K, Moriyoshi C. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1995**, **64**: 504
- 3 Hikita T, Sato S, Sekiguchi H. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1977**, **42**: 1656
- 4 Sahoo P K, Bose S K, Sircar S C. *Thermochim Acta*, **1979**, **31**: 303
- 5 Wang CX, Song ZH, Xiong WG, *et al. Acta Phys. -Chim. Sin.*, **1991**, **7**(5): 586
[汪存信, 宋昭华, 熊文高等. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **1991**, **7**(5): 586]
- 6 Hu Juncheng, Wan Hongwen, Xu Mingfei. *Thermochim Acta*, **2000**, **345**: 135
- 7 Krisyuk V V, Sysoey S V, Fedotova N E. *Thermochimica Acta*, **1997**, **307**: 107
- 8 Garcia-clavel M E, Scpvert-Buxados M P. *Thermochimica Acta*, **1985**, **92**: 509
- 9 Garcia-clavel M E, Sepvert-Buxados M P. *Thermochimica Acta*, **1989**, **144**: 65
- 10 Dean J A. *Lange's Handbook of Chemistry*. 12th Ed. New York : McGraw-Hill Press. 1979

Thermochemical Studies on the Langbeinite-Type Double Sulfate Salts, (NH₄)₂Cd₂(SO₄)₃ and K₂Cd₂(SO₄)₃*

Zhou Ya-Ping Zhang Rui Wan Hong-Wen Zhan Zheng-Kun Xu Ming-Fei

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

Abstract The standard molar formation enthalpies of (A⁺)₂Cd₂(SO₄)₃ [A⁺ is NH₄⁺ or K⁺] are determined from the enthalpies of dissolution ($\Delta_s H_m$) of [(A⁺)₂SO₄(s) + 2CdSO₄(s)] and (A⁺)₂Cd₂(SO₄)₃(s) in twice distilled water or 3 mol · L⁻¹ HNO₃ solvent respectively, at 298.2 K, as:

$$\Delta_f H_m^\ominus[(\text{NH}_4)_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3, \text{s}, 298.2\text{K}] = -3031.74 \pm 0.08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus[\text{K}_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3, \text{s}, 298.2\text{K}] = -3305.52 \pm 0.17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Keywords: Double sulfate salts, Solution calorimetry, The standard molar enthalpy of formation