

# 尿素-金属氯化物熔体的电导特性\*

杨绮琴 刘冠昆 刘 鹏

(中山大学化学系, 广州 510275)

**摘 要** 测定了尿素-LiCl、尿素-NaCl、尿素-KCl、尿素-CuCl<sub>2</sub>、尿素-NiCl<sub>2</sub>、尿素-NaCl-CuCl<sub>2</sub>、尿素-NaCl-NiCl<sub>2</sub> 熔体的电导率,研究了温度、浓度、碱金属离子大小对电导的影响.在所研究的温度范围内(100~136℃),上述体系的电导率与温度成直线关系.尿素-碱金属氯化物熔体的电导率随阳离子半径增大而减少,且与阳离子半径平方的倒数成线性关系.尿素-CuCl<sub>2</sub>(0.1~1.0 mol·dm<sup>-3</sup>)的电导率在 0.8 mol·dm<sup>-3</sup>附近出现最高点.在 0.74 mol·dm<sup>-3</sup>氯化物浓度附近,摩尔电导的顺序是 LiCl>NaCl>KCl> $\frac{1}{2}$ -CuCl<sub>2</sub>> $\frac{1}{2}$ -NiCl<sub>2</sub>.

**关键词** 尿素-金属氯化物,熔盐电导

**分类号** O646

尿素的熔点为 132℃,它与碱金属氯化物组成的体系,熔点可降低 24~104℃<sup>[1]</sup>.尿素价格便宜,利用其熔融热可用于热能贮存<sup>[2]</sup>.近年来,尿素与某些金属氯化物组成的熔体应用于电镀<sup>[3]</sup>.表面金属化<sup>[4]</sup>,但有关这些熔体的电化学性质的数据却十分缺乏.本文测定尿素与 LiCl, NaCl, KCl, CuCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub> 组成的熔体的电导,研究温度、浓度、离子结构对电导的影响.

## 1 实 验

尿素及无机盐均为分析纯. LiCl, CuCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub> 由相应的含水盐被真空脱水而获得.所用化合物均保存在盛有 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的干燥器中.

采用玻璃电导池测定电导,其电极为镀铂黑的铂片,电导池常数为 1 或 10.测量时电导池置于恒温油浴中,温度偏差≤±0.1℃.用 DF-881 型数字电导率仪测定电导.对尿素熔体进行多次测量,其在 136℃ 下的电导率为 4.71±0.02 mS·cm<sup>-1</sup>,表明测量数据是可靠的.

## 2 结果与讨论

### 2.1 尿素-MCl(M=Li, Na, K)熔体的电导率

在 108~136℃ 范围内测定尿素(有过冷现象,低至 108℃ 仍呈液态)、尿素-LiCl、尿

收稿日期:1993-09-13

\* 国家自然科学基金资助项目

素—NaCl、尿素—KCl 熔体的电导率,如图 1 所示,与温度具有线性关系.在尿素熔体中加入 3.6mol% 碱金属氯化物,使电导率明显增加,达 4~6 倍.增加碱金属氯化物浓度,熔体的电导率增加(图 1 的 b 与 e, c 与 f).采用最小二乘法得到熔体的电导率与温度的关系式列于表 1,可见线性关系很好,标准误差(S. D.)小,相关系数( $r$ )均大于 0.99.

表 1 尿素—MCl(M=Li, Na, K)熔体的电导率

Tab. 1 Conductivities of urea—MCl(M=Li, Na, K) melts

系 统	$\kappa = A + BT$		S. D.	$r$
	$A/m S \cdot cm^{-1}$	$B/m S \cdot cm^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$		
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-8.27	0.0949	0.04	0.998
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -LiCl(3.6mol%)	-17.99	0.3191	0.26	0.993
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -NaCl(3.6 mol%)	-10.27	0.2211	0.15	0.997
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -KCl(3.6mol%)	-10.47	0.1989	0.03	0.999
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -LiCl(8.6mol%)	-25.13	0.4071	0.15	0.999
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -NaCl(6.7mol%)	-19.50	0.3247	0.14	0.999

对于含同一摩尔分数的 MCl 熔体,其电导率是按照 LiCl, NaCl, KCl 的次序减少,这和 LiCl, NaCl, KCl 熔体的电导率依次减小的顺序是一致的<sup>[5]</sup>.碱金属离子的大小对电导率是有影响的. Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> 的离子半径为 0.76, 1.02, 1.38 Å<sup>[6]</sup>, 依次增加,因而电导率大小的次序为 Li<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > K<sup>+</sup>.

Nakamura 和 Itoh<sup>[7]</sup>根据前人测定的数据<sup>[5]</sup>,得到碱金属卤化物(MX)熔体的电导率( $\kappa$ )和 M<sup>+</sup>的半径平方的倒数( $r^{-2}$ )成直线关系、 $\kappa$ 和( $r_M^{-2.5} + r_X^{-2.5}$ )成直线关系的经验规律,并从 Newtonian 方程推出

$$\kappa = (Nq^2/a)(C_M/r_M^3 + C_X/r_X^3)$$

式中  $N$  为载流子浓度,  $q$  为离子电荷,  $a$ ,  $C_M$ ,  $C_X$  为常数(在一定温度及组成下).若  $C_M/r_M^3 \gg C_X/r_X^3$ , 且  $n=2$  时,有

$$\kappa = (Nq^2C_M/a)(1/r_M^2)$$

上述式子解释了实验事实.因此,可以认为 MX 熔体中 M<sup>+</sup>与 X<sup>-</sup>离子在电场下是独立自由移动的.

用尿素—LiCl(3.6 mol%)、尿素—NaCl(3.6 mol%)、尿素—KCl(3.6 mol%)熔体 136, 128, 120°C 的数据,作  $\kappa - r_M^{-2}$  图及  $\kappa - (r_M^{-2.5} + r_X^{-2.5})$  图,均为线性关系.例如  $\kappa - r_M^{-2}$  图(图 2),可见点与线的偏差很小,最小二乘法所得线性方程的相关系数大于 0.99.上述结果说明在碱金属氯化物浓度不大时,尿素—MCl 熔体中 M<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> 离子也是独立自由移动的.与 MX 熔体不同之处,在于直线不是通过原点的,这是因为熔体中还有大量尿素,而且熔融的尿素具有一定的导电能力.

## 2.2 尿素—M'Cl<sub>2</sub>(M'=Cu, Ni)熔体的电导

尿素—CuCl<sub>2</sub>(3.1 mol%)、尿素—NiCl<sub>2</sub>(3.6 mol%)、尿素—NaCl(6.7 mol%)—CuCl<sub>2</sub>(2.9 mol%)、尿素—NaCl(6.7 mol%)—NiCl<sub>2</sub>(2.9 mol%)熔体的电导率随温度变化为线

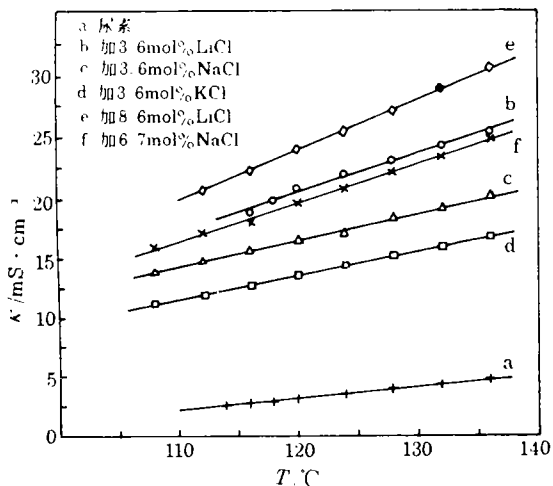


图 1 尿素-MCl(M=Li, Na, K)熔体的电导率与温度的关系

Fig. 1 Relations between conductivities of urea - MCl (M=Li, Na, K) melts and temperature

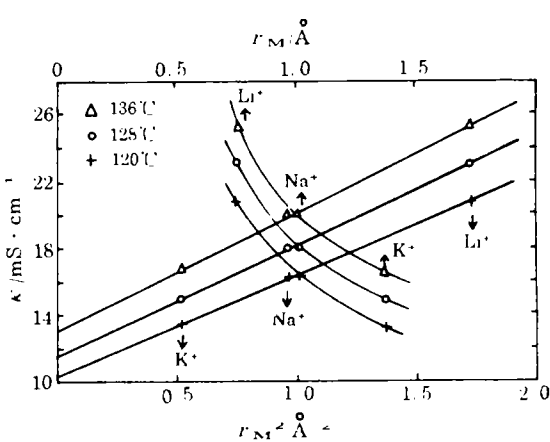


图 2 尿素-MCl 熔体的  $\kappa$  与  $r_M$ ,  $\kappa$  与  $r_M^2$  的关系

Fig. 2 Relations between  $\kappa$  and  $r_M$ ,  $\kappa$  and  $r_M^2$  of urea - MCl melts

性关系,如图 3 所示.用最小二乘法得到的线性方程列于表 2,标准误差小,相关系数达到 0.999.熔体中有  $\text{CuCl}_2$  的  $\kappa$  比相应  $\text{NiCl}_2$  的略大一些.熔体中除含  $\text{CuCl}_2$  或  $\text{NiCl}_2$  外还有  $\text{NaCl}$  时,电导率增大,可是并非简单的加和,而是较加和数值为低.显然在试验的浓度范围内,第二种盐的加入,已影响到离子的自由移动.在  $\text{Cl}^-$  浓度较大时,  $\text{Cu}^{2+}$  或  $\text{Ni}^{2+}$  与  $\text{Cl}^-$  可能有络合作用,其电导率便会低于同一金属的简单离子的电导率.

表 2 尿素- $\text{M}'\text{Cl}_2$  及尿素- $\text{NaCl}-\text{M}'\text{Cl}_2$  熔体的电导率

Tab. 2 Conductivities of urea- $\text{M}'\text{Cl}_2$  ( $\text{M}' = \text{Cu}, \text{Ni}$ ) and urea- $\text{NaCl}-\text{M}'\text{Cl}_2$  melts

体 系	$\kappa = A + BT$		S. D.	$r$
	$A/\text{m} \cdot \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	$B/\text{m} \cdot \text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$		
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{CuCl}_2$	-21.79	0.3473	0.16	0.999
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NiCl}_2$	-17.90	0.3055	0.15	0.999
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NaCl} - \text{CuCl}_2$	-35.97	0.5271	0.27	0.999
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NaCl} - \text{NiCl}_2$	-30.53	0.4659	0.23	0.999

在 0.6~5.1 mol% (0.1~1.0 mol·dm<sup>-3</sup>)  $\text{CuCl}_2$  范围内,尿素- $\text{CuCl}_2$  熔体的电导率随浓度的变化如图 4a 所示.在 130, 125, 120 °C 3 个温度下,少于 0.80 mol·dm<sup>-3  $\text{CuCl}_2$  时,随浓度增大电导率增加;在 0.80 mol·dm<sup>-3  $\text{CuCl}_2$  附近,电导率最大;此后,电导率随浓度增大而减少.导致电导率降低的原因,可能是  $\text{Cu}^{2+}$  与  $\text{Cl}^-$  缔合,或  $\text{Cu}^{2+}$  与尿素相互作用的结果.</sup></sup>

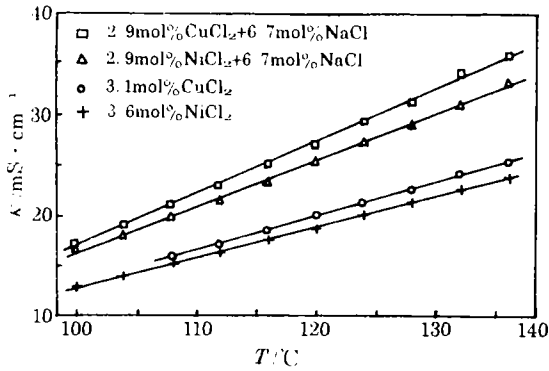


图3 尿素-M'Cl<sub>2</sub>、尿素-NaCl-M'Cl<sub>2</sub> 熔体的电导率与温度的关系

Fig. 3 Relations between conductivities of urea M'Cl<sub>2</sub>, urea - M'Cl - M'Cl<sub>2</sub> melts and temperature

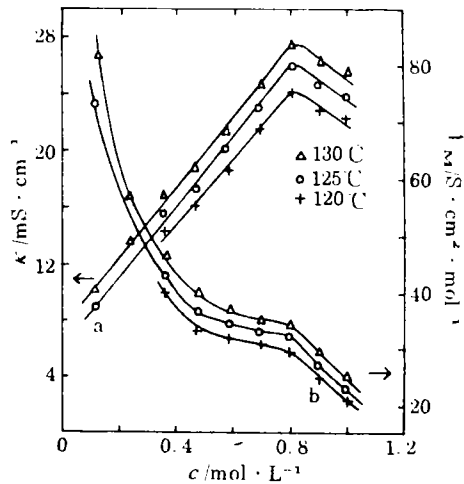


图4 (a)电导率与CuCl<sub>2</sub>浓度的关系,(b)摩尔电导与CuCl<sub>2</sub>浓度的关系

Fig. 4 Relation between (a) conductivities and [CuCl<sub>2</sub>] (b) molar conductivities and [CuCl<sub>2</sub>]

尿素-CuCl<sub>2</sub> (0.1~1.0 mol·dm<sup>-3</sup>) 熔体的摩尔电导随浓度变化见图 4b. 最初摩尔电导随浓度增加下降很快, 在 0.4~0.8 mol·dm<sup>-3</sup> 范围内下降缓慢, 约在 0.8 mol·dm<sup>-3</sup> (对应于图 4a 最高点) 以后又降低较快. 摩尔电导随浓度增加而下降, 这一点与水溶液、非水溶液的情况是类似的.

表 3 列出尿素-LiCl、尿素-NaCl、尿素-KCl、尿素-CuCl<sub>2</sub>、尿素-NiCl<sub>2</sub> 熔体在 0.74 mol·dm<sup>-3</sup> 附近时的摩尔电导. 从表 3 可见, 摩尔电导的顺序是 LiCl > NaCl > KCl > 1/2 CuCl<sub>2</sub> > 1/2 NiCl<sub>2</sub>. 前三者是 1-1 价电解质, 后二者是 2-1 价电解质. 在相同电荷情况下, 1-1 价电解质的导电能力大于 2-1 价电解质的导电能力, 这是合理的, 因为 2-1 价电解质中离子间的库仑力较大, 故活动能力较低.

表 3 尿素-MCl 和 M'Cl<sub>2</sub> 在 130 °C 时的摩尔电导

Tab. 3 Molar conductivities of urea-MCl and M'Cl<sub>2</sub> at 130 °C

MCl 和 M'Cl <sub>2</sub>	LiCl	NaCl	KCl	$\frac{1}{2}$ CuCl <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$ NiCl <sub>2</sub>
c/mol·dm <sup>-3</sup>	0.76	0.75	0.74	0.72	0.73
$\lambda_M/S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$	30.9	24.7	20.9	17.2	14.9

上述尿素-金属氯化物熔体的电导与离子在熔体中的状态、结构密切相关.

## 参 考 文 献

- 1 Gambino M, Bros J P, Capacite calorifique de l'uree et de quelques mulanges eutectiques a base d'uree entre 30 et 140 °C, *Thermochimica Acta*, 1988, 127:223
- 2 Kamimoto M, et al. Investigation of latent heat—thermal energy storage materials. I. Thermoanalytical evaluation of urea. *Thermochimica Acta*, 1984, 74:281
- 3 Sarnavskii N M, Samgin V A. Urea—based nickel electroplating bath. *Tekhnol Organ Proized*, 1987, 1: 43
- 4 Голубчик Е М. Инцирование алюминия и его сплавов в расплаве мочевины. *Ж При хим*, 1989, 62(10): 2229
- 5 Janz G J, et al. Chloride and mixtures, electrical conductance, density and surface tension data. *J Phys Chem Ref Data*, 1975, 4(4):871
- 6 Shannon R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst*, 1976, A32:751
- 7 Nakamura T, Itoh M. Specific conductance and free—ion behaviors of component ions in molten alkali halides. *Proceedings of the second Japan—China Bilateral Conference on Molten Salt Chemistry and Technology*, Yokohama, Japan, 1988. 27

## Electrical Conductances of Urea - Metal Chloride Melts

Yang Qiqin \* Liu Guankun Liu Peng

**Abstract** The conductivities of urea—LiCl, urea—NaCl, urea—KCl, urea—CuCl<sub>2</sub>, urea—NiCl<sub>2</sub>, urea—NaCl—CuCl<sub>2</sub> and urea—NaCl—NiCl<sub>2</sub> melts were determined and the influences of temperature, concentration, size of alkali metal ions on the conductance were investigated. In the experimental temperature range (100~136 °C), the plots of conductivity versus temperature for melts mentioned above are linear. The conductivities of urea—alkali metal chloride melts decrease with increasing cation radius and have linear relationships with the reciprocal of cation radius square. The conductivities of urea—CuCl<sub>2</sub> melts (0.1~1.0 mol·dm<sup>-3</sup>) have the maximum at about 0.8 mol·dm<sup>-3</sup>. At the chloride concentration of about 0.74 mol·dm<sup>-3</sup>, the order of molar conductivities is LiCl>NaCl>KCl> $\frac{1}{2}$ CuCl<sub>2</sub>> $\frac{1}{2}$ NiCl<sub>2</sub>.

**Keywords** urea—metal chloride, conductance of molten salt

\* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275