• 研究论文 •

四氯合镉酸正十一烷铵的合成、晶体结构及低温热容

卢冬飞 邸友莹* 窦建民

(山东省化学储能与新型电池技术重点实验室 聊城大学化学化工学院 聊城 252059)

摘要 合成了四氯合镉酸正十一烷铵配合物($C_{11}H_{23}NH_3)_2CdCl_4(s)$ [简写: $C_{11}Cd(s)$]. 用 X 射线单晶衍射技术、化学分析和元素分析确定其晶体结构和化学组成. 利用其晶体学数据计算出晶格能为: $U_{\text{TOT}}=908.18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 利用精密自动绝热热量计测定了它在 78~395 K 温区的低温热容, 结果表明, 该配合物在此温区出现两次连续的固-固相转变, 计算出两次相变的峰温、摩尔焓及摩尔熵分别为: $T_{\text{trs},1}=(321.88\pm0.07) \text{ K}$, $\Delta_{\text{trs}}H_{\text{m},1}=(37.59\pm0.17) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{trs}}S_{\text{m},1}=(117.24\pm0.12) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $T_{\text{trs},2}=(323.81\pm0.30) \text{ K}$, $\Delta_{\text{trs}}H_{\text{m},2}=(12.42\pm0.02) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $\Delta_{\text{trs}}S_{\text{m},2}=(38.36\pm0.09) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. 用最小二乘法将实验摩尔热容对温度进行拟合, 得到热容随温度变化的多项式方程. 用此方程进行数值积分, 得到此温区每隔 5 K 的舒平热容值和相对于 298.15 K 时的热力学函数值.

关键词 四氯合镉酸正十一烷铵; 晶体结构; 晶格能; 低温热容; 固-固相转变; 热力学函数

Synthesis, Crystal Structure and Low-temperature Heat Capacities of Bis(*n*-undecylammonium)tetrachlorocadmiumate

Lu, Dongfei Di, Youying* Dou, Jianmin

(Shandong Provincial Key Laboratory of Chemical Energy Storage and Novel Cell Technology, College of Chemistry and Chemical Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059)

Abstract The crystalline bis(*n*-undecylammonium)tetrachlorocadmiumate ($C_{11}H_{23}NH_3)_2CdCl_4(s)$ [abbreviated as $C_{11}Cd(s)$] was synthesized. The crystal structure and composition of the complex were determined by single crystal X-ray diffraction, chemical analysis and elementary analysis. The lattice potential energy was calculated to be $U_{\text{TOT}}=908.18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ from crystallographic data. Low-temperature heat capacities of the complex were measured by a precision automatic adiabatic calorimeter over the temperature range from 78 to 395 K. The experimental results show that there are two continuous phase changes appearing in the temperature region. The peak temperatures, molar enthalpies and entropies of two phase transitions for the complex were determined to be: $T_{\text{trs},1}=(321.88\pm0.07) \text{ K}$, $\Delta_{\text{trs}}H_{\text{m},1}=(37.59\pm0.17) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and $\Delta_{\text{trs}}S_{\text{m},1}=(117.24\pm0.12) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ for the first peak; $T_{\text{trs},2}=(323.81\pm0.30) \text{ K}$, $\Delta_{\text{trs}}H_{\text{m},2}=(12.42\pm0.02) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and $\Delta_{\text{trs}}S_{\text{m},2}=(38.36\pm0.09) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ for the second peak. Two polynomial equations of the heat capacities as a function of the temperature were fitted by least square method. The smoothed heat capacities and thermodynamic functions relative to 298.15 K of the complex were calculated with an interval of 5 K based on the fitted polynomials.

Keywords bis(*n*-undecylammonium)tetrachlorocadmiumate; crystal structure; lattice potential energy; low-temperature heat capacity; solid-solid phase transition; thermodynamic function

* E-mail: diyoying@126.com

Received October 15, 2011; revised December 12, 2011; accepted January 20, 2012.

Project was supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 20673050, 20973089).

国家自然科学基金(Nos. 20673050, 20973089)资助项目.

近年来,随着全球人口和经济规模的不断增长,能源的使用所带来的环境问题及其诱因不断地为人们所认识.于是人们提出了“低碳经济”这一新概念.低碳经济是以低能耗、低污染、低排放为基础的经济模式,低碳经济实质是能源高效利用、清洁能源开发和追求绿色 GDP.相变储能材料(PCMS)是符合这一理念的能源之一.相变材料(PCMS)是指随温度变化而改变形态并能提供潜热的物质.由于此类材料在相变过程中温度近似恒定,可用于调整、控制周围环境的温度.在相变过程中可以从环境吸收或向环境放出热量,从而达到热量存储和释放的目的,可以用来有效地提高能源的利用率和减少污染.目前,相变储能材料在许多领域都有很好的应用,例如,此类材料与传统建筑材料复合成具有储热和温度控制功能的建筑围护材料,可以减少室内温度波动,提高舒适度以及节省制冷和采暖费用.

相变材料按相变方式可分为固-固、固-液、固-气和液-气四大类.由于后两类在相变时有气体产生,材料体积变化大,实际生活中很少使用.目前在各领域常用的是固-液和固-固相变材料.固-固相变材料在其相变过程中具有体积变化小、过冷程度小、无相分离现象、热效率高、性能稳定、使用寿命长、无毒、无腐蚀、无污染和使用方便等优点.因此,此类材料近年来受到人们的极大关注^[1].

四氯合金属酸烷铵类配合物 $(n-C_nH_{2n+1}NH_3)_2MX_4$ (其中 M 为过渡金属, $M=Zn^{2+}$, Cu^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} 和 Co^{2+} 等, $X=Cl^-$ 和 Br^- , $n=8\sim 18$) 是一类很有发展前景的固-固相变储能材料(SSPCMS)^[2~5], 相关研究报道较多^[6~13]. 然而, 有关这类材料的晶体结构和绝热量热法的研究报道还很缺乏, 这些研究将有助于从物质结构角度深入了解其相变的机理和构效关系. 本文通过液相反应合成了新颖的四氯合镉酸正十一烷铵配合物, 表征了它的晶体结构和组成, 计算出它的晶格能, 利用精密自动绝热热量计测定它在 78~395 K 温区的低温热容, 得到该配合物准确的相变温度、相变焓、相变熵和热力学函数等结果, 这些结果对于此材料的应用开发和相关的理论研究具有重要的指导作用.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Smart 1000 X 射线单晶衍射仪(德国布鲁克生产), 精密自动绝热热量计(中科院大连化学物理研究所生产). 实验所用试剂: 正十一烷胺(百灵威科技有限公司)、氯化镉(天津市福晨化学试剂厂)、浓盐酸(AR, 莱阳经济技术开发区精细化工厂)和无水甲醇.

1.2 样品的合成

正十一烷胺、浓盐酸和氯化镉按照 2:2:1 的物质的量比进行反应. 首先取 0.02 mol 氯化镉溶于无水甲醇, 并将其缓慢加入到 0.04 mol 正十一烷胺中, 边加边搅拌, 然后向该混合液中加入 0.04 mol 浓盐酸混合均匀, 最后将混合物转移至 250 mL 圆底烧瓶中, 充分回流 4 h, 得到无色澄清溶液, 静置数天出现白色晶体. 用无水甲醇重结晶三次, 得到纯净的白色晶体. 将晶体放在真空干燥箱中, 于 30 °C 下烘 12 h. 最后, 将样品放入干燥器中备用.

另外, 通过计算得到该配合物 $C_{11}Cd(s)$ 中 C, H, N, Cd, Cl 的理论含量分别为: 44.12%, 8.75%, 4.68%, 18.77%, 23.68%. 而通过对该配合物进行化学分析和元素分析(型号: PE-2400, Perkin Elmer, USA), 得到 C, H, N, Cd, Cl 的含量分别为: 44.05%, 8.76%, 4.66%, 18.80%, 23.73%, 实验结果表明, 配合物中各元素的实际含量与其理论含量基本一致.

1.3 X 射线单晶结构分析

选择尺寸为 0.49 mm×0.45 mm×0.42 mm 的晶体粘在精细的玻璃纤维上, 然后安装在 Mo K α 射线的 Bruker Smart-1000 CCD 衍射仪上, 射线波长为 0.071073 nm^[14]. 在温度 298(2) K 下收集数据, 利用傅里叶技术和 SHELXL-97 程序表征了其结构.

1.4 样品低温热容的测定

样品低温热容测定在精密绝热热量计中进行^[15], 所用样品的质量为 1.84406 g, 相当于 0.0031 mol (此配合物的摩尔质量为 598.86 g·mol⁻¹). 测量温度范围为 78~395 K. 液氮为冷冻剂. 内屏与样品池间的温差控制在 ± 0.001 K 以内, 样品池在平衡期的温度变化率控制在 $10^{-3}\sim 10^{-4}$ K·min⁻¹. 为了证实绝热热量计测量结果的准确性, 预先测量了量热标准物质 $\alpha-Al_2O_3$ 在 78~400 K 温区的摩尔热容, 实验数据与美国标准与技术研究院(NIST)推荐值^[16]之间的相对偏差在 $\pm 0.30\%$ 以内.

2 结果与讨论

2.1 单晶结构的表征

X 射线单晶衍射法得到的该配合物的分子结构图和晶胞图如图 1 和 2 所示. 从表 1 可知配合物的晶格是单斜晶系, 空间群是 $C2/c$, 晶胞参数为: $a=5.516(3)$ nm, $b=0.7519(4)$ nm, $c=0.7326(4)$ nm, $\alpha=90^\circ$, $\beta=91.407(10)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $Z=4$. 根据图 1 和表 2 可知, 在这种配合物中, 每个镉原子不仅与两个氯原子形成独立的 Cd—Cl 键, 还与其它四个 Cd 原子桥链四个 Cl 原子,

$[\text{CdCl}_4]^{2-}$ 形成的是六配位的八面体. 而由图 2 和表 3 可知, 阴阳离子是通过静电引力和氢键($\text{N}-\text{H}\cdots\text{X}$)相连接, 该晶体中, 分子单元 $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ 通过许多氢键与 $[\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NH}_3]^+$ 相连接, 包括经典的 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ 氢键. 由于有氢键的作用, 烷铵链的极性头 $[\text{NH}_3]$ 从 $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ 的两端与 Cl 原子相连, 对称单元堆积起来形成三明治的夹心结构, $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ 处在三明治的夹心层, 沿着某个平面形成一个无限的二维平面结构, 类似于二维的钙钛结构, 由于氢键的连接作用, 分子形成一个空间超分子. 这些结果表明氢键在维持晶胞的稳定方面起着重要的作用(该晶体 CCDC 号为 847667).

图 1 配合物 $\text{C}_{11}\text{Cd}(\text{s})$ 的晶体学独立单元图

Figure 1 Molecular structure of the complex $\text{C}_{11}\text{Cd}(\text{s})$

图 2 配合物 $\text{C}_{11}\text{Cd}(\text{s})$ 的晶胞结构图

Figure 2 Packing structures of the complex $\text{C}_{11}\text{Cd}(\text{s})$

(a) viewing along b -axis; (b) viewing along c -axis

2.2 晶格能的计算

配合物 $\text{C}_{11}\text{Cd}(\text{s})$ 可以看作是一种电荷比 1 : 2 的盐

表 1 配合物 $\text{C}_{11}\text{Cd}(\text{s})$ 的晶体数据和精修结构

Table 1 Crystal data and structure refinement for the complex $\text{C}_{11}\text{Cd}(\text{s})$

Empirical formula	$(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_4$
Formula weight	598.86
T/K	298(2)
λ/nm	0.071073
Crystal system	Monoclinic
Space group	$C2/c$
a/nm	5.516(3)
b/nm	0.7519(4)
c/nm	0.7326(4)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	91.407(10)
$\gamma/^\circ$	90
V/nm^3	3.038(3)
$Z, \rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	4, 1.309
Absorption coefficient/ mm^{-1}	1.082
$F(000)$	1256
Crystal size/ mm^3	$0.48 \times 0.47 \times 0.44$
Theta range for data collection/ $^\circ$	$2.73 \sim 25.02$
Limiting indices	$-60 \leq h \leq 65, -8 \leq k \leq 8, -7 \leq l \leq 8$
Reflections collected/unique	(7170/2676) (0.0706)
$[R(\text{int})]$	
Completeness to $\theta=24.99^\circ$	99.7%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
max. and min. transmission	0.6475, 0.6247
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data/restraints/parameters	2676/326/218
Goodness-of-fit on F^2	1.260
$R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.0538, 0.1373
R_1, wR_2 (all data)	0.0659, 0.1432
Largest diff. peak and hole/ $(\text{e}\cdot\text{nm}^{-3})$	701, -900

(M_2X), 晶格势能可以通过下面经验方程(Eq. 1)计算获得^[17]:

$$U_{\text{POT}} = \gamma(\rho/M_m)^{1/3} + \delta \quad (1)$$

其中常数 $\gamma = 8375.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}$, $\delta = -178.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[8]. 密度 ρ (单位 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 和摩尔质量 M_m (单位 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) 可从表 2 晶体结构数据表中得到, $\rho = 1.309 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和 $M_m = 598.86 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. 根据 Eq. 1 计算得到此配合物的晶格能为 $U_{\text{POT}} = 908.18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

表 2 配合物 $C_{11}Cd(s)$ 的部分键长Table 2 Selected bond lengths (in nm) for the complex $C_{11}Cd(s)$

$Cd(1)-Cl(2)^a$	0.2556(2)	$Cl(1)^b-Cd(1)-Cl(1)^c$	18.000(7)
$Cd(1)-Cl(2)$	0.2556(2)	$Cl(2)^a-Cd(1)-Cl(1)^a$	8.844(5)
$Cd(1)-Cl(1)^b$	0.26475(17)	$Cl(2)-Cd(1)-Cl(1)^a$	9.156(5)
$Cd(1)-Cl(1)^c$	0.26475(17)	$Cl(1)^b-Cd(1)-Cl(1)^a$	8.766(4)
$Cd(1)-Cl(1)^a$	0.26661(17)	$Cl(1)^c-Cd(1)-Cl(1)^a$	9.234(4)
$Cd(1)-Cl(1)$	0.26661(17)	$Cl(2)^a-Cd(1)-Cl(1)$	9.156(5)
$Cl(1)-Cd(1)^d$	0.26475(17)	$Cl(2)-Cd(1)-Cl(1)$	8.844(5)
$Cl(2)^a-Cd(1)-Cl(2)$	18.0000(11)	$Cl(1)^b-Cd(1)-Cl(1)$	9.234(4)
$Cl(2)^a-Cd(1)-Cl(1)^b$	9.055(5)	$Cl(1)^c-Cd(1)-Cl(1)$	8.766(4)
$Cl(2)-Cd(1)-Cl(1)^b$	8.945(5)	$Cl(1)^a-Cd(1)-Cl(1)$	18.000(8)
$Cl(2)^a-Cd(1)-Cl(1)^c$	8.945(5)	$Cd(1)^d-Cl(1)-Cd(1)$	16.215(7)
$Cl(2)-Cd(1)-Cl(1)^c$	9.055(5)		

Symmetry codes: (a) $-x+1/2, -y+3/2, -z$; (b) $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$; (c) $x, -y+2, z-1/2$; (d) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$.

表 3 配合物 $C_{11}Cd(s)$ 的氢键和键角Table 3 Hydrogen bond lengths and bond angles for the complex $C_{11}Cd(s)$

D—H···A	$L(D-H)/nm$	$L(H···A)/nm$	$L(D···A)/nm$	$\angle DHA/(^\circ)$
$N(1)-H(1A)···Cl(2)^e$	0.89	2.59	3.393(7)	150.2
$N(1)-H(1A)···Cl(1)^e$	0.89	2.88	3.484(6)	126.4
$N(1)-H(1B)···Cl(1)^f$	0.89	2.47	3.287(6)	152.5
$N(1)-H(1C)···Cl(2)^g$	0.89	2.32	3.206(6)	170.5

D: donor atom, A: acceptor atom; symmetry transformation: (e) $x, -y+1, z+1/2, -z+1/2$; (f) $x, y-1, z+1$; (g) $x, y, z+1$.

2.3 热容结果

配合物 $C_{11}Cd(s)$ 的实验摩尔热容结果列在表 4 并且绘于图 3 中. 由图 3 可看出, 在温区分别为(308~322.61)和(322.61~329) K 之间出现两个明显的吸热峰. 说明 $C_{11}Cd(s)$ 在该温区发生两次相变. 相变前和相变后

的实验热容分别用最小二乘法拟合, 得到 2 个热容随温度变化的多项式方程:

(1) 相变前, 温区为(78~308) K:

$$C_{p,m} = 659.307 + 399.437X + 6.618X^2 - 95.092X^3 - 127.208X^4 + 102.602X^5 + 146.719X^6 \quad (2)$$

式中 $X = [T - (T_1 + T_2)/2] / [(T_2 - T_1)/2]$, $T_1 = 78$ K, $T_2 = 308$ K, Eq. 2 的拟合相关系数 $R^2 = 0.99949$.

(2) 相变后, 温区为(329~395) K:

$$C_{p,m} = 1032.320 + 21.810X + 0.539X^2 - 1.530X^3 + 1.365X^4 \quad (3)$$

其中 $T_1 = 329$ K, $T_2 = 395$ K, Eq. 3 的拟合相关系数 $R^2 = 0.99982$.

2.4 舒平热容和热力学函数

利用最小二乘法将相变前后温区的热容实验值对折合温度(X)分别进行多项式拟合, 根据此多项式方程可计算出样品的舒平热容值, 利用式 Eqs. 4~6 计算各物质的焓, 熵和吉布斯自由能^[18,19]:

$$(H_T - H_{298.15}) = \int_{298.15}^T C_{p,m} dT \quad (4)$$

$$(S_T - S_{298.15}) = \int_{298.15}^T C_{p,m} T^{-1} dT \quad (5)$$

图 3 配合物 $C_{11}Cd(s)$ 的实验摩尔热容与温度的关系曲线Figure 3 Curves of experimental molar heat capacities of the complex $C_{11}Cd(s)$

“○”, “△” 和 “☆” denote the first, second and third series of measurements, respectively

表 4 配合物 $C_{11}Cd(s)$ 的实验摩尔热容Table 4 Experimental molar heat capacities of the complex $C_{11}Cd(s)$

T/K	$C_{p,m}/(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	T/K	$C_{p,m}/(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	T/K	$C_{p,m}/(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$
78.8120	276.202	193.840	666.534	303.127	1045.46
80.3826	282.701	195.903	671.783	305.163	1078.98
82.8099	288.700	197.911	679.531	307.199	1114.54
84.6661	294.948	199.941	686.405	309.210	1164.00
87.0934	301.947	202.150	692.067	311.190	1220.82
89.2352	308.696	204.162	698.478	313.210	1296.96
91.3770	316.445	206.175	704.721	315.250	1404.43
93.6615	323.443	208.384	712.144	317.230	1575.54
95.8032	330.692	210.396	717.712	319.140	2021.98
97.5166	337.191	212.457	724.123	320.760	4474.35
99.9440	342.940	214.470	730.704	321.670	12837.6
102.371	350.689	216.482	736.946	321.950	89646.2
104.656	357.937	218.347	742.851	322.010	154686
107.083	365.936	220.409	750.106	322.090	51172.5
109.368	373.185	222.274	756.687	322.610	3581.21
111.509	381.183	224.286	763.267	323.700	4176.42
113.794	388.182	226.347	769.847	324.380	21184.2
115.936	397.431	228.360	775.583	325.370	1569.02
118.077	404.929	230.372	781.995	327.180	1017.53
120.219	411.928	232.434	788.575	329.104	1013.93
122.361	418.927	234.299	795.324	331.027	1014.63
124.503	425.676	236.164	801.060	333.023	1015.39
126.502	432.924	238.225	807.640	334.946	1016.26
128.643	438.673	240.385	813.208	336.868	1017.43
130.642	446.672	242.397	819.619	338.791	1018.04
132.499	452.171	244.311	826.874	340.713	1019.18
134.498	459.170	246.324	833.117	342.710	1020.44
136.497	466.419	248.336	839.360	344.632	1021.23
138.353	473.917	250.250	844.927	346.555	1022.19
140.352	480.916	252.423	851.153	348.478	1023.56
142.493	487.915	254.419	857.460	350.474	1024.88
144.207	494.414	256.638	864.117	352.397	1025.99
146.491	501.412	258.856	871.474	354.319	1027.01
149.347	509.411	260.705	877.314	356.242	1028.53
151.489	517.410	262.849	884.788	358.238	1030.01
153.631	525.158	264.920	891.212	360.161	1031.36
156.915	533.907	267.212	899.737	362.084	1032.44
160.199	543.905	269.282	906.044	364.006	1033.75
163.768	553.153	271.427	913.752	366.003	1035.15
166.053	564.401	273.645	922.394	367.925	1036.15
168.766	575.399	275.642	928.117	369.922	1037.49
171.478	584.398	277.860	935.007	371.992	1038.86
174.477	595.646	279.930	940.964	374.137	1040.15
176.333	604.144	281.927	947.036	376.207	1041.61
178.332	610.393	284.145	953.577	378.278	1043.12
180.331	618.642	285.994	959.299	380.422	1044.58
182.330	625.641	288.212	965.489	382.492	1046.16
182.330	625.641	290.209	972.847	384.637	1047.42
184.186	632.639	292.205	979.153	386.633	1048.85
186.199	640.538	294.276	987.562	389.813	1050.57
188.095	647.287	296.272	996.788	392.993	1052.79
189.947	652.567	299.082	1008.82	394.989	1054.77
191.999	659.535	301.066	1021.75		

$$(G_T - G_{298.15}) = \int_{298.15}^T C_{p,m} dT - T \int_{298.15}^T C_{p,m} T^{-1} dT \quad (6)$$

所得到的舒平热容和热力学函数值以每隔 5 K 的形式列于表 5 中。

2.5 相变的热力学性质的计算

利用 Eqs. 7, 8 可分别计算出此物质的相变焓和相变熵^[20]。

$$\Delta_{\text{trs}} H_m = [Q - n \int_{T_i}^{T_{\text{trs}}} C_{P(i)} dT - n \int_{T_{\text{trs}}}^{T_f} C_{P(f)} dT - \int_{T_i}^{T_f} H_0 dT] / n \quad (7)$$

$$\Delta_{\text{trs}} S_m = \Delta_{\text{trs}} H_m / T_{\text{trs}} \quad (8)$$

其中 Q 是相变时样品池和样品吸收的总热量; n 是此配合物的物质的量; T_i 为相变开始时的温度; T_f 为相变结束时的温度; T_{trs} 为相变峰温; $C_{P(i)}$ 是相变开始温度 T_i 时的热容; $C_{P(f)}$ 是相变结束温度 T_f 时的热容; H_0 是样品池空当量。相变热力学性质的计算结果列于表 6 中。

配合物 $\text{C}_{11}\text{Cd}(\text{s})$ 和其它配合物 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{MX}_4$ 的相变原理可能是一致的^[21~23]。随着温度的升高, 配合物 $\text{C}_{11}\text{Cd}(\text{s})$ 中的氢键变弱, 从而导致 $[\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NH}_3]^+$ 和 $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ 之间的束缚变小, 且配合物中的烷基链和 NH_3 基在一定程度上发生混乱。因此, 分子结构发生改变, 部分游离固相也变得混乱, 导致烷基链从有序到无

表 5 配合物 $\text{C}_{11}\text{Cd}(\text{s})$ 的舒平热容和热力学函数值
Table 5 Smoothed molar heat capacities and thermodynamic functions for $\text{C}_{11}\text{Cd}(\text{s})$

T/K	$C_{p,m}/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	$(H_T - H_{298.15\text{K}})/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$(S_T - S_{298.15\text{K}})/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	$(G_T - G_{298.15\text{K}})/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
80	282.911	-140.177	-743.269	-80.7158
85	295.538	-138.732	-725.753	-77.0433
90	309.926	-137.219	-708.447	-73.4593
95	325.566	-135.631	-691.264	-69.9613
100	342.049	-133.963	-674.147	-66.5481
105	359.056	-132.210	-657.055	-63.2195
110	376.344	-130.372	-639.965	-59.9758
115	393.736	-128.447	-622.866	-56.8173
120	411.111	-126.435	-605.753	-53.7444
125	428.396	-124.336	-588.628	-50.7576
130	445.552	-122.151	-571.493	-47.8570
135	462.571	-119.881	-554.356	-45.0427
140	479.467	-117.526	-537.222	-42.3147
145	496.269	-115.086	-520.094	-39.6726
150	513.014	-112.563	-502.978	-37.1164
155	529.743	-109.956	-485.875	-34.6456
160	546.498	-107.266	-468.785	-32.2600
165	563.314	-104.491	-451.707	-29.9594
170	580.218	-101.632	-434.639	-27.7437
175	597.230	-98.6888	-417.578	-25.6127
180	614.353	-95.6599	-400.518	-23.5666
185	631.581	-92.5451	-383.458	-21.6054
190	648.893	-89.3439	-366.393	-19.7292
195	666.256	-86.0561	-349.321	-17.9384
200	683.622	-82.6814	-332.241	-16.2332
205	700.938	-79.2199	-315.152	-14.6137
210	718.140	-75.6722	-298.057	-13.0802
215	735.161	-72.0388	-280.958	-11.6328
220	751.933	-68.3210	-263.862	-10.2714
225	768.395	-64.5200	-246.773	-8.99603
230	784.493	-60.6376	-229.701	-7.80644
235	800.190	-56.6757	-212.653	-6.70232

续表

T/K	$C_{p,m}/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	$(H_T-H_{298.15\text{ K}})/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$(S_T-S_{298.15\text{ K}})/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	$(G_T-G_{298.15\text{ K}})/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
240	815.474	-52.6364	-195.638	-5.68329
245	830.359	-48.5216	-178.664	-4.74892
250	844.903	-44.3333	-161.738	-3.89874
255	859.207	-40.0729	-144.865	-3.13236
260	873.432	-35.7413	-128.045	-2.44944
265	887.807	-31.3382	-111.277	-1.84981
270	902.639	-26.8621	-94.5506	-1.33346
275	918.325	-22.3099	-77.8520	-0.900624
280	935.367	-17.6761	-61.1584	-0.551707
285	954.382	-12.9522	-44.4382	-0.287306
290	976.119	-8.12663	-27.6502	-0.108085
295	1001.47	-3.18356	-10.7422	-0.0146200
298.15	1019.77	0	0	0
300	1031.49	1.89771	6.34950	-0.00713000
305	1067.41	7.14360	23.7008	-0.0851500
310			Phase change	
315			Phase change	
320			Phase change	
325			Phase change	
329	1013.95	60.6079	189.963	-1.88980
330	1014.28	61.6220	193.040	-2.08119
335	1016.29	66.6982	208.308	-3.08500
340	1018.74	71.7856	223.385	-4.16530
345	1021.53	76.8862	238.280	-5.32036
350	1024.56	82.0013	253.001	-6.54889
355	1027.74	87.1320	267.555	-7.85001
360	1031.00	92.2788	281.950	-9.22307
365	1034.31	97.4421	296.191	-10.6676
370	1037.62	102.622	310.284	-12.1832
375	1040.94	107.818	324.234	-13.7695
380	1044.25	113.031	338.045	-15.4257
385	1047.59	118.261	351.719	-17.1511
390	1050.99	123.507	365.261	-18.9445
395	1054.50	128.771	378.671	-20.8042

表6 配合物 $\text{C}_{11}\text{Cd}(\text{s})$ 的相变焓和相变熵Table 6 Results of phase transitions obtained from three series of repeated experiments of the complex $\text{C}_{11}\text{Cd}(\text{s})$

Thermodynamic property	x_i			Mean value ($\bar{x} \pm \sigma_a$) ^a
	Series 1	Series 2	Series 3	
$T_{\text{trs},1}/\text{K}$	322.01	321.81	321.81	(321.88 ± 0.07)
$\Delta_{\text{trs}}H_{\text{m},1}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	37.83	37.26	37.69	(37.59 ± 0.17)
$\Delta_{\text{trs}}S_{\text{m},1}/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	117.5	117.11	117.13	(117.24 ± 0.12)
$T_{\text{trs},2}/\text{K}$	324.38	323.68	323.37	(323.81 ± 0.30)
$\Delta_{\text{trs}}H_{\text{m},2}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	12.39	12.42	12.45	(12.42 ± 0.02)
$\Delta_{\text{trs}}S_{\text{m},2}/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	38.20	38.36	38.51	(38.36 ± 0.09)

^a $\sigma_a = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / [n(n-1)]}$, 其中 x_i 为一组实验的单一测定值; $\bar{x}$ 为一组实验结果的平均值; n 为实验次数.

序转变, 从而发生第一个相变. 在第二个相变过程中, 由于部分烷基链的构象发生变化, 材料结构就有些类似于“熔岩”状态, 即形成完全无序状态.

由图 3 可以看出, 该配合物 $C_{11}Cd(s)$ 有两个大小不同且连续的相变峰出现, 这与我们之前报道过的类似配合物 $(C_{12}H_{25}NH_3)_2ZnCl_4(s)$ ^[8] 稍有不同. 配合物 $(C_{12}H_{25}NH_3)_2ZnCl_4(s)$ 只有一个相变峰, 它发生相变的温区是 338~367 K, 相变焓是 $(77.567 \pm 0.34) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 它的相变温区和相变焓都比配合物 $C_{11}Cd(s)$ 两次相变的温区和焓要高一些. 这就说明配合物 $C_{11}Cd(s)$ 适合于较低温度下的相变储能, 而配合物 $(C_{12}H_{25}NH_3)_2ZnCl_4(s)$ 适合于较高温度下的能量储存. 配合物 $(C_{12}H_{25}NH_3)_2ZnCl_4(s)$ 在发生相变时可能是两个峰区重叠在一起, 而配合物 $C_{11}Cd(s)$ 的两个相变峰是分开的. 通过熔点的测试, 验证配合物 $C_{11}Cd(s)$ 的两个相变均为固-固相变. 该配合物可用作为一种潜在的较低温固-固相变储能材料. 由表 5 看出, 本工作报道的配合物的相变起始温度为 308.17 K, 即 32 °C, 并且其相变焓和相变熵较大, 因此, 它是一种比较理想的固-固相变储能材料, 可望在太阳能的储存与利用等方面发挥作用.

3 结论

在表征配合物 $C_{11}Cd(s)$ 的晶体结构的基础上, 计算出它的晶格能为 $U_{\text{TOT}} = 908.18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 这就说明配合物 $C_{11}Cd(s)$ 作为固-固相变储能材料等使用时具有结构和性能稳定等特点. 在此基础上, 利用精密自动绝热热量计测出该配合物准确的相变温度、相变焓、相变熵以及各种热力学函数. 与我们之前报道过的类似配合物 $(C_{12}H_{25}NH_3)_2ZnCl_4(s)$ 相比, 配合物 $C_{11}Cd(s)$ 的相变温度、相变焓与相变熵小于配合物 $(C_{12}H_{25}NH_3)_2ZnCl_4(s)$ ^[8]. 因此, 配合物 $C_{11}Cd(s)$ 具有较适宜的相变温度, 可用作太阳能材料. 另外, 实验还表明此配合物较大的相变焓和良好的相变可逆性等, 这些都表明此材料具有作为固-固相变储能材料使用的巨大潜力.

References

- 1 Li, J.-L.; Xue, P.; Ding, W.-Y.; Han, J.-M.; Sun, G.-L. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, 93, 1761.
- 2 Kang, J. K.; Choy, J. H.; Madeleine, R. L. *J. Phys. Chem. Solids* **1993**, 54, 1567.
- 3 Li, W.-P.; Zhang, D.-S.; Zhang, T.-P.; Wang, T.-Z.; Ruan, D.-S.; Xing, D.-Q.; Li, H.-B. *Thermochim. Acta* **1999**, 326, 183.
- 4 Wu, K.-Z.; Zhang, J.-J.; Liu, X.-D. *Thermochim. Acta* **2009**, 483, 55.
- 5 Arend, H.; Huber, W. *J. Cryst. Growth* **1978**, 43, 213.
- 6 Hawes, D. W.; Banu, D.; Feldman, D. *Sol. Energy Mater.* **1990**, 21, 61.
- 7 Lee, K. W.; Lee, C. E.; Kim, J.; Kang, J. K. *Solid State Commun.* **2002**, 124, 185.
- 8 Kong, Y.-X.; Di, Y.-Y.; Yang, W.-W.; Lü, Y.-F.; Tan, Z.-C. *Chin. J. Chem.* **2010**, 28, 521.
- 9 Liu, Y.-P.; Di, Y.-Y.; Dan, W.-Y.; He, D.-H. *Z. Phys. Chem.* **2010**, 224, 1371.
- 10 Wu, K.-Z.; Zhang, J.-J.; Liu, X.-D. *Thermochim. Acta* **2009**, 483, 55.
- 11 Arend, H.; Huber, W. *J. Cryst. Growth* **1978**, 43, 213.
- 12 He, D.-H.; Di, Y.-Y.; Tan, Z.-C.; Yi, F.-F.; Dan, W.-Y.; Liu, Y.-P. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, 95, 2897.
- 13 He, D.-H.; Di, Y.-Y.; Yao, Y.; Liu, Y.-P.; Dan, W.-Y. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, 55, 5739.
- 14 Liu, Y.-P.; Di, Y.-Y.; Xing, Y.-T.; Zhang, P. *J. Chem. Thermodyn.* **2010**, 42, 513.
- 15 Di, Y.-Y.; Tan, Z.-C.; Li, Y.-S. *Acta Chim. Sinica* **2006**, 64, 1393 (in Chinese). (邸友莹, 谭志诚, 李彦生, 化学学报, **2006**, 64, 1393.)
- 16 Archer, D. G. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1993**, 22, 1441.
- 17 Jenkins, H. D. B.; Tudela, D.; Glasser, L. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2364.
- 18 Di, Y.-Y.; Chen, J.-T.; Tan, Z.-C. *Thermochim. Acta* **2008**, 471, 70.
- 19 Kong, Y.-X.; Li, Y.-B.; Yang, W.-W.; Di, Y.-Y.; Shi, Q.; Tan, Z.-C. *Acta Chim. Sinica* **2008**, 66(6), 609 (in Chinese). (孔玉霞, 李月宝, 杨伟伟, 邸友莹, 史全, 谭志诚, 化学学报, **2008**, 66(6), 609.)
- 20 Di, Y.-Y.; Hong, Y.-P.; Kong, Y.-X. *J. Chem. Thermodyn.* **2009**, 41, 80.
- 21 Guo, N.; Wang, W. *Chin. J. Appl. Chem.* **1994**, 11(4), 25 (in Chinese). (郭宁, 王伟, 应用化学, **1994**, 11(4), 25.)
- 22 Lee, C. H.; Lee, K. W.; Lee, C. E. *Curr. Appl. Phys.* **2003**, 3, 477.
- 23 Guo, N.; Wang, W.; Zeng, G.-F.; Xi, S.-Q. *Acta Chim. Sinica* **1994**, 52, 705 (in Chinese). (郭宁, 王伟, 曾广赋, 席时权, 化学学报, **1994**, 52, 705.)

(A1110152 Zhao, C.)