

研究简报

差热分析(DTA)法研究五水硫酸铜的失水过程

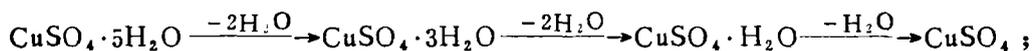
潘云祥 冯增媛 吴衍荪

(天津师范大学化学系)

关键词: 差热分析 硫酸铜

关于五水硫酸铜的失水过程有不同的说法。归纳起来,主要有以下几种:

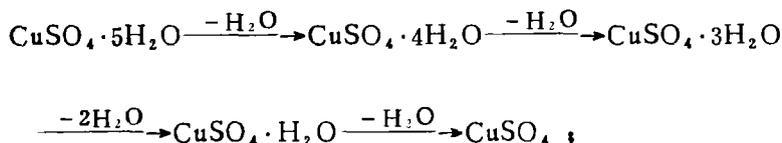
1. 五水硫酸铜的失水过程分三步进行⁽¹⁾, 即



2. 五水硫酸铜的失水过程分两步进行⁽²⁾, 即



3. 五水硫酸铜的失水过程分四步进行⁽³⁾, 即



众所周知,五水硫酸铜的失水过程是固态反应的一种,它要比均相反应复杂得多。固态反应与许多反应条件(如加热速率、反应体系与环境的热交换、反应体系的气氛、反应物的量以及反应物颗粒的大小等)有着密切的关系。因此,只笼统地谈其失水过程而不规定其反应条件是不够严格的。上述关于五水硫酸铜失水过程的种种说法,只可能是某一特定条件下的宏观反映,并不能表示五水硫酸铜失水的实际过程。要弄清楚这个问题,DTA技术则为我们提供了良好的研究方法。

实 验

选用分析纯的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 固体, 将其过筛, 按颗粒大小进行分类, 使用的仪器为Rigaku差热分析仪, 气氛为静态空气, 选用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为参比物。

结果与讨论

1. 选用颗粒大小为 0.2—0.25 mm 的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 进行实验, 加热速率为 $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; 得到的差热曲线如图 1 中曲线 a 所示。由图可以清楚地看出, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 在失

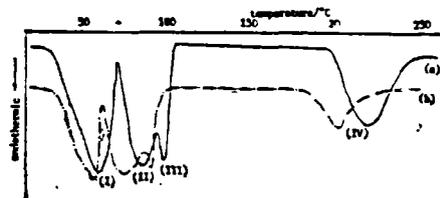


图 1 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的 DTA 曲线

Fig. 1 DTA curves of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.2—0.25mm)

(a) heating rate: $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

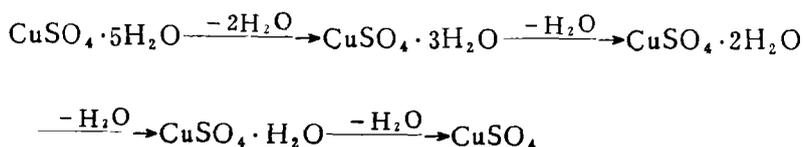
(b) heating rate: $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

水过程中共给出四个差热峰。显然, 失水过程是分为四步进行的, 即每个差热峰相当于一次失水反应。进一步的定量测定表明(见表 1), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的失水过程如下:

表 1 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 各失水差热峰的定量数据(一)

Table 1 Data of Dehydrated Peaks of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (一)

wt. of sample (mg)	temp. of peaks top (°C)	temp. range of dehydration (°C)	wt. of lost H_2O (mg)	theor. wt. of lost H_2O (mg)	correspond to the number of lost H_2O molecule
14.00	63	(I) 39—72	2.15	2.02	2
13.80	63	(I) 39—72	3.55	3.98	3
	87	(II) 76—92			
15.10	63	(I) 39—72	4.35	4.35	5
	87	(II) 76—92			
	101	(III) 98—112			
12.75	63	(I) 39—72	4.55	4.60	5
	87	(II) 76—92			
	101	(III) 98—112			
	234	(IV) 200—260			



就是说, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的失水分子数顺序为 2, 1, 1, 1。

改用 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率, 得到形状类似的差热曲线(图 1 中曲线 b)。进一步的定量实验测定也完全证实了上述的实验结论。

采用上述两种不同的加热速率, 得到的第(I)失水峰和第(II)失水峰之间的峰谷谷底接近于基线, 表明这两个失水峰能较好地分开; 而第(II)、(III)失水峰之间的峰谷谷底较高, 远离基线, 表明这两个失水峰较难分开。事实上, 只有在加热速率较低、反应物颗粒不大的实验条件下, 反应体系和环境(加热炉、测温热电偶等)接近于热平衡状态时, 比较靠近的差热峰才有可能分开。而且, 反应体系与环境越接近热平衡状态, 连续峰的分离效果越佳。

2. 选用相同颗粒大小(0.2—0.25mm)的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 加热速率改为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 结果只得到三个差热峰(图 2 中曲线 a)。进一步的定量测定(见表 2)表明, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的失水过程分三步进行, 其失水分子数的顺序为 2, 2, 1, 即:

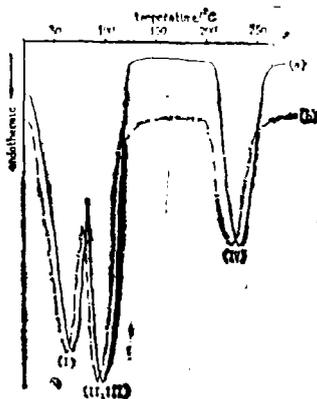
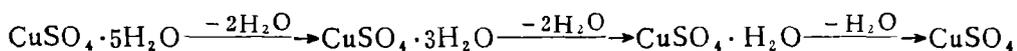


图 2 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的 DTA 曲线
Fig. 2 DTA curves of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
(0.2—0.25 mm)
(a) heating rate $10^\circ\text{C}/\text{min}$
(b) heating rate $5^\circ\text{C}/\text{min}$

表 2 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 各失水差热峰的定量数据(二)

Table 2 Data of Dehydrated Peaks of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (二)

wt. of sample (mg)	temp. of peaks top ($^\circ\text{C}$)	temp. range of dehydration ($^\circ\text{C}$)	wt. of lost H_2O (mg)	theor. wt. of lost H_2O (mg)	correspond to the number of lost H_2O molecule
14.65	74	(I) 40—85	2.45	2.11	2
14.65	74	(I) 40—85	4.20	4.17	4
	110	(II) 103—121			
14.65	74	(I) 40—85	5.30	5.28	5
	110	(II) 103—121			
	233	(III) 205—260			

这是由于加热速率快,反应体系与环境远离热平衡状态,因而反应体系的温度总是落后于环境的温度,表现出峰温变高(以低温部分的差热峰为显著),而且第(Ⅰ)、(Ⅲ)两个失水峰不能分开而成为相当于失去两个水分子的一个差热峰。

在加热速率为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的实验条件,得到形状类似的差热曲线(图2中曲线b)。定量测定,同样得到 $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 失水分子数的顺序为2,2,1;只是相应的峰温略有变化。

3. 选用大于 1 mm 的 $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体颗粒进行实验,尽管加热速率较小($3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$),亦得到其失水分子数顺序为2,2,1的结论,即第(Ⅰ)、(Ⅲ)失水峰不能分开而合并为一个(图3)。这是因为晶体颗粒大时,其热传导跟不上环境温度的变化,晶粒外层失水反应先于晶粒内层的失水反应,从而使得分步的失水过程发生部分的重叠,造成第(Ⅰ)、(Ⅲ)两个失水峰的合并和第(Ⅰ)、(Ⅰ)两个失水峰谷底升高。

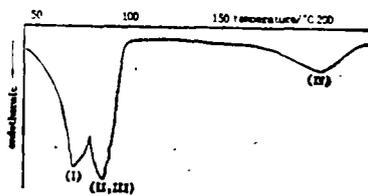


图3 大晶粒 $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的DTA曲线(加热速率 $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

Fig.3 DTA curve of the large grain of $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (heating rate $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

结 论

实验结果表明,在加热速率缓慢、晶体颗粒较小的条件下,加热的过程接近于热平衡状态, $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的失水过程分四步进行,失水分子数的顺序为2,1,1,1。通常在教科书或手册上关于 $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 失水过程的种种说法则是反应体系与环境远离热平衡状态下的一种宏观反映,并不代表其失水反应的实际情况。此外,失水过程是在一定温度区间内进行的,故而标出失水温度区间比指定为某一温度更接近于实际情况。

参 考 文 献

- [1] 北京师范大学等校编,无机化学(下册)(第二版),高等教育出版社,(1986).
傅鹰,大学普通化学(下册),人民教育出版社,(1981).
尹敬执、申泮文,基础无机化学(下册),人民教育出版社,(1980).
W.H.内博盖尔等,普通化学,人民教育出版社,(1979).
杨德壬等,无机化学—大学基础化学自学丛书,上海科技出版社,(1981).
- [2] CRC, Handbook of Chemistry and Physics, 63 th(1982—1983).
顾庆超等,化学用表,江苏科技出版社,(1979).
- [3] B.Ю.卡尔雅金,И.И.安捷洛夫著,于忠等译,无机化学试剂手册,化学工业出版社,(1985).

STUDIES ON ANHYDRATION OF $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ USING DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS

Pan Yunxiang Feng Zengyuan Wu Yansun

(*Department of Chemistry, Tianjin Normal University*)

At present time, there are several ways to explain the anhydration of copper(II) sulphate pentahydrate. Most of chemists consider that the anhydration is undertaken via three steps, others think it would be done through two steps.

The present studies on the anhydration of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ using DTA, show that under thermal equilibrium condition anhydration is finished via four steps. Water molecules are removed from $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in the order of 2,1,1,1. The temperature range closing thermal equilibrium for each step of anhydration depends on the experimental conditions (such as heating rate, size of grain, etc.), and is present in this work.

Keywords DTA copper sulphate