

氯化镁生成热的测定

刘树深

(桂林冶金地质学院应用化学系)

翟宗玺 夏树屏

(中国科学院盐湖研究所, 西宁, 810008)

摘 要 利用氧化镁与 2.5mol/L 氯化镁溶液反应制备氯化镁(A)和(B)。在微量量热计上测得样品在 2.163mol/L 盐酸中的溶解热, 据溶解热与比值 n 的关系求得(A)和(B)的溶解热, 进而获得它们的生成热。

主题词 溶解热; 生成热/氯化镁

分类号 O652.7; O614.22

0 引 言

青海盐湖提钾后的副产品氯化镁长期以来得不到合理开发利用。国家《七·五》重大攻关项目“青海盐湖提钾和综合利用”明确提出解决大量氯化镁的利用问题, 使“镁水泥的开发利用”提上了议事日程, 给我国“以土代木”运动又点缀了时代信息。氯化镁作为镁水泥的主要原料, 具有不可估量的应用前景。氯化镁(A) [$5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$] 和氯化镁(B) [$3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$] 是组成镁水泥骨架结构的主要组份, 其物理化学性质包括热化学性质研究是开发镁水泥, 提高镁水泥性能的重要依据。本文在制备(A)和(B)及其混和物的基础上, 研究了化合物(A)和(B)的生成热测定方法, 并发现, (A)和(B)混和体系溶解热具有良好加和性, 从而可准确地得到二化合物的溶解热, 进而依据热化学循环求取其生成热。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

氧化镁(A.R), 北京化工厂生产; 2.5mol/L 氯化镁(A.R)溶液(北京红星化工厂); 2.163mol/L 盐酸溶液(25°C); 碱式碳酸镁 [$\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], 分析纯, 北京化工厂生产, 其它化学试剂。

三颈反应瓶(2000ml)和恒温水浴(控温精度 $\pm 1^\circ\text{C}$), 自制; 空气恒温箱($20 \pm 1^\circ\text{C}$), 自制; Calvet微量量热计, 法国 SETRAM 公司生产。

1.2 氯化镁(A)和(B)的制备和表征

称取不同活性氧化镁(碱式碳酸镁在 500°C , 600°C , 700°C , 800°C , 900°C 下煅烧制

1993年1月6日收稿。

第一作者简介: 刘树深, 男, 1961年出生, 硕士, 分析化学专业。

得的氧化镁和分析纯氧化镁) 固样各 6g 左右, 于 20℃ 下加入到盛有 1L 2.5mol/L MgCl_2 溶液的反应器中, 恒温搅拌溶解 2~3h, 待悬浊液稍澄清后, 抽滤除去不溶残渣, 滤液置入 20℃ 空气恒温箱中, 让其缓慢析出晶体。待晶体析出后, 在不同时间间隔取样抽滤, 固相以无水酒精洗至无 Cl^- 为止, 在红外灯下烘干或自然晾干, 再置饱和 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液上平衡 6 天, 以保证晶体有足够结晶水, 移入干燥器除去表面吸附水, 即得氢氧化镁晶体。

氢氧化镁晶体用化学分析法分析 Mg^{2+} , Cl^- , OH^- 含量以确定化学式。继而借红外光谱、粉晶 X 射线衍射谱及热分析技术确定各晶体的结构。更详细的资料参见文献[1, 2]。

1.3 氢氧化镁溶解热 (ΔH_s) 的测定

在微量分析天平上称取一定量氢氧化镁固样装入量热反应器的内玻泡中, 移取 1.5ml 2.163mol/L 盐酸溶液并准确称重置于反应器外玻管中。而后将反应器密封于不锈钢套管内, 浸入 25℃ 的恒温池 (精度 $\pm 0.001^\circ\text{C}$), 待热平衡 (约 2 小时) 后, 打开测量开关, 开启数字积分器, 清零, 并在记录纸上记下清零位置, 打破内玻泡, 使固液混合溶解并反应, 自动记录热焓曲线并打印各时刻积分值。校正积分面积, 求出热焓。

同理测定各种氧化镁和氯化镁在 2.163mol/L 盐酸中的热焓变化。

2 结果与讨论

2.1 氢氧化镁形成与放置时间的关系

实验说明, 氢氧化镁 [$n\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$] 中 n 的大小随结晶过程中放置时间的增长而变小。 m 值却无多变化。变化关系如图 1。显然, 反应结晶过程中, 初期析出

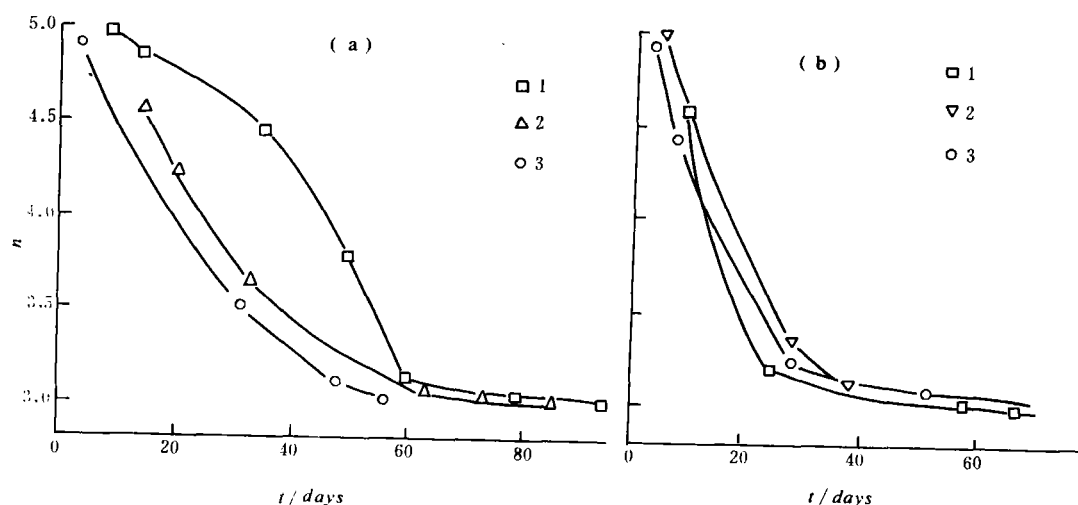


图 1 n 与放置时间的关系

Fig. 1 The relationship between n and placing time

a: 1-500℃ 煅烧 b: 1-700℃ 煅烧
 2-600℃ 煅烧 2-900℃ 煅烧
 3-800℃ 煅烧 3-A. R. MgO

化合物(A), 但(A)不稳定, 易转化为(B)。后期析出化合物(B), (B)很稳定。因此, (A)的纯组分制备条件需严格控制, 这给生成热测定增加了困难。

2.2 热焓曲线面积校正方法

本实验中遇到5种类型的热焓曲线(图2)。图中 n_1 , n_2 , n_3 分别为 t_1 , t_2 , t_3 时刻由Calvet量热计打印的积分值, 真实积分面积为图中阴影部分。经过简单解析可得各种曲线阴影部分面积即校正面积公式:

$$S_A = n_1 - \frac{n_2 - n_1}{\left(\frac{t_2 - t_0}{t_1 - t_0}\right)^2 - 1}$$

$$S_B = S_1 - n_1 + \frac{n_2 - n_1}{2\left(\frac{t_2 - t_0}{t_1 - t_0} - 1\right)}$$

$$S_C = n_1 - \frac{n_2 - n_1}{2\left(\frac{t_2 - t_0}{t_1 - t_0} - 1\right)}$$

$$S_D = S_1 - n_1 + \frac{n_2 - n_1}{\left(\frac{t_2 - t_0}{t_1 - t_0}\right)^2 - 1}$$

$$S_E = S_1 - n_1 + \frac{t_1 - t_0}{2}$$

$$\left(\frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} + \frac{n_3 - n_1}{t_3 - t_1} - \frac{n_3 - n_2}{t_3 - t_2}\right)$$

式中 S_1 为基线上方热焓曲线所包的面积。这是因为Calvet量热计采用基结上下方双通道打印方式。

由上述公式求得校正曲线后, 可依据 $Q = K \cdot S$ 获取热焓变化, 此处即溶解热 ΔH_s 。式中 K 为仪器标定常数。溶解热结果列于表1。

2.3 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶解热

测得某物质溶解热数据, 是求取该物质生成热的方法之一。测定溶解热的方法很多^[3,4]。也有人测得了无水氯化镁在盐酸溶液中的溶解热^[5]。文献^[6]报道了化合物(A)和(B)的溶解热测定方法, 作者利用氯化镁溶解热与结晶水数目的线性关系, 分别获得了(A)和(B)的溶解热。显然, 这种方法首先要制备纯净的化合物, 另外要控

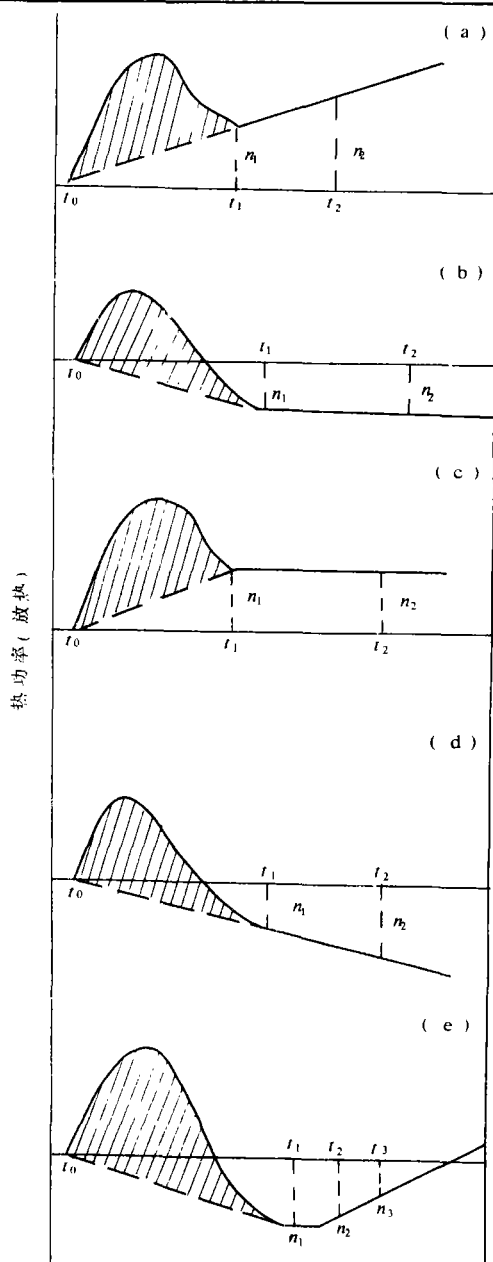


图2 热焓曲线

Fig 2 Heat content curve

表1 氯氧化镁在 2.163mol/L 盐酸中溶解热

Table 1 The heat of solution of magnesium oxychloride in 2.163mol/L HCl.

序号	<i>n</i>	<i>m</i>	固样重(mg)	盐酸重(g)	$\Delta H_s(\text{J/g})$	相对平均偏差(%)
1	4.99	8.07	1.5595	4.56	996.05	0.341
2	4.90	7.86	1.5595	5.75	989.16	0.373
3	4.59	7.53	1.5592	4.92	944.14	0.327
4	4.02	7.90	1.5585	4.62	862.20	0.366
5	3.53	8.14	1.5551	5.04	794.20	1.059
6	3.28	8.31	1.5603	5.24	754.74	0.733
7	3.22	7.56	1.5580	4.33	748.05	0.645
8	3.08	8.22	1.5596	5.66	727.11	0.157
9	3.01	7.53	1.5548	4.39	723.81	0.877
10	3.00	8.36	1.5546	4.58	718.02	0.677

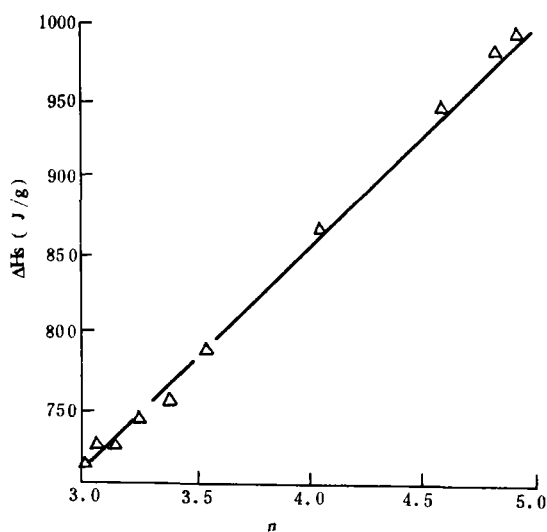
制结晶水的数目, 前已证明, 要做到这两条是非常困难的。经研究发现, 结晶水数目为 8 时, 条件最易控制。更重要的是, 发现了只生成 2 种氯氧化镁 (即 A 和 B), 且其溶解热具有加和性。如设混和物通式为 $n\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 以 ΔH_s 对相应的 n 作图 (图 3) 得直线。线性方程为: $\Delta H_s = 293.98 + 141.35 \cdot n$ 相关系数达 0.9997。由线性方程易于得到 (A) 和 (B) 的溶解热分别为: $\Delta H_{s,A} = 531.34 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H_{s,B} = 297.46 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

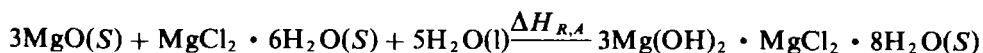
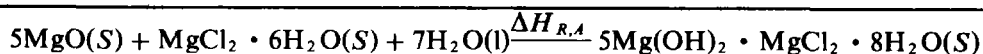
2.4 化合物 (A) 和化合物 (B) 的生成热 (ΔH_f)

由溶解热求取生成热, 首先必须知道反应热, 另外水的溶解热 (也称稀释热) 也是重要的。

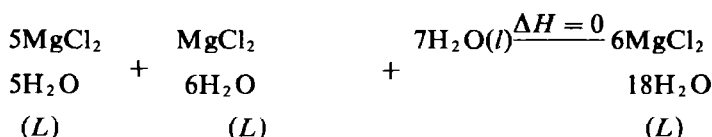
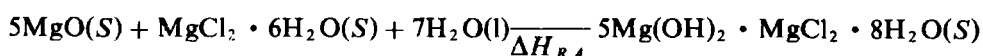
2.4.1 水在 2.163mol/L 盐酸中的溶解热 反应过程中生成释放的水或消耗的水在盐酸溶液中有溶解热。本体系中, 因盐酸量远大于固样 (MgO , MgCl_2 , (A), (B) 等) 量, 放出的水极少, 可视 $\Delta H_{s,\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{ KJ/mol}$ 。

2.4.2 反应热 $\Delta H_R(25^\circ\text{C})$ 设生成 (A) 和 (B) 的反应分别为:

图3 ΔH_s 与 n 的关系Fig. 3 The relationship between n and ΔH_s



考虑如下热化学循环 (绝热条件)



同理, 也可设计生成 (B) 的热化学循环。故

$$\Delta H_{R,A} = 5\Delta H_{S,\text{MgO}} + \Delta H_{S,\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} - \Delta H_{S,A}$$

$$\Delta H_{R,B} = 3\Delta H_{S,\text{MgO}} + \Delta H_{S,\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} - \Delta H_{S,B}$$

不同来源氧化镁的 $\Delta H_{S,\text{MgO}}$ 有所不同, 因而反应热有所不同。 $\Delta H_{S,\text{MgO}}$ 越大, ΔH_R 也就越大。表 2 列出了 4 种不同 MgO 的 Δ_S , 反应热 $\Delta H_{R,A}$ 、 $\Delta H_{R,B}$ 。

表 2 反应热和生成热 (KJ/mol)

Table 2 Heat of reaction and heat of formation

序号	MgO 来源	$\Delta H_{S,\text{MgO}}$	$\Delta H_{R,A}$	$\Delta H_{R,B}$	$\Delta H_{f,A}$	$\Delta H_{f,B}$
1	600℃	138.78	169.69	125.64	7670.85	5853.43
2	700℃	146.76	209.61	149.59	7710.77	5877.38
3	800℃	160.34	277.53	190.34	7778.69	5918.13
4	900℃	150.48	227.41	160.75	7728.57	5888.54
均值					7722.22	5884.37

2.4.3 25℃ (A) 和 (B) 的生成热 ΔH_f 根据 2.4.2 求得的反应热 ΔH_R 数据可求得生成热 ΔH_f :

$$\Delta H_{f,A} = \Delta H_{R,A} + 7\Delta H_{f,\text{H}_2\text{O}} + \Delta H_{f,\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} + 5\Delta H_{f,\text{MgO}}$$

$$\Delta H_{f,B} = \Delta H_{R,B} + 5\Delta H_{f,\text{H}_2\text{O}} + \Delta H_{f,\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} + 3\Delta H_{f,\text{MgO}}$$

据文献〔7〕选择 H_2O , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 MgO 的标准生成热数据, $\Delta H_{f,A}$ 和 $\Delta H_{f,B}$ 的计算结果列于表 2。结果表明, MgO 溶解热虽因活性不同而不同, 所得 $\Delta H_{f,A}$ 和 $\Delta H_{f,B}$ 却几乎相同。

本法所得结果与文献〔6〕吻合, 但相比较至少有两大优点。

(1) 样本制备条件易控制。不必制备不稳定的纯化合物 (A), 也不必获得难形成的不同结晶水的化合物。

(2) 数据处理简单。不必有两条直线, 且线性关系良好容易重复。

3 结 论

制备了化合物(A)和(B)。在量热计上测定了各氯化镁溶解热 ΔH_s ,进而据 $\Delta H_s \sim n$ 的线性关系求得 $\Delta H_{s,A}$ 和 $\Delta H_{s,B}$ 。考虑热化学循环原理获得了反应热,继而求得生成热: $\Delta H_{s,A} = 7722.22 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{f,B} = 5884.37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。本法简单,数据可靠。

承蒙西安近代化学研究所胡荣祖教授的指导和帮助,特此致谢。

参 考 文 献

- 1 夏树屏,黄继芬,刘树深. 氯化镁制备和物理化学性质研究. 盐湖研究, 1988, (4): 30~39
- 2 中科院盐湖研究所分析室. 卤水和盐的分析方法, 北京: 科学出版社, 1988
- 3 J. L. Qscron, Some reflections on changes in the field of solution calorimetry over the Post twenty-five years. *Thermochimica Acta*, 1986, 100: 271~282
- 4 F. Rodante and A. Onofri, calculation method for constant-environment temperature calorimeter. *Thermochimica Acta*, 1985, 94: 239~247
- 5 C. shin and C. M. Criss, standard enthalpies of formation of anhydrous and aqueous magnesium chloride at 298.15K. *J. chem. Thermodynamics*, 1979, 11: 663~666
- 6 E. S. Newman, A study of the system Magnesium Oxide-Magnesium chloride-Water and the Heat of Formation of Magnesium Oxide. *J. Research of the NBS*, 1955, 54(6): 347~355.
- 7 R. C. Weast, *CRC Handbook of chemistry and Physics*, 63th. 1982~1983.

DETERMINATION OF HEAT OF FORMATION OF MAGNESIUM OXYCHLORIDE

Lin Shusheng

(Department of Applied Chemistry, Guilin College of Geology)

Zhai Zongxi Xia Shupin

(Institute of Salt Lake, Academia sinica)

Abstract

Magnesium oxychloride sample (A) and (B) are obtained by the reaction between MgO and $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solution. The heat of solution of samples in $2.163 \text{ mol/L HCl aq.}$ solution is determined by CALVET microcalorimeter. The heat of solution of (A) and (B) from the linear relationship between ratio n and heat of solution are derived and calculating their heat formation is then perfected.

Key words Heat of solution; Heat of formation; Magnesium oxychloride