第3卷 第3期 含能材料 Vol. 3, No. 3
1995年9月 ENERGETIC MATERIALS September, 1995

M(NTO)$_n$和M(NTO)$_n$·mH$_2$O的热化学和热力学性质

胡荣祖 孟子晖
(西安近代化学研究所,西安 710061)

摘要 本文着重介绍了用Calvet微量热量计在298.15K下测定了20种M(NTO)$_n$·mH$_2$O(M=金属;NTO=3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮;M=Li,n=1,m=2;M=Na,K,n=1,m=1;M=Mg,Mn,Co,Ni,n=2,m=8;M=Ca,n=2,m=4;M=Ba,n=2,m=3;M=Y,Yb,n=3,m=6;M=La,Ce,Pr,Sm,Eu,Gd,n=3,m=7;M=Nd,n=3,m=8;M=Tb,Dy,n=3,m=5)在水中的溶解焓和KNTO·H$_2$O(cr)与CuSO$_4$(aq)、Pb(NO$_3$)$_2$(aq)和Zn(NO$_3$)$_2$(aq)的沉淀反应焓。利用测得的溶解焓和沉淀反应焓数据,计算了这20种M(NTO)$_n$·mH$_2$O和3种沉淀反应产物[Cu(NTO)$_2$·2H$_2$O,Pb(NTO)$_2$·H$_2$O和Zn(NTO)$_2$·H$_2$O]的标准生成焓。用Kapustinskii公式计算了20种M(NTO)$_n$(M=Li,Na,K,n=1;M=Mg,Ca,Mn,Co,Cu,Zn,n=2;M=Y,La,Ce,Pr,Nd,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Yb,n=3)的晶格能,进而算出了它们的晶格焓。结果表明,镧系元素原子序数(Z)及离子半径(r)与NTO镧系金属盐的晶格能(ΔU_L^θ)和晶格焓(ΔH_L^θ)之间有如下线性关系:$\Delta U_L^\theta=-2840-14.55Z$,$R'=-0.9941$;$\Delta U_L^\theta=-4664+950.6r$,$R'=0.9983$;$\Delta H_L^\theta=-2837-14.77Z$,$R'=-0.9955$;$\Delta H_L^\theta=-4689+964.8r$,$R'=0.9998$。Y(NTO)$_3$的晶格能值3781kJ·mol^{-1}处在Gd(NTO)$_3$的3773kJ·mol^{-1}和Tb(NTO)$_3$的3788kJ·mol^{-1}之间,佐证Y确实归属稀土元素组。随着离子半径的收缩,$-\Delta U_L^\theta$[M(NTO)$_3$]依次增大,反映出晶格能与组成晶体的金属离子半径成反比这一规律。由M(NTO)$_n$的晶格焓,气态金属离子的标准生成焓与由KNTO,NaNTO和NH$_4$NTO标准生成焓算得的NTO气态负一价离子的标准生成焓,得到了上述20种M(NTO)$_n$的标准生成焓。结果表明,在稀土元素中,除Eu和Yb因其+3价离子不稳定而偏离线性较远外,其余元素的Z和r与NTO镧系金属盐的标准生成焓($\Delta_f H_m^\theta$)有如下线性关系:$\Delta_f H_m^\theta=-1873+17.57Z$,$R'=0.9865$;$\Delta_f H_m^\theta=266.5-1083r$,$R'=-0.9920$。由M(NTO)$_n$·$mH_2$O(cr),M^{n+}(g)和NTO$^-$(g)的标准生成焓,得到20种M(NTO)$_n$·$mH_2$O(M=Li,$n$=1,$m$=2;M=Na,K,$n$=1,$m$=1;M=Mg,Mn,Co,$n$=2,$m$=8;M=Ca,$n$=2,$m$=4;M=Cu,$n$=2,$m$=2;M=Zn,$n$=2,$m$=1;M=Y,Yb,$n$=3,$m$=6;M=La,Ce,Pr,Sm,Eu,Gd,$n$=3,$m$=7;M=Nd,$n$=3,$m$=8;M=Tb,Dy,$n$=3,$m$=5)的晶格焓,进而算得它们的晶格能。由这20种M(NTO)$_n$·mH$_2$O的热化学方程算得它们的标准脱水焓。

关键词 NTO盐 溶解焓 沉淀反应焓 标准生成焓 晶格能 晶格焓 标准脱水焓

1995年6月16日收稿

1 前 言

3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)的盐类是未来的火药、分子间炸药和推进剂的组分之一,它们的合成、性能及应用是近十年来国内外火炸药工作者的研究热点之一。为了推动NTO盐类在火炸药中的应用,我国火炸药工作者在近几年内开展了富有成效的"NTO及其盐类的合成"、"NTO在分子间炸药中的应用"、"NTO盐作含能燃烧催化剂"及"NTO金属盐的制备、结构表征、热分解机理和非等温反应动力学"的研究工作。随着对NTO金属盐在推进剂中用作含能燃烧催化剂的深入研究,在理论和应用上对这类盐的热化学和热力学数据的需要,显得十分迫切。为了满足这种需要,我们选取了"$M(NTO)_n$和$M(NTO)_n\cdot mH_2O$的热化学和热力学性质"这一研究课题。

NTO盐的热化学及基础热力学方面的系统研究工作,目前尚未见报道。只有Finch等人[1,2]曾就NaNTO,KNTO和NH_4NTO的标准生成焓和晶格能做过一些研究。作者试图在NTO金属盐的热化学和热力学性质方面作较系统的研究,以便为NTO金属盐在推进剂中的应用提供丰富的基础热力学数据。

2 NTO金属盐水合物$M(NTO)_n\cdot mH_2O$在水内的溶解焓及$KNTO\cdot H_2O$(cr)与$CuSO_4$(aq)、$Pb(NO_3)_2$(aq)和$Zn(NO_3)_2$(aq)的沉淀反应焓测定

易溶性$M(NTO)_n\cdot mH_2O$在去离子水中的溶解焓及$KNTO\cdot H_2O$(cr)与$CuSO_4$(aq)、$Pb(NO_3)_2$(aq)和$Zn(NO_3)_2$(aq)的反应焓是通过量热实验获得的。

2.1 试 样

实验中所用NTO金属盐水合物$M(NTO)_n\cdot mH_2O$(M=Li, $n=1$, $m=2$; M=Na, K, $n=1$, $m=1$; M=Mg, Mn, Co, Ni, $n=2$, $m=8$; M=Ca, $n=2$, $m=4$; M=Ba, $n=2$, $m=3$; M=Y, Yb, $n=3$, $m=6$; M=La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, $n=3$, $m=7$; M=Nd, $n=3$, $m=8$; M=Tb, Dy, $n=3$, $m=5$)均按文献[3]报道的方法制备与纯化。溶解反应用$M(NTO)_n\cdot mH_2O$和沉淀反应生成物$Pb(NTO)_2\cdot H_2O$、$Cu(NTO)_2\cdot 2H_2O$和$Zn(NTO)_2\cdot H_2O$的结构经元素分析、电导分析、IR、MS、NMR、TG-DTG及X射线衍射等技术表征[3]。它们的纯度经化学分析确定,大于99.6%。实验前所有盐均过160目筛,置于真空干燥器中备用。实验中所用去离子水由美国MILLI-Q系统制备,其电导率为$5.48\times10^{-8}S\cdot cm^{-1}$。

为使沉淀反应中的$KNTO\cdot H_2O$ (cr)完全反应,配制了0.02502M $Pb(NO_3)_2$,0.05607M $CuSO_4$和0.05204M $Zn(NO_3)_2$溶液。配制溶液中所用的$Zn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$(AR,>99%),$CuSO_4\cdot 5H_2O$(AR,>99%),和$Pb(NO_3)_2$(GR,>99.9%),均由西安化学试剂厂提供。

2.2 仪器及实验条件

量热实验在法国SETARAM公司的BT215型Calvet微量热量计上进行。实验条件为:放大器量程1000μV;操作温度298.15±0.005K;记录仪量程5~50mV,视试样量大小而定;走纸速率$2.5mm\cdot min^{-1}$;自动积分打印时间100s;298.15K时仪器的量热

常数经焦耳效应实验确定，其值为 $18.451\times10^{-4}J\cdot Numb^{-1}$。采用水和试样分开装填的体积为 15ml 的不锈钢试样池，热平衡 3h 后，用快门线同时推开参考和测量单元的试样皿，使溶质与溶剂混合。为了考核量热系统的可靠性，测定了在 298.15K 时纯度为 99.999%的 KCl 晶体在去离子水中的溶解焓，结果列于表 1 中。

表 1　在 298.15K 下 KCl(cr)在去离子水中的溶解焓[1)]

Table 1　Enthalpy of solution in deionized water of KCl(cr) at 298.15K

m/(mg)	r'	$\Delta_{sln}H_m^\theta$/($kJ\cdot mol^{-1}$)
12.110	3075	17.238
18.280	2037	17.257
19.452	1914	17.110
29.383	1267	17.316
34.612	1078	17.243
44.620	834	17.179
		平均值 17.217±0.053[2)]

注：1)　m 表示 KCl(cr)的质量；$\Delta_{sln}H_m^\theta$ 表示摩尔溶解焓；
　　r'表示摩尔比 $n(H_2O)/n(KCl)$。
　2)　置信区间按 t 检验法在置信度 99%下计算，下同。

实测值 $17.217\pm0.53kJ\cdot mol^{-1}$与相同条件下的文献报道值 $17.234kJ\cdot mol^{-1}$[4]十分接近，两者相差在 0.1%以内，证明我们采用的量热系统是可靠的。

2.3　实验结果

在 298.15K 下 $M(NTO)_n\cdot mH_2O$(M=Li，$n=1,m=2$；M=Na，K，$n=1,m=1$；M=Mg，Mn，Co，Ni $n=2,m=8$；M=Ca，$n=2,m=4$；M=Ba，$n=2,m=3$；M=Y，Yb，$n=3,m=6$；M=La，Ce，Pr，Sm，Eu，Gd，$n=3,m=7$；M=Nd，$n=3,m=8$；M=Tb，Dy，$n=3,m=5$)在去离子水中的溶解焓($\Delta_{sln}H_m^\theta$)值列在表 2～21 中。

表 2　在 298.15K 下 $LiNTO\cdot 2H_2O$(cr)在去离子水中的溶解焓

Table 2　Enthalpy of solution in deionized water of $LiNTO\cdot 2H_2O$(cr) at 298.15K

m/(mg)	r'	$\Delta_{sln}H_m^\theta$/($kJ\cdot mol^{-1}$)
2.534	26969	22.00
2.640	25936	22.00
4.791	16407	22.09
6.596	10560	22.17
6.892	9808	22.31
7.315	9225	22.16
8.740	7626	22.02
10.000	6696	22.12
10.041	6749	22.20
10.030	6684	22.30
11.022	6207	22.26
13.034	6135	22.14
10.970	6142	22.20
11.965	5686	22.25
11.954	5674	22.68
11.952	5697	22.02
		平均值 22.16±0.08

www.energetic-materials.org.cn 含能材料

$KNTO \cdot H_2O(cr)$与$Pb(NO_3)_2(aq)$、$CuSO_4(aq)$和$Zn(NO_3)_2(aq)$的沉淀反应焓($\Delta_r H_m^\theta$)见表22~24。

表3 在298.15K下$NaNTO \cdot H_2O(cr)$在去离子水中的溶解焓

Table 3 Enthalpy of solution in deionized water of $NaNTO \cdot H_2O(cr)$ at 298.15K

m/(mg)	r'		$\Delta_{sln}H_m^\theta$/(kJ·mol^{-1})
7.180	11833		30.29
8.130	10450		30.41
12.065	7042		30.65
13.534	6273		30.28
13.738	6184		30.08
16.025	5301		30.62
20.230	4241		30.38
		平均值	30.39±0.28

表4 在298.15K下$KNTO \cdot H_2O(cr)$在去离子水中的溶解焓

Table 4 Enthalpy of solution in deionized water of $KNTO \cdot H_2O(cr)$ at 298.15K

m/(mg)	r'		$\Delta_{sln}H_m^\theta$/(kJ·mol^{-1})
7.284	13310		45.06
8.932	10800		43.61
9.147	10604		44.23
11.311	8539		44.68
12.403	7950		44.52
15.376	6292		45.32
16.601	5819		44.01
17.284	5589		44.01
20.176	4789		44.28
22.301	4340		43.78
25.505	3772		43.08
27.163	3554		43.94
29.778	3243		45.24
		平均值	44.41±0.48

表5 在298.15K下$Mg(NTO)_2 \cdot 8H_2O(cr)$在去离子水中的溶解焓

Table 5 Enthalpy of solution in deionized water of $Mg(NTO)_2 \cdot 8H_2O(cr)$ at 298.15K

m/(mg)	r'		$\Delta_{sln}H_m^\theta$/(kJ·mol^{-1})
1.680	126843		60.43
1.930	110413		60.31
2.400	88791		60.01
3.230	66974		60.66
3.450	61756		60.91
3.810	55494		60.61
4.375	48708		60.35
5.510	38675		60.71
6.140	34706		60.38
		平均值	60.49±0.30

www.energetic-materials.org.cn 含能材料

表6　在298.15K下$Ca(NTO)_2 \cdot 4H_2O$(cr)在去离子水中的溶解焓

Table 2　Enthalpy of solution in deionized water of $Ca(NTO)_2 \cdot 4H_2O$(cr) at 298.15K

m/(mg)	r'	$\Delta_{sln}H^{\theta}_{m}$/(kJ·mol^{-1})
6.081	28548	31.24
9.442	19371	30.90
10.606	16359	30.84
16.935	10237	30.89
19.112	9075	30.33
21.536	8057	30.56
23.538	7361	31.07
27.060	6413	31.02
30.359	5713	30.43
35.360	4908	30.68
39.371	4406	30.73
45.352	3826	30.49
51.107	3394	30.70
55.288	3135	30.90
66.290	2616	30.30
	平均值	30.74±0.21

表7　在298.15K下$Ba(NTO)_2 \cdot 3H_2O$(cr)在去离子水中的溶解焓

Table 7　Enthalpy of solution in deionized water of $Ba(NTO)_2 \cdot 3H_2O$(cr) at 298.15K

m/(mg)	r'	$\Delta_{sln}H^{\theta}_{m}$/(kJ·mol^{-1})
5.300	79638	43.65
6.594	66942	43.53
6.433	65137	43.21
9.312	47443	43.20
10.242	43033	43.01
12.176	36335	43.39
15.152	29026	42.91
15.388	28681	43.01
15.450	31764	44.00
	平均值	43.32±0.39

表8　在298.15K下$Mn(NTO)_2 \cdot 8H_2O$(cr)在去离子水中的溶解焓

Table 8　Enthalpy of solution in deionized water of $Mn(NTO)_2 \cdot 8H_2O$(cr) at 298.15K

m/(mg)	r'	$\Delta_{sln}H^{\theta}_{m}$/(kJ·mol^{-1})
9.360	24401	64.26
10.570	21608	64.04
10.900	20954	64.08
11.280	20248	63.49
11.950	19113	63.39
12.770	17886	63.14
13.400	17045	63.35
13.800	16550	63.62
	平均值	63.68±0.48

www.energetic-materials.org.cn 含能材料

表9 在298.15K下$Co(NTO)_2\cdot 8H_2O(cr)$在去离子水中的溶解焓

Table 9 Enthalpy of solution in deionized water of $Co(NTO)_2\cdot 8H_2O(cr)$ at 298.15K

m/(mg)	r'	$\Delta_{sln}H_m^\theta$/(kJ·mol^{-1})
4.835	47651	61.42
5.570	41363	61.09
5.780	39860	61.39
6.990	32960	61.35
8.180	28165	61.48
9.380	24562	61.11
9.428	24437	61.60
12.000	19199	61.91
12.660	18190	61.72
	平均值	61.34±0.26

表10 在298.15K下$Ni(NTO)_2\cdot 8H_2O(cr)$在去离子水中的溶解焓

Table 8 Enthalpy of solution in deionized water of $Ni(NTO)_2\cdot 8H_2O(cr)$ at 298.15K

m/(mg)	r'	$\Delta_{sln}H_m^\theta$/(kJ·mol^{-1})
3.870	59502	56.04
3.900	59044	56.30
4.100	56164	56.01
4.340	53058	56.24
4.860	47381	56.70
5.240	43945	56.35
5.700	40399	56.74
7.093	32465	56.71
	平均值	56.39±0.32

表11 在298.15K下$Y(NTO)_3\cdot 6H_2O(cr)$在去离子水中的溶解焓

Table 11 Enthalpy of solution in deionized water of $Y(NTO)_3\cdot 8H_2O(cr)$ at 298.15K

m/(mg)	r'	$\Delta_{sln}H_m^\theta$/(kJ·mol^{-1})
12.460	23423	33.56
15.947	18301	34.13
22.830	12783	33.81
24.238	12041	34.38
29.520	9886	34.03
31.990	9120	34.00
32.340	9024	33.46
41.470	7038	33.74
	平均值	33.89±0.38

www.energetic-materials.org.cn 含能材料

表 12　在 298.15K 下 $La(NTO)_3 \cdot 7H_2O(cr)$ 在去离子水中的溶解焓

Table 12　Enthalpy of solution in deionized water of $La(NTO)_3 \cdot 7H_2O(cr)$ at 298.15K

m/(mg)	r'		$\Delta_{sln}H_m^\theta$/(kJ·mol^{-1})
5.180	62900		41.35
5.940	54852		40.92
6.620	49218		40.72
7.550	43135		40.96
7.697	42331		40.96
9.161	35566		40.72
9.418	34596		41.02
10.018	32534		41.40
		平均值	41.01±0.25

表 13　在 298.15K 下 $Ce(NTO)_3 \cdot 7H_2O(cr)$ 在去离子水中的溶解焓

Table 13　Enthalpy of solution in deionized water of $Ce(NTO)_3 \cdot 7H_2O(cr)$ at 298.15K

m/(mg)	r'		$\Delta_{sln}H_m^\theta$/(kJ·mol^{-1})
4.780	68291		40.60
6.390	51085		41.13
7.285	44809		41.04
8.600	37957		40.80
9.470	34470		41.12
10.056	32461		40.63
10.950	29811		41.07
15.220	25386		40.72
18.510	17635		41.22
		平均值	40.93±0.24

表 14　在 298.15K 下 $Pr(NTO)_3 \cdot 7H_2O(cr)$ 在去离子水中的溶解焓

Table 14　Enthalpy of solution in deionized water of $Pr(NTO)_3 \cdot 7H_2O(cr)$ at 298.15K

m/(mg)	r'		$\Delta_{sln}H_m^\theta$/(kJ·mol^{-1})
11.247	29059		36.81
12.375	26410		37.85
14.300	22855		37.06
18.270	17888		37.13
19.760	16540		37.32
23.040	14181		37.00
24.760	13200		37.34
28.875	11319		36.88
30.430	10740		37.52
36.760	8891		37.76
		平均值	37.27±0.36

www.energetic-materials.org.cn 含能材料

表15 在298.15K下$Nd(NTO)_3 \cdot 8H_2O(cr)$在去离子水中的溶解焓

Table 15 Enthalpy of solution in deionized water of $Nd(NTO)_3 \cdot 8H_2O(cr)$ at 298.15K

m/(mg)	r'	$\Delta_{sln}H_m^\theta$/(kJ·mol^{-1})
7.220	46744	38.67
11.891	28382	39.62
14.590	23132	39.73
15.002	22499	39.14
16.180	20858	39.03
16.376	20609	39.37
17.830	18928	38.73
19.000	17763	38.71
20.250	16666	39.15
20.630	16359	39.70
		平均值 39.15±0.41

表16 在298.15K下$Sm(NTO)_3 \cdot 7H_2O(cr)$在去离子水中的溶解焓

Table 16 Enthalpy of solution in deionized water of $Sm(NTO)_3 \cdot 7H_2O(cr)$ at 298.15K

m/(mg)	r'	$\Delta_{sln}H_m^\theta$/(kJ·mol^{-1})
12.560	26397	49.20
12.850	25801	49.74
14.440	22960	49.42
15.590	21267	49.64
15.640	21199	49.64
16.060	20644	49.94
24.620	13467	49.69
27.500	12056	49.83
33.790	9812	49.60
		平均值 49.63±0.24

表17 在298.15K下$Eu(NTO)_3 \cdot 7H_2O(cr)$在去离子水中的溶解焓

Table 17 Enthalpy of solution in deionized water of $Eu(NTO)_3 \cdot 7H_2O(cr)$ at 298.15K

m/(mg)	r'	$\Delta_{sln}H_m^\theta$/(kJ·mol^{-1})
14.208	23391	48.38
15.350	21651	47.34
15.900	20902	48.25
17.180	19345	48.08
17.319	19190	47.98
17.504	18987	48.18
18.370	18092	48.44
18.470	17994	47.60
18.800	17678	47.79
		平均值 48.09±0.29

www.energetic-materials.org.cn 含能材料

表 18　在 298.15K 下 Gd(NTO)$_3$ · 7H$_2$O(cr)在去离子水中的溶解焓

Table 18　Enthalpy of solution in deionized water of Gd(NTO)$_3$ · 7H$_2$O(cr) at 298.15K

m/(mg)	r'		$\Delta_{sln}H_m^\theta$/(kJ · mol^{-1})
2.560	135832		50.20
5.841	59507		50.21
6.522	53316		50.11
6.738	51631		49.94
8.259	42280		50.33
8.700	39997		50.19
9.434	46843		50.29
13.229	27557		50.12
14.440	24123		50.03
		平均值	50.19±0.13

表 19　在 298.15K 下 Tb(NTO)$_3$ · 5H$_2$O(cr)在去离子水中的溶解焓

Table 19　Enthalpy of solution in deionized water of Tb(NTO)$_3$ · 5H$_2$O(cr) at 298.15K

m/(mg)	r'		$\Delta_{sln}H_m^\theta$/(kJ · mol^{-1})
9.150	34736		42.17
10.370	30649		41.94
12.250	25945		42.35
12.763	24903		42.12
12.820	24792		41.94
13.340	23825		42.10
15.200	20910		42.09
15.876	20020		42.29
24.165	13152		42.20
		平均值	42.14±0.17

表 20　在 298.15K 下 Dy(NTO)$_3$ · 5H$_2$O(cr)在去离子水中的溶解焓

Table 20　Enthalpy of solution in deionized water of Dy(NTO)$_3$ · 5H$_2$O(cr) at 298.15K

m/(mg)	r'		$\Delta_{sln}H_m^\theta$/(kJ · mol^{-1})
9.180	34186		41.63
11.580	27600		41.24
13.200	24213		41.21
13.645	23423		41.31
14.570	21956		41.71
14.830	21552		41.56
19.600	16307		41.59
22.692	14085		41.31
25.070	12748		41.62
		平均值	41.46±0.22

www.energetic-materials.org.cn 含能材料

表21　在298.15K下$Yb(NTO)_3 \cdot 6H_2O(cr)$在去离子水中的溶解焓

Table 21　Enthalpy of solution in deionized water of $Yb(NTO)_3 \cdot 6H_2O(cr)$ at 298.15K

m/(mg)	r'	$\Delta_{sln}H_m^\theta$/(kJ·mol^{-1})
7.355	45395	36.21
8.900	37514	36.58
13.130	25429	36.20
17.310	19288	36.19
17.390	19199	36.59
17.850	18705	36.48
23.580	14159	36.08
23.640	14123	36.15
	平均值	36.31±0.25

表22　在298.15K下$KNTO \cdot H_2O(cr)$与0.02502M $Pb(NO_3)_2(aq)$的沉淀反应焓

Table 22　Enthalpy of precipitation of $KNTO \cdot H_2O(cr)$ with 0.02502M $Pb(NO_3)_2(aq)$ at 298.15K

m/(mg)	$\Delta_rH_{m1}^\theta$/(kJ·mol^{-1})
4.381	83.45
5.482	82.37
7.064	83.36
8.248	81.86
9.567	82.61
11.500	81.81
12.740	82.34
12.974	82.45
17.179	81.61
平均值	82.43±0.72

表23　在298.15K下$KNTO \cdot H_2O(cr)$与0.05607M $CuSO_4(aq)$的沉淀反应焓

Table 23　Enthalpy of precipitation of $KNTO \cdot H_2O(cr)$ with 0.05607M $CuSO_4(aq)$ at 298.15K

m/(mg)	$\Delta_rH_{m2}^\theta$/(kJ·mol^{-1})
12.150	72.38
13.949	72.20
20.711	72.18
22.322	72.02
22.756	72.33
22.050	72.14
平均值	72.20±0.21

www.energetic-materials.org.cn 含能材料

表 24　在 298.15K 下 $KNTO\cdot H_2O(cr)$ 与 0.05204M $Zn(NO_3)_2(aq)$ 的沉淀反应焓

Table 24　Enthalpy of precipitation of $KNTO\cdot H_2O(cr)$ with 0.05204M $Zn(NO_3)_2(aq)$ at 298.15K

$m/(mg)$	$\Delta_r H^\theta_{m,3}/(kJ\cdot mol^{-1})$
13.410	88.35
15.142	88.73
16.100	88.47
17.494	87.76
18.258	88.05
19.046	88.13
23.345	87.58
24.034	87.87
26.260	89.11
平均值	88.30±0.53

3　$M(NTO)_n\cdot mH_2O$ 的标准生成焓

表 2～21 中的结果表明，在我们的实验条件下，$\Delta_{sln}H^\theta_m$ 值与浓度几乎无关。

由于 NTO 有较强的酸性（$pK_a=3.76$）[5]，因此，有理由认为上述各盐在去离子水中是按过程(1)进行的：

$$M(NTO)_n\cdot mH_2O(cr)\xrightarrow{\Delta_{sln}H^\theta_m}M^{n+}(aq,\infty)+nNTO^-(aq,\infty)+mH_2O(l)\quad(1)$$

溶解实验后在溶液中未检测到固体残渣的事实，进一步佐证上述 $M(NTO)_n\cdot mH_2O$ 确实是按过程(1)完全离解的。

在做过程(1)的实验中，由于使用了高 r' 值，即浓度小，稀释热小，因此表 2～21 中的 $\Delta_{sln}H^\theta_m$ 平均值可视为无限稀释状态时的溶解焓值。

将表 2～21 中的 $\Delta_{sln}H^\theta_m$ 平均值，$\Delta_f H^\theta_m(NTO^-,aq,\infty)=-(94.3\pm2.1)kJ\cdot mol^{-1}$[1]，及取自文献[6]的下列数据：

$\Delta_f H^\theta_m(H_2O,l)=-285.83kJ\cdot mol^{-1}$；$\Delta_f H^\theta_m(Li^+,aq,\infty)=-278.48kJ\cdot mol^{-1}$；
$\Delta_f H^\theta_m(Na^+,aq,\infty)=-240.12kJ\cdot mol^{-1}$；$\Delta_f H^\theta_m(K^+,aq,\infty)=-252.38kJ\cdot mol^{-1}$；
$\Delta_f H^\theta_m(Mg^{2+},aq,\infty)=-466.85kJ\cdot mol^{-1}$；$\Delta_f H^\theta_m(Ca^{2+},aq,\infty)=-542.83kJ\cdot mol^{-1}$；
$\Delta_f H^\theta_m(Ba^{2+},aq,\infty)=-537.64kJ\cdot mol^{-1}$；$\Delta_f H^\theta_m(Mn^{2+},aq,\infty)=-220.75kJ\cdot mol^{-1}$；
$\Delta_f H^\theta_m(Co^{2+},aq,\infty)=-58.16kJ\cdot mol^{-1}$；$\Delta_f H^\theta_m(Ni^{2+},aq,\infty)=-53.97kJ\cdot mol^{-1}$；
$\Delta_f H^\theta_m(Y^{3+},aq,\infty)=-723.41kJ\cdot mol^{-1}$；$\Delta_f H^\theta_m(La^{3+},aq,\infty)=-707.10kJ\cdot mol^{-1}$；
$\Delta_f H^\theta_m(Ce^{3+},aq,\infty)=-696.22kJ\cdot mol^{-1}$；$\Delta_f H^\theta_m(Pr^{3+},aq,\infty)=-704.59kJ\cdot mol^{-1}$；
$\Delta_f H^\theta_m(Nd^{3+},aq,\infty)=-696.22kJ\cdot mol^{-1}$；$\Delta_f H^\theta_m(Sm^{3+},aq,\infty)=-691.62kJ\cdot mol^{-1}$；
$\Delta_f H^\theta_m(Eu^{3+},aq,\infty)=-605.0kJ\cdot mol^{-1}$；$\Delta_f H^\theta_m(Gd^{3+},aq,\infty)=-686.18kJ\cdot mol^{-1}$；
$\Delta_f H^\theta_m(Tb^{3+},aq,\infty)=-682.83kJ\cdot mol^{-1}$；$\Delta_f H^\theta_m(Dy^{3+},aq,\infty)=-698.73kJ\cdot mol^{-1}$；
$\Delta_f H^\theta_m(Yb^{3+},aq,\infty)=-674.46kJ\cdot mol^{-1}$；代入式(2)：

$$\Delta_f H^\theta_m[M(NTO)_n\cdot mH_2O,cr,298.15K]=\Delta_f H^\theta_m(M^{n+},aq,\infty)$$

www.energetic-materials.org.cn 含能材料

$$+ n\Delta_f H_m^\theta(NTO^-, aq, \infty) + m\Delta_f H_m^\theta(H_2O, l) - \Delta_{sln} H_m^\theta \quad (2)$$

得：$\Delta_f H_m^\theta[LiNTO \cdot 2H_2O, cr] = -(966.6 \pm 2.2) kJ \cdot mol^{-1}$；

$\Delta_f H_m^\theta[NaNTO \cdot H_2O, cr] = -(650.6 \pm 2.4) kJ \cdot mol^{-1}$；

$\Delta_f H_m^\theta[KNTO \cdot H_2O, cr] = -(676.9 \pm 2.6) kJ \cdot mol^{-1}$；

$\Delta_f H_m^\theta[Mg(NTO)_2 \cdot 8H_2O, cr] = -(3002.6 \pm 4.5) kJ \cdot mol^{-1}$；

$\Delta_f H_m^\theta[Ca(NTO)_2 \cdot 4H_2O, cr] = -(1905.5 \pm 4.4) kJ \cdot mol^{-1}$；

$\Delta_f H_m^\theta[Ba(NTO)_2 \cdot 3H_2O, cr] = -(1627.0 \pm 2.5) kJ \cdot mol^{-1}$；

$\Delta_f H_m^\theta[Mn(NTO)_2 \cdot 8H_2O, cr] = -(2759.7 \pm 4.7) kJ \cdot mol^{-1}$；

$\Delta_f H_m^\theta[Co(NTO)_2 \cdot 8H_2O, cr] = -(2594.7 \pm 4.5) kJ \cdot mol^{-1}$；

$\Delta_f H_m^\theta[Ni(NTO)_2 \cdot 8H_2O, cr] = -(2585.6 \pm 4.5) kJ \cdot mol^{-1}$；

$\Delta_f H_m^\theta[Y(NTO)_3 \cdot 6H_2O, cr] = -(2755.2 \pm 6.7) kJ \cdot mol^{-1}$；

$\Delta_f H_m^\theta[La(NTO)_3 \cdot 7H_2O, cr] = -(3031.8 \pm 6.6) kJ \cdot mol^{-1}$；

$\Delta_f H_m^\theta[Ce(NTO)_3 \cdot 7H_2O, cr] = -(3020.6 \pm 6.5) kJ \cdot mol^{-1}$；

$\Delta_f H_m^\theta[Pr(NTO)_3 \cdot 7H_2O, cr] = -(3025.6 \pm 6.7) kJ \cdot mol^{-1}$；

$\Delta_f H_m^\theta[Nd(NTO)_3 \cdot 8H_2O, cr] = -(3304.9 \pm 6.7) kJ \cdot mol^{-1}$；

$\Delta_f H_m^\theta[Sm(NTO)_3 \cdot 7H_2O, cr] = -(3025.0 \pm 6.5) kJ \cdot mol^{-1}$；

$\Delta_f H_m^\theta[Eu(NTO)_3 \cdot 7H_2O, cr] = -(2936.8 \pm 6.6) kJ \cdot mol^{-1}$；

$\Delta_f H_m^\theta[Gd(NTO)_3 \cdot 7H_2O, cr] = -(3020.1 \pm 6.4) kJ \cdot mol^{-1}$；

$\Delta_f H_m^\theta[Tb(NTO)_3 \cdot 5H_2O, cr] = -(2437.0 \pm 6.5) kJ \cdot mol^{-1}$；

$\Delta_f H_m^\theta[Dy(NTO)_3 \cdot 5H_2O, cr] = -(2452.2 \pm 6.5) kJ \cdot mol^{-1}$；

$\Delta_f H_m^\theta[Yb(NTO)_3 \cdot 6H_2O, cr] = -(2708.6 \pm 6.6) kJ \cdot mol^{-1}$。

根据 $KNTO \cdot H_2O(cr)$ 与 $Pb(NO_3)_2(aq)$、$CuSO_4(aq)$ 和 $Zn(NO_3)_2(aq)$ 的沉淀反应(3)～(5)：

$$Pb(NO_3)_2(aq) + 2KNTO \cdot H_2O(cr) \xrightarrow{\Delta_r H_{m1}^\theta} Pb(NTO)_2 \cdot H_2O\downarrow + 2KNO_3(aq) + H_2O(l) \quad (3)$$

$$CuSO_4(aq) + 2KNTO \cdot H_2O(cr) \xrightarrow{\Delta_r H_{m2}^\theta} Cu(NTO)_2 \cdot 2H_2O\downarrow + K_2SO_4(aq) \quad (4)$$

$$Zn(NO_3)_2(aq) + 2KNTO \cdot H_2O(cr) \xrightarrow{\Delta_r H_{m3}^\theta} Zn(NTO)_2 \cdot H_2O\downarrow + 2KNO_3(aq) + H_2O(l) \quad (5)$$

知方程(6)～(8)：

$$\Delta_f H_m^\theta[Pb(NTO)_2 \cdot H_2O, cr] = \Delta_r H_{m1}^\theta + \Delta_f H_m^\theta[Pb(NO_3)_2, aq] + 2\Delta_f H_m^\theta[KNTO \cdot H_2O, cr] - 2\Delta_f H_m^\theta[KNO_3, aq] - \Delta_f H_m^\theta[H_2O, l] \quad (6)$$

$$\Delta_f H_m^\theta[Cu(NTO)_2 \cdot 2H_2O, cr] = \Delta_r H_{m2}^\theta + \Delta_f H_m^\theta[CuSO_4, aq] + 2\Delta_f H_m^\theta[KNTO \cdot H_2O, cr] - \Delta_f H_m^\theta[K_2SO_4, aq] \quad (7)$$

$$\Delta_f H_m^\theta[Zn(NTO)_2 \cdot H_2O, cr] = \Delta_r H_{m3}^\theta + 2\Delta_f H_m^\theta[KNTO \cdot H_2O, cr] + \Delta_f H_m^\theta[Zn(NO_3)_2, aq] - 2\Delta_f H_m^\theta[KNO_3, aq] - \Delta_f H_m^\theta[H_2O, l] \quad (8)$$

将表 22～24 中的实测 $\Delta_r H^\theta_{m1\sim3}$值；本实验测得的 $\Delta_f H^\theta_m(KNTO \cdot H_2O, cr) = -676.9 \pm 2.6) kJ \cdot mol^{-1}$；引自文献[6]的 $\Delta_f H^\theta_m(KNO_3, aq, \infty) = -459.74 kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta_f H^\theta_m(H_2O, l) = -285.83\ kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta_f H^\theta_m(CuSO_4, aq, \infty) = -844.50\ kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta_f H^\theta_m(K_2SO_4, aq, \infty) = -1414.0 kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta_f H^\theta_m(Zn(NO_3)_2, aq, \infty) = -568.60 kJ \cdot mol^{-1}$，以及由反应(9)

$$Pb(NO_3)_2(cr) \xrightarrow{\Delta sln H^\theta_m} Pb(NO_3)_2(aq, \infty) \tag{9}$$

得到的 $\Delta_f H^\theta_m[Pb(NO_3)_2, aq, \infty] = -181.3 kJ \cdot mol^{-1}$（计算中 $\Delta_f H^\theta_m[Pb(NO_3)_2, cr] = -219.0 kJ \cdot mol^{-1}$，取自文献[7]；$\Delta_{sln} H^\theta_m = 37.7 kJ \cdot mol^{-1}$，取自文献[8]）；代入方程(6)～(8)，得：

$\Delta_f H^\theta_m[Pb(NTO)_2, \cdot H_2O, cr] = -(247.4 \pm 5.9) kJ \cdot mol^{-1}$；

$\Delta_f H^\theta_m[Cu(NTO)_2, \cdot H_2O, cr] = -(712.1 \pm 5.4) kJ \cdot mol^{-1}$；

$\Delta_f H^\theta_m[Zn(NTO)_2, \cdot H_2O, cr] = -(628.8 \pm 5.7) kJ \cdot mol^{-1}$。

4　NTO 金属盐 $M(NTO)_n$ 的晶格能、晶格焓和标准生成焓

4.1　$M(NTO)_n$ 的晶格能，$\Delta U^\theta_L[M(NTO)_n, cr]$

$\Delta U^\theta_L[M(NTO)_n, cr]$值按 Kapustinskii 公式[9]计算：

$$\Delta U^\theta_L = 1201.6 \frac{\eta_1 \eta_2 \sum n}{r_1 + r_2}\left(1 - \frac{0.345}{r_1 + r_2}\right) kJ \cdot mol^{-1} \tag{10}$$

式中：η_1、η_2 分别为阴阳离子化合价的绝对值；r_1、r_2 分别为阴阳离子的半径，Å，其中 NTO 负离子的半径为 2.5Å[2]；求和项$\sum n$ 为晶体分子中正负离子数目之和。计算结果见表 25。由 NTO 镧系金属盐的晶格能分别对镧系元素的原子序数(Z)、金属离子半径(r)作图，得图 1 的直线 Ⅰ 和 Ⅱ。由此可见：① 随 Z 值增加，相应 NTO 镧系金属盐的晶格能递增。这与随着镧系元素的 Z 的增加，镧系金属离子半径收缩有关。NTO 镧系金属盐的晶格能与镧系元素的 Z 值间符合线性关系：$\Delta U^\theta_L[M(NTO)_n, cr] = -2840 - 14.55Z$，相关系数 $R' = -0.9941$。随着 r 的收缩，$-\Delta U^\theta_L[M(NTO)_3, cr]$依次增大，符合关系式：$\Delta U^\theta_L[M(NTO)_3, cr] = -4664 + 950.6r$，$R' = 0.9983$，反映出晶格能与组成晶体的金属离子半径成反比这一规律。② $Y(NTO)_3$ 的晶格能 $3781 kJ \cdot mol^{-1}$处在 $Gd(NTO)_3$ 的 $37731 kJ \cdot mol^{-1}$和 $Tb(NTO)_3$ 的 $37881 kJ \cdot mol^{-1}$之间，佐证 Y 确实归属稀土元素组。

4.2　$M(NTO)_n$ 的晶格焓，$\Delta H^\theta_L[M(NTO)_n, cr]$

根据晶格焓与晶格能的关系式：

$$\Delta H^\theta_L = \Delta U^\theta_L + \Delta nRT \tag{11}$$

式中：Δn 为晶格形成前后气态离子数的变化量。

算出的 $\Delta H^\theta_L[M(NTO)_n, cr]$值，见表 25。由 NTO 镧系金属盐的晶格焓对镧系金属的 Z 值及 r 值作图，得图 1 的直线 Ⅲ 和 Ⅳ。图中两条直线可用如下方程描述：$\Delta H^\theta_L[M(NTO)_3, cr] = -2837 - 14.77Z$，$R' = -0.9955$；$\Delta H^\theta_L[M(NTO)_3, cr] = -4689 + 964.8r$，$R' = 0.9998$。

表25　NTO金属盐[M(NTO)$_n$,cr]的晶格能、晶格焓和标准生成焓

Table 25　Lattice energy, lattice enthalpy and standard enthalpy of formation for [M(NTO)$_n$,cr]

M(NTO)$_n$	$\Delta_f H^\theta_m$(M^{n+},g) (kJ·mol^{-1})	r(M^{n+},g) (Å)	$-\Delta U^\theta_L$ (kJ·mol^{-1})	$-\Delta H^\theta_L$ (kJ·mol^{-1})	$-\Delta_f H^\theta_m$[M(NTO)$_n$,cr] (kJ·mol^{-1})
LiNTO	679.57	0.60	689.0	694.0	388.7
NaNTO	608.98	0.95	626.9	631.9	397.2
KNTO	514.30	1.33	571.0	575.9	435.9
Mg(NTO)$_2$	2348.5	0.65	2038	2046	446.1
Ca(NTO)$_2$	1925.9	0.99	1862	1869	691.7
Mn(NTO)$_2$	2519.2	0.80	1956	1964	193.6
Co(NTO)$_2$	2841.6	0.74	1988	1996	97.0
Cu(NTO)$_2$	3054.0	0.72	1999	2007	−298.4
Zn(NTO)$_2$	2782.7	0.74	1988	1996	−38.1
Y(NTO)$_3$	4215.4	0.93	3781	3791	698.5
La(NTO)$_3$	3904.5(57)[1)]	1.061	3657	3667	885.4
Ce(NTO)$_3$	3963.9(58)	1.034	3682	3692	851.0
Pr(NTO)$_3$	4002.0(59)	1.013	3702	3711	831.9
Nd(NTO)$_3$	4041.3(60)	0.995	3719	3728	809.6
Sm(NTO)$_3$	4095.3(62)	0.964	3748	3758	785.6
Eu(NTO)$_3$	4230.9(63)	0.950	3762	3772	664.0
Gd(NTO)$_3$	4165.6(64)	0.938	3773	3783	740.3
Tb(NTO)$_3$	4197.0(65)	0.923	3788	3798	723.9
Dy(NTO)$_3$	4026.6(66)	0.908	3803	3813	729.3
Yb(NTO)$_3$	4318.9(70)	0.858	3853	3863	604.0

注：1) 括号内数据系镧系元素原子序数。

4.3　NTO气态负一价离子的标准生成焓，$\Delta_f H^\theta_m$(NTO$^-$,g)

设ΔH^θ_m[NTO,cr]是298.15K时从气态阴、阳离子M$^+$(g)和NTO$^-$(g)形成晶体MNTO过程中的焓变：

$$M^+(g) + NTO^-(g) \xrightarrow{\Delta H^\theta_L[MNTO,cr]} MNTO(cr)$$

$$(M^+ = NH_4^+, K^+, Na^+) \tag{12}$$

由$\Delta_f H^\theta_m(NTO^-,g) = \Delta_f H^\theta_m(MNTO,cr) - \Delta_f H^\theta_m(M^+,g) - \Delta H^\theta_L(MNTO,cr)$和关系式(11)知：

$$\Delta_f H^\theta_m(NTO^-,g) = \Delta_f H^\theta_m(MNTO,cr) - \Delta_f H^\theta_m(M^+,g) - \Delta U^\theta_L(MNTO,cr) - \Delta nRT$$

式中：

$\Delta_f H^\theta_m(NH_4NTO,cr) = -269.9$kJ·mol^{-1}[2]；$\Delta_f H^\theta_m$(KNTO,cr)$=-385.1$kJ·mol^{-1}[2]；

$\Delta_f H^\theta_m$(NaNTO,cr)$=-362.6$kJ·mol^{-1}[1]；$\Delta_f H^\theta_m(NH_4^+,g)=619$kJ·mol^{-1}[6]；

$\Delta_f H^\theta_m(K^+,g)=514.30$kJ·mol^{-1}[6]；$\Delta_f H^\theta_m(Na^+,g)=608.98$kJ·mol^{-1}[6]；

$\Delta_f H^\theta_L(NH_4NTO,cr)=-512$kJ·mol^{-1}[2]；$\Delta U^\theta_L$(KNTO,cr)$=-550$kJ·mol^{-1}[2]；

ΔU^θ_L(NaNTO,cr)$=-560$kJ·mol^{-1}[2]；$\Delta n=-2$；$RT=2.5$kJ·mol^{-1}；

由此算得$\Delta_f H^\theta_m(NTO^-,g)=-374.3$kJ·mol^{-1}。

4.4　NTO金属盐的标准生成焓，$\Delta_f H^\theta_m$[M(NTO)$_n$,cr]

设$\Delta_f H^\theta_L$[M(NTO)$_n$,cr]是298.15K时，从气态阴、阳离子形成晶体过程(13)时的焓变：

$$M^{n+}(g) + nNTO^-(g) \xrightarrow{\Delta H_L^\theta[M(NTO)_n,cr]} M(NTO)_n(cr) \tag{13}$$

则有：

$$\Delta_f H_m^\theta[M(NTO)_n,cr] = \Delta_f H_m^\theta(M^{n+},g) + n\Delta_f H_m^\theta(NTO^-,g) + \Delta H_L^\theta[M(NTO)_n,cr] \tag{14}$$

将引自文献[6]的 $\Delta_f H_m^\theta(M^{n+},g)$，本文算得的 $\Delta_f H_m^\theta(NTO^-,g)$ 和 $\Delta H_L^\theta[M(NTO)_n,cr]$ 值代入(14)式，得表 25 中的 $\Delta_f H_m^\theta[M(NTO)_n,cr]$ 值。以镧系金属元素的 $\Delta_f H_m^\theta[M(NTO)_n,cr]$ 值对镧系元素的相应 Z 值和 r 值作图，得图 1 的直线 V 和 Ⅵ。由图可见，除 Eu 和 Yb 两点外，其余各点符合线性关系：$\Delta_f H_m^\theta[M(NTO)_n,cr] = -1873 + 17.57Z, R' = 0.9865$；$\Delta_f H_m^\theta[M(NTO)_n,cr] = 266.5 - 1083r, R' = -0.9920$。$\Delta_f H_m^\theta[Eu(NTO)_3,cr]$ 和 $\Delta_f H_m^\theta[Yb(NTO)_3,cr]$ 的值偏离直线可能与 Eu 和 Yb 易形成外层电子半满($4f^7$)的 Eu^{2+} 和全满($4f^{14}$)的 Yb^{2+} 价态，而不易形成 Eu^{3+} 和 Yb^{3+} 有关。

5　$M(NTO)_n \cdot mH_2O$ 的晶格焓、晶格能和标准脱水焓

5.1　$M(NTO)_n \cdot mH_2O$ 的晶格焓，$\Delta H_L^\theta[M(NTO)_n \cdot mH_2O,cr]$

设 $\Delta H_L^\theta[M(NTO)_n \cdot mH_2O,cr]$ 是 298.15K 时从气态阴、阳离子 $M^{n+}(g)$、$NTO^-(g)$ 和气体分子 $H_2O(g)$ 形成晶体过程(15)的焓变：

$$M^{n+}(g) + nNTO^-(g) + mH_2O(g) \xrightarrow{\Delta H_L^\theta[M(NTO)_n \cdot mH_2O,cr]} M(NTO)_n \cdot mH_2O(cr) \tag{15}$$

$$\Delta H_L^\theta = \Delta_f H_m^\theta[M(NTO)_n \cdot mH_2O,cr] - \Delta_f H_m^\theta(M^{n+},g) - n\Delta_f H_m^\theta(NTO^-,g) - m\Delta_f H_m^\theta(H_2O,g) \tag{16}$$

式中：$\Delta_f H_m^\theta[M(NTO)_n \cdot mH_2O,cr]$ 系本文计算值；$\Delta_f H_m^\theta(NTO^-,g) = -374.3 kJ \cdot mol^{-1}$，取自本文第 4.3 节的结果；$\Delta_f H_m^\theta(H_2O,g) = -241.82 kJ \cdot mol^{-1}$ 和 $\Delta_f H_m^\theta(M^{n+},g)$ 引自文献[6]；将上述数据代入式(16)，则得表 26 中的 $\Delta H_L^\theta[M(NTO)_n \cdot mH_2O,cr]$ 值。

5.2　$M(NTO)_n \cdot mH_2O$ 的晶格能，$\Delta U_L^\theta[M(NTO)_n \cdot mH_2O,cr]$

$\Delta U_L^\theta[M(NTO)_n \cdot mH_2O,cr]$ 值由关系式(17)算得，结果列于表 26 中。

$$\Delta H_L^\theta[M(NTO)_n \cdot mH_2O,cr] = \Delta U_L^\theta[M(NTO)_n \cdot mH_2O,cr] + \Delta nRT \tag{17}$$

5.3　$M(NTO)_n \cdot mH_2O$ 的标准脱水焓，$\Delta H_d^\theta[M(NTO)_n \cdot mH_2O,cr]$

按脱水反应(18)和方程(19)计算标准脱水焓：

$$M(NTO)_n \cdot mH_2O(cr) \xrightarrow{\Delta H_d^\theta[M(NTO)_n \cdot mH_2O,cr]} M(NTO)_n(cr) + mH_2O(l) \tag{18}$$

$$\Delta H_d^\theta[M(NTO)_n \cdot mH_2O,cr] = \Delta_f H_m^\theta[M(NTO)_n(cr)] + m\Delta_f H_m^\theta(H_2O,l) - \Delta_f H_m^\theta[M(NTO)_n \cdot mH_2O,cr] \tag{19}$$

式中：$\Delta_f H_m^\theta(H_2O,l) = -285.83 kJ \cdot mol^{-1}$[6]；$\Delta_f H_m^\theta[M(NTO)_n,cr]$ 和 $\Delta_f H_m^\theta[M(NTO)_n \cdot mH_2O,cr]$ 值取自本文计算值。

计算结果见表 26。

www.energetic-materials.org.cn 含能材料

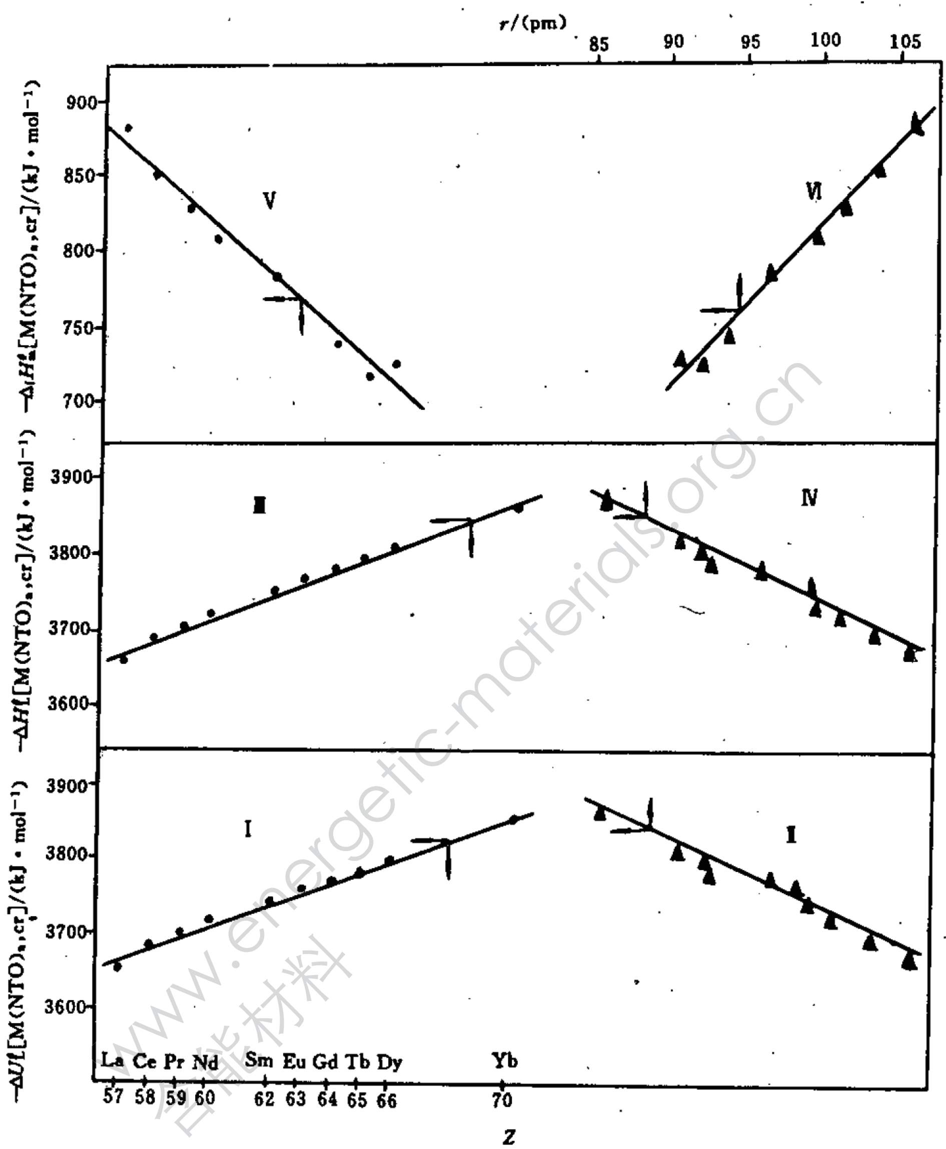

图1 $-\Delta U_{L}^{\theta}$[M(NTO)$_n$,cr]、$-\Delta H_{L}^{\theta}$[M(NTO)$_n$,cr]
和$-\Delta_f H_m^{\theta}$[M(NTO)$_n$,cr]值与镧系元素的原子序数(Z)和离子半径(r)的关系图

Fig. 1 A plot of $-\Delta U_{L}^{\theta}$[M(NTO)$_n$,cr], $-\Delta H_{L}^{\theta}$[M(NTO)$_n$,cr]
and $-\Delta_f H_m^{\theta}$[M(NTO)$_n$,cr] values vs. the values of Z and r of elements in lanthanide series

表 26　NTO 金属盐水合物的标准生成焓、晶格焓、晶格能和标准脱水焓

Table 26　Standard enthalpy of formation, lattice enthalpy, lattice energy and standard enthalpy of dehydration for $M(NTO)_n\cdot mH_2O$

$M(NTO)_n\cdot mH_2O$	$-\Delta_f H_m^\theta$ (kJ·mol^{-1})	$-\Delta H_L^\theta$ (kJ·mol^{-1})	$-\Delta U_L^\theta$ (kJ·mol^{-1})	ΔH_d^θ (kJ·mol^{-1})
$LiNTO\cdot 2H_2O$	966.6±2.2	788.13	778.21	6.21
$NaNTO\cdot H_2O$	650.6±2.4	643.36	635.92	2.17
$KNTO\cdot H_2O$	676.9±2.6	574.98	567.54	5.97
$Mg(NTO)_2\cdot 8H_2O$	3002.6±4.5	2667.74	2640.46	269.86
$Ca(NTO)_2\cdot 4H_2O$	1905.5±4.4	2115.32	2097.96	70.48
$Mn(NTO)_2\cdot 8H_2O$	2759.7±4.7	2595.54	2568.26	279.66
$Co(NTO)_2\cdot 8H_2O$	2594.7±4.5	2752.94	2725.66	211.06
$Cu(NTO)_2\cdot 2H_2O$	712.1±5.4	2533.66	2521.26	438.84
$Zn(NTO)_2\cdot H_2O$	628.8±5.7	2420.88	2410.96	381.07
$Y(NTO)_3\cdot 6H_2O$	2755.2±6.7	4395.08	4370.28	340.32
$La(NTO)_3\cdot 7H_2O$	3031.8±6.6	4120.36	4093.08	145.59
$Ce(NTO)_3\cdot 7H_2O$	3020.9±6.5	4168.86	4141.58	169.09
$Pr(NTO)_3\cdot 7H_2O$	3025.6±6.7	4211.66	4184.38	192.89
$Nd(NTO)_3\cdot 8H_2O$	3304.9±6.7	4288.44	4258.68	208.66
$Sm(NTO)_3\cdot 7H_2O$	3025.0±6.5	4304.36	4277.08	238.59
$Eu(NTO)_3\cdot 7H_2O$	2936.8±6.6	4352.06	4324.78	271.99
$Gd(NTO)_3\cdot 7H_2O$	3020.1±6.4	4370.06	4342.78	278.99
$Tb(NTO)_3\cdot 5H_2O$	2437.0±6.5	4302.00	4289.68	283.95
$Dy(NTO)_3\cdot 5H_2O$	2452.2±6.5	4326.80	4314.48	293.75
$Yb(NTO)_3\cdot 6H_2O$	2708.6±6.6	4516.38	4491.58	389.62

6　结　论

作者在系统研究了 NTO 的二十余种金属盐及其水合物的热化学及热力学性质后，得到了以下一些有意义的结果：

(1) 得到了如表 2～21 所示的 20 种易溶性 NTO 金属盐水合物在去离子水中的溶解焓和如表 26 所示的标准生成焓。

(2) 测定了 $KNTO\cdot H_2O(cr)$ 与 $Pb(NO_3)_2(aq)$、$CuSO_4(aq)$ 和 $Zn(NO_3)_2(aq)$ 的沉淀反应焓，其值分别为 82.43±0.72，72.20±0.21 和 88.30±0.53kJ·mol^{-1}。由此得到沉淀物 $Pb(NTO)_2\cdot H_2O$，$Cu(NTO)_2\cdot 2H_2O$ 和 $Zn(NTO)_2\cdot H_2O$ 的标准生成焓分别为：−(247.4±5.9)；−(712.1±5.4)和−(628.8±5.7)kJ·mol^{-1}。

(3) 根据 Kapustinskii 公式和热力学关系式得到了如表 25 所示的 20 种 NTO 金属盐 $M(NTO)_n$(M=Li, Na, K, $n=1$; M=Mg, Ca, Mn, Co, Cu, Zn $n=2$; M=Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Yb, $n=3$) 的晶格能、晶格焓和标准生成焓。

(4) NTO 气态负一价离子(NTO^-, g)的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\theta[NTO^-, g] = -374.3$ kJ·mol^{-1}。

(5) $Y(NTO)_3$ 的晶格能值 3781 kJ·mol^{-1} 处在 $Gd(NTO)_3$ 的 3773 kJ·mol^{-1} 和 $Tb(NTO)_3$ 的 3788kJ·mol^{-1}之间，再一次证明 Y 确实归属稀土元素组。

(6) 在 NTO 镧系金属盐中，晶格能与原子序数(Z)及金属离子半径(r)存在线性关

系：$\Delta U_{L}^{\theta}[M(NTO)_3, cr] = -2840 - 14.55Z = -4664 + 950.6r$；晶格焓与 Z 和 r 存在线性关系：$\Delta H_{L}^{\theta}[M(NTO)_3, cr] = -2837 - 14.77Z = -4689 + 964.8r$；标准生成焓与 Z 和 r 存在线性关系：$\Delta_f H_m^{\theta}[M(NTO)_3, cr] = -1873 + 17.57Z = 266.5 - 1083r$（Eu 和 Yb 除外）。

(7) 通过热化学方程得到了如表 26 所示的 20 种 NTO 金属盐水合物的晶格能，表中还列出了由热力学关系式算得的晶格焓及由热化学方程得到的标准脱水焓值。

参 考 文 献

1 Finch A, Gardner P J, Head A J and Majdi H S. J. Chem. Thermodynamics, 1991, 23(12): 1169～1173

2 Finch A, Gardner P J, Head A J and Majdi H S. Thermochim. Acta, 1993, 213: 17～22

3 张同来，胡荣祖，李福平. 含能材料. 1993, 1(4): 827～847

4 Weast R C. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 70th edition. Boca Raton, Florida: CRC Press Inc., 1989. D-122

5 Kofman T P, Pevzner M S and Zhukova L N. Zhunal Organicheskoi Khimii, 1980, 16(2).

6 Weast R C. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 70th edition. Boca Raton, Florida: CRC Press Inc. 1989. D51-93

7 Dean J A. Lange's Handbook of Chemistry, 12ed. New York: McGraw Hill Book Company, 1978. 9～26

8 Stark J G and Wallace H G. Chemistry Data Book (SI edition). London: John Murray 50 Albernarle Street: 1975. 68

9 Kapustinskii A F. Quart. Rev., 1956, 10: 283

THERMOCHEMICAL AND THERMODYNAMICAL PROPERTIES OF $M(NTO)_n$ AND $M(NTO)_n \cdot mH_2O$

Hu Rongzu　Meng Zihui

(Xian Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710061)

ABSTRACT The enthalpies of solution in water of twenty $M(NTO)_n \cdot mH_2O$ (M = metal; NTO = 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one; M = Li, $n=1$, $m=2$; M = Na, K, $n=1$, $m=1$; M = Mg, Mn, Co, Ni, $n=2$, $m=8$; M = Ca, $n=2$, $m=4$; M = Ba, $n=2$, $m=3$; M = Y, Yb, $n=3$, $m=6$; M = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, $n=3$, $m=7$; M = Nd, $n=3$, $m=8$; M

www.energetic-materials.org.cn 含能材料

$=$Tb, Dy, $n=3$, $m=5$) and the enthalpies of precipitation of $KNTO \cdot H_2O$(cr) with $CuSO_4$(aq)、$Pb(NO_3)_2$(aq) and $Zn(NO_3)_2$(aq) have been measured calorimetrically at 298.15K. By using the enthalpies of solution and those of precipitation, the standard enthalpies of formation of above twenty $M(NTO)_n \cdot mH_2O$ and three precipitates of [$Cu(NTO)_2 \cdot 2H_2O$, $Pb(NTO)_2 \cdot H_2O$ and $Zn(NTO)_2 \cdot H_2O$] were obtained. With the help of Kapustinskii's equation and literature data, the values of the lattice energies (ΔU_L^θ) and lattice enthalpies (ΔH_L^θ) of twenty $M(NTO)_n$ (M=Li, Na, K, $n=1$; M=Mg, Ca, Mn, Co, Cu, Zn, $n=2$; M=Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Yb, $n=3$) were obtained. The results show that there are following linear relationships between the values of $-\Delta U_L^\theta$ and $-\Delta H_L^\theta$ of lanthanide metal salts of NTO and the atomic numbers (Z) and ionic radii (r) of lanthanide elements: $\Delta U_L^\theta = -2840 - 14.55Z$, the correlation coefficient $R' = -0.9941$; $\Delta U_L^\theta = -4664 + 950.6r$, $R' = 0.9983$; $\Delta H_L^\theta = -2837 - 14.77Z$, $R' = -0.9955$; $\Delta H_L^\theta = -4689 + 964.8r$, $R' = 0.9998$. The magnitude of the lattice energy of $Y(NTO)_3$ falls between those of $Gd(NTO)_3$ and $Tb(NTO)_3$. It has been proved that yttrium belongs to the group of lanthanide elements. The values of $-\Delta U_L^\theta$ [$M(NTO)_3$] increase with contraction of ionic radius. This shows that lattice energy is in reciprocal ratio to the ionic radius of rare earth cations. According to the lattice enthalpies of $M(NTO)_n$, the standard enthalpies of formation of gaseous ions of metals and the standard enthalpies of formation of NTO^-(g) derived from the standard enthalpies of formation of KNTO, NaNTO and NH_4KNTO crystal, the standard enthalpies of formation ($\Delta_f H_m^\theta$) of above twenty $M(NTO)_n$ were obtained. The results show that the following relationships hold: $\Delta_f H_m^\theta = -1873 + 17.57Z$, (except Eu and Yb), $R' = 0.9865$; $\Delta_f H_m^\theta = 266.5 - 1083r$, (except Eu and Yb), $R' = -0.9920$. With the help of the standard enthalpies of formation of $M(NTO)_n \cdot mH_2O$(cr), M^{n+}(g) and NTO^-(g), the lattice enthalpies and lattice energies of twenty $M(NTO)_n \cdot mH_2O$ (M=Li, $n=1$, $m=2$; M=Na, K, $n=1$, $m=1$; M=Mg, Mn, Co, $n=2$; $m=8$; M=Ca, $n=2$, $m=4$; M=Cu, $n=m=2$; M=Zn, $n=2$, $m=1$; M=Y, Yb, $n=3$, $m=6$; M=La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, $n=3$, $m=7$; M=Nd, $n=3$, $m=8$; M=Tb, Dy, $n=3$; $m=5$) were obtained. By means of the thermochemical equations of the above twenty $M(NTO)_n \cdot mH_2O$, their standard enthalpies of dehydration were obtained.

KEYWORDS NTO salt, enthalpy of solution, enthalpy of precipitation, standard enthalpy of formation, lattice energy, lattice enthalpy, standard enthalpy of dehydration.

www.energetic-materials.org.cn 含能材料