

实验教学

TG-FTIR-MS 联用分析一水硫酸四氨合铜(II)中水和氨分子热失重脱除历程*

齐 继 杨又缘何 张春婷**

(北京化工大学化学学院 北京 100029)

摘要 一水硫酸四氨合铜(II)($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)的制备及组成测定是一个重要的综合化学实验,但是对其水和氨分子热失重脱除历程的研究鲜见文献报道。由于 NH_3 和 H_2O 的摩尔质量接近,很难只凭借热重和差热曲线判断每个失重平台对应的反应,因此将热重-差热(TG-DTA)和热重-傅立叶红外光谱-质谱(TG-FTIR-MS)联用技术用于 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的热分析研究。明确了 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在升温过程中发生的化学变化,有助于提升学生对热分析曲线的分析能力,丰富了该实验项目的内容。同时通过对热分析曲线的解读,提出了一种可能存在但未见报道的新物质,为后续的研究提供方向。

关键词 一水硫酸四氨合铜(II) 热分析 热重-差热 热重-傅立叶红外光谱-质谱

DOI: 10.13884/j.1003-3807hxjy.2022090099

一水硫酸四氨合铜(II)($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)是制取砷酸铜、杀虫剂、媒染剂的重要原料^[1]。 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的制备是训练学生无机物制备和滴定分析操作能力的综合实验项目^[2-3],制备工艺成熟^[4]。在对产品进行表征测试的过程中,一般采用络合滴定法测定铜含量^[5-6],采用蒸馏加滴定法测定氨含量^[7-8],采用重量法对硫酸根含量进行测定^[7-8]。在北京化工大学的教学实践中,笔者增加了采用热重-差热分析法(TG-DTA)对 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中水和氨含量进行测定。结果表明在 35~500 °C 升温范围内的失重率与 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 转化为 CuSO_4 的理论失重率基本一致,可以确定 NH_3 和 H_2O 的总含量。但由于 NH_3 和 H_2O 的摩尔质量很接近,导致了对于 TG 曲线中各失重平台处所对应的物质归属困难,难以明确加热过程中 NH_3 和 H_2O 的脱除历程。为了解决上述问题,笔者采用热重-傅里叶红外光谱-质谱(TG-FTIR-MS)联用的方法对 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 进行测定,确定 NH_3 和 H_2O 的脱除反应历程,为 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 TG 曲线中各失重平台处所对应的反应提供了强有力的实验证据。

1 实验部分

1.1 实验仪器和试剂

实验仪器: 十万分之一电子天平(德国 Star-

torius), STA 449 F3 同步热分析仪(德国 Netzsch) + Nicolet iS20 傅里叶红外光谱仪(美国 Thermofisher) + QMS 403 四极质谱仪(德国 Netzsch)。

实验试剂: 一水硫酸四氨合铜(II)(Sigma-Aldrich)。

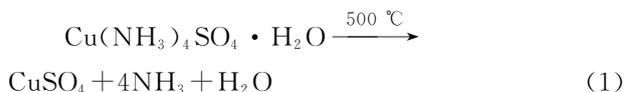
1.2 实验方法

将 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 进行研磨后,在 N_2 气氛和 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率下,采用 TG-DTA 的方法初步计算 35~500 °C 范围内各失重平台下的失重百分比,并对各失重平台所对应的物质进行理论预测。再在 N_2 气氛和 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率下,采用 TG-FTIR-MS 联用的方法,对照气体红外标准谱图分析各差热峰对应温度附近脱除的小分子气体,并结合 MS 中小分子气体的碎裂规律进一步验证。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 TG 曲线中各失重阶段失去小分子的预测

在 500 °C 以下时 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 主要发生氨和水的脱除反应。反应如方程式(1)所示:



* 北京市大学生化学实验竞赛项目(ZK20180074)

** 通信联系人, E-mail: zhanget@mail.buct.edu.cn

TG-DTA 的测定结果如图 1 所示。

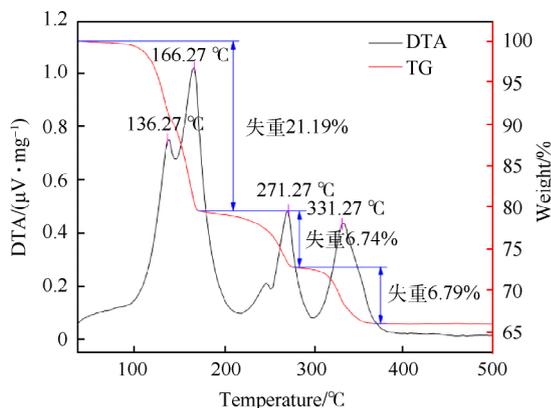


Fig 1 TG-DTA patterns of $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

图 1 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 TG-DTA 分析图

由图 1 可知,失重历程在 500 °C 以下时主要分为 3 步:第 1 阶段为 36.27~171.27 °C,失重百分比为 21.19%;第 2 阶段为 171.27~276.27 °C,失重百分比为 6.74%;第 3 阶段为 276.27~366.27 °C,失重百分比为 6.79%。这 3 步总失重百分比为 34.72%。根据式 (1) 可知,在 35~500 °C 范围内的理论失重百分比为 35.05%。实际失重百分比在误差范围内与理论失重百分比近似相等,可验证 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在 3 个失重阶段中共失去了 1 分子 H_2O 和 4 分子 NH_3 。

每当失去 1 分子 H_2O ($M_r = 18.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 时,1 分子 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 245.75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 的理论失重为 7.33%。每失去 1 分子 NH_3 ($M_r = 17.03 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 时,1 分子 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的理论失重为 6.93%。仅根据 TG 分析,在第 1 阶段失去 1 分子 H_2O 和 2 分

子 NH_3 (理论失重 21.19%)、第 2 阶段和第 3 阶段分别失去 1 分子 NH_3 更符合实验结果。由于 NH_3 和 H_2O 的相对分子质量接近,因此仅依据热失重曲线不能够形成足够有说服力的证据。

2.2 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 TG-FTIR-MS 联用分析

NH_3 和 H_2O 所具有的化学键不相同,分子中振动能级和转动能级的跃迁情况不同。因此,通过 TG-FTIR 联用分析的方法可以对热失重过程中不同温度下产生的气体进行区分。 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在 35~500 °C 范围内热解挥发组分的三维 FTIR 光谱图如图 2 所示。

在美国国家标准与技术研究院 (NIST) 的官方网站上查阅到 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 和 $\text{NH}_3(\text{g})$ 的红外光谱图^[9-10]。与 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在 35~500 °C 范围内热解挥发组分的三维 FTIR 光谱图中差热峰所在温度附近对应的二维 FTIR 光谱图进行比对,结果分别如图 3 (a) 和图 3 (b) 所示。

根据图 3 (a) 的比对结果,可知 DTA 曲线中 136.27 °C 处的峰可归属于 H_2O 的失去。根据图 3 (b) 的比对结果,可知 DTA 曲线中 166.27、271.27 和 331.27 °C 处的峰均可归属于 NH_3 的失去;且由于没有 H_2O 的特征峰,可知在这些温度下的气相分解产物中均不包含 H_2O 。

尽管由于 H_2O 和 NH_3 相对分子质量接近造成了 TG 曲线的解读困难,但与 MS 联用后,即可以准确地得到逸出气体的组成信息。2 者在电子轰击电离 (EI) 源下的碎裂规律如式 (2) 和式 (3) 所示。

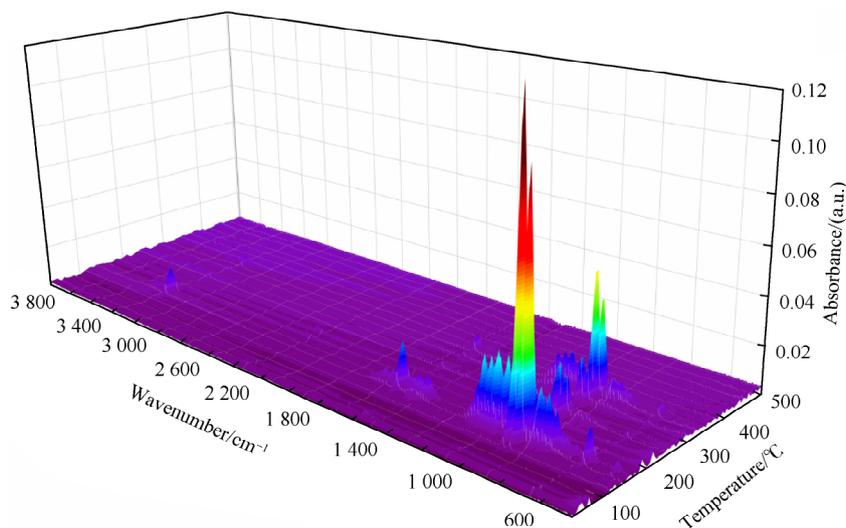


Fig 2 Three-dimensional FTIR spectrum of pyrolysis volatiles of $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in the range of 35~500 °C

图 2 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在 35~500 °C 范围内热解挥发组分的三维 FTIR 光谱图

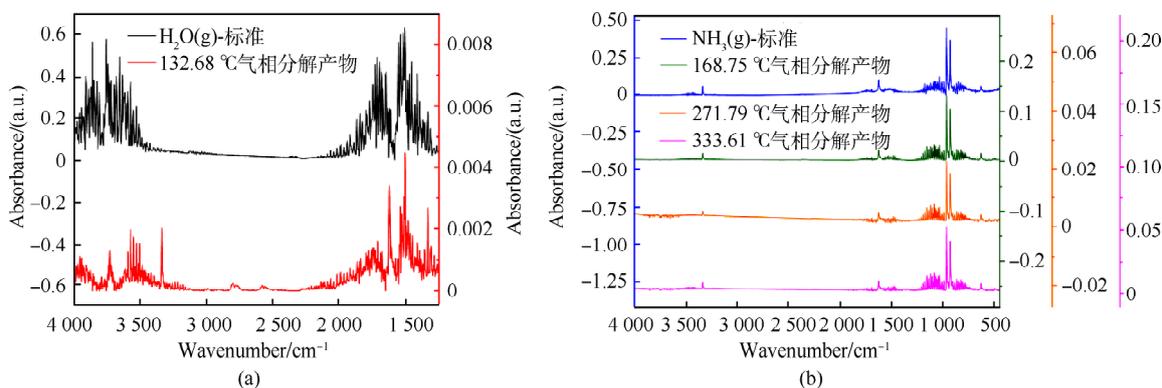


Fig 3 FTIR spectra of gases released during the pyrolysis of $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ at (a) $132.68\text{ }^\circ\text{C}$, and (b) 168.75 , 271.79 and $333.61\text{ }^\circ\text{C}$

图 3 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的热解过程中于 (a) $132.68\text{ }^\circ\text{C}$ 和 (b) 168.75 、 271.79 和 $333.61\text{ }^\circ\text{C}$ 下释放气体的 FTIR 光谱图



由于 $m/z=17$ 处的离子流可能是 HO^+ ，也可能是 NH_3 的分子离子峰，故不能作为逸出气体的指认依据，但可以与 $m/z=18$ 和 $m/z=16$ 的峰对照佐证。 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在热解过程中逸出气体的 MS 分析图如图 4 所示。

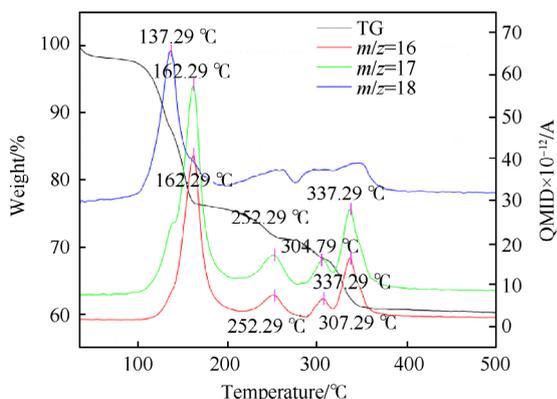


Fig 4 MS analysis of the evolved gases during pyrolysis process of $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

图 4 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在热解过程中逸出气体的 MS 分析图

在图 4 中可以看出，随着热解过程的进行，最早出现的 QMID 峰位于 $m/z=18$ 曲线上温度为 $137.29\text{ }^\circ\text{C}$ 处，且此时 $m/z=16$ 曲线还远未达到峰值，可知在 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的热失重历程中最先失去的是结晶水。在 $m/z=16$ 曲线上 $162.29\text{ }^\circ\text{C}$ 附近仅存在一个尖峰，结合 TG-DTA 分析的结果，可认为有 2 个 NH_3 分子一起失去。在 $m/z=17$ 曲线上可看出失 H_2O 与失 NH_3 没有分开，可认为上述失去 1 分子 H_2O 与失去 2 分子 NH_3 的过

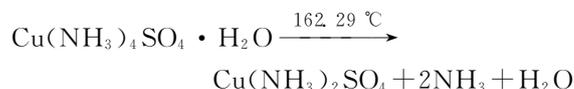
程共同构成了热失重的第一阶段。

在 DTA 曲线中，可见 $271.27\text{ }^\circ\text{C}$ 处存在一个尖峰，在稍低的温度还存在一个小峰。但 QMID 图中， $271.27\text{ }^\circ\text{C}$ 恰处于 $252.29\text{ }^\circ\text{C}$ 与 $307.29\text{ }^\circ\text{C}$ 这两个离子流峰值中间的低谷位置。可知在热失重的第二阶段中 NH_3 分为 2 个小段失去，在每一个小段中失去 NH_3 的量不是化学计量的整数。在完成第一小段失 NH_3 后，物质可能发生了吸热的晶型转变，对应于 DTA 曲线中 $271.27\text{ }^\circ\text{C}$ 存在的尖峰，再进行第二小段失 NH_3 。

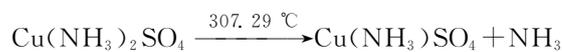
对应于 DTA 曲线中 $331.27\text{ }^\circ\text{C}$ 处的尖峰，QMID 于 $337.29\text{ }^\circ\text{C}$ 再次达到峰值。根据 TG 曲线中的失重率和 FTIR 光谱可将此处失去的小分子对应于 1 分子 NH_3 。随后 DTA 曲线和 QMID 曲线在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 前均趋平，可认为物质已经完全转化为无水 CuSO_4 ，构成热失重的第三阶段。

综上，在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 以下时， $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 3 个失重阶段的化学反应方程式如下：

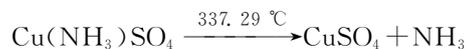
第 1 阶段：



第 2 阶段：



第 3 阶段：



2.3 对 NH_3 和 H_2O 脱除的理论解释

关于 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体结构的研究已经相当成熟。Groth^[11] 首先指出该晶体的晶系为斜方晶系，单形为斜方双锥，属于 $P_{mc} - D_{2h}^{16}$ 空间群。

根据 Shinhachiro^[12] 和 Morosin^[13] 的研究, 该晶体中存在 2 条无限延伸的长链。其中一条长链由 H₂O 中的 O 与 [Cu(NH₃)₄]²⁺ 平面正方形中的 Cu 形成的配位键所组成。采用价键理论进行分析, H₂O 中的 O 具有 2 对孤对电子, 可以与 2 个空轨道结合成键。而 [Cu(NH₃)₄]²⁺ 中的 Cu²⁺ 为 d⁹ 组态, 已无 3d 空轨道, 因此进行 sp³d² 杂化从而形成外轨配合物, 4 个 NH₃ 中 N 原子的孤对电子共占据 4 个空轨道, 余下的 2 个空轨道分别与 2 个 H₂O 中的 2 个 O 原子的孤对电子成键。基于此, H₂O 中每个 O 均与 2 个 Cu 成键, 每个 Cu 也分别与垂直于 [Cu(NH₃)₄]²⁺ 平面正方形的 2 个 O 成键。另外一条长链由 H₂O 中的 2 个 H 分别与 SO₄²⁻ 中的 2 个 O 形成的氢键所组成。

Mazzi^[14] 通过进一步研究给出了晶体的键长等数据: Cu—N 为 2.04~2.06 Å; Cu—O 为 2.59~3.37 Å; S—O 为 1.40~1.46 Å; O—H...O 为 2.67 Å。在其他 Cu 的配合物中, Cu—N 键的键长存在比 2.06 Å 更大的值; Cu—O 键键长存在与 2.59 Å 接近的数据^[15]。而 Cu—O 键键长大于 3.37 Å 的数据, 迄今为止在类似的 Cu 配合物中未见报道。使用晶体场理论对 Cu(NH₃)₄SO₄·H₂O 进行分析时, 该键具有不同寻常的键长可能归因于 Jahn-Teller 效应。在拉长八面体中, 键长为 3.37 Å 的 Cu—O 键在该化合物的化学键中最不稳定。因而在热刺激作用下首先断裂, 从而有游离的 H₂O 生成, 与实验结果一致。

一般情况下, 由成键原子均提供电子而形成的共价键比由一方提供电子对而一方提供空轨道所形成的配位键更加稳定。因此, 随着温度进一步升高, 在理论上 Cu—N 键应比 S—O 键先断裂, 在宏观上反应为 NH₃ 首先生成, 之后有 SO₃ 生成。在 NH₃ 生成的过程中, 值得注意的是生成前 2 分子 NH₃ 的过程没有完全分离。该结果和 Anous^[16] 对无水 Cu(NH₃)₄SO₄ 进行热分析时, 所得到的结果相同。同时关注到在第 3 分子 NH₃ 和第 4 分子 NH₃ 失去之前, 在热分析曲线上均出现了短暂的平台期。经过第一失重平台后, 剩下的物质组成为 Cu(NH₃)₂SO₄, 该物质已经被 Anous^[16] 采用真空加热法合成。第二失重平台后剩下的物质组成为 Cu(NH₃)SO₄, 所以预测可能存在 Cu(NH₃)SO₄ 这种物质, 但截止到目前, 尚未看到有关的研究。如果加热至第二失重平台并不再继续升温, 那么有

可能得到 Cu(NH₃)SO₄, 对其结构、晶体学分析及潜在的应用价值值得进一步探索。

3 结语

采用 TG-DTA 和 TG-FTIR-MS 对 Cu(NH₃)₄SO₄·H₂O 进行了分析, 明确了其在加热过程中 H₂O 和 NH₃ 的各个脱除温度, 很好地解释了 TG 曲线和 DTA 曲线, 这对 Cu(NH₃)₄SO₄·H₂O 实验项目来说是非常重要的扩充内容, 有利于提高学生综合实验的能力, 使学生的实验技术能力结构更为系统化。同时预测可能存在 Cu(NH₃)SO₄ 物质, 未来还有待于对其合成方法、结构及应用进行进一步探索。

感谢北京化工大学化学学院万平玉、陈咏梅、唐阳和新危险化学品评估及事故鉴定基础研究实验室对本文提供的支持和帮助。

参 考 文 献

- [1] 马世昌. 无机化合物辞典. 西安: 陕西科学技术出版社, 1988: 245-246
- [2] 滕瑛巧, 王星乔, 于淑儿, 等. 化学教学, 2018, 40 (6): 48-54
- [3] 刘志红, 吕佳. 化学教育, 2016, 37 (4): 29-31
- [4] 黄中强, 蒋毅民. 广西师范大学学报: 自然科学版, 1999, 22 (3): 69-71
- [5] 吴怡萍, 张焱, 彭光. 化学与生物工程, 2014, 31 (4): 77-78
- [6] 王瑞斌, 薛成虎, 王玉春. 冶金分析, 2009, 29 (1): 70-72
- [7] 石莉萍, 刘纯, 王丽君. 沈阳教育学院学报, 2002, 4 (4): 113-114
- [8] 陈玲. 广东化工, 2011, 38 (11): 124-125
- [9] Ammonia. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7664417&Units=SI&Type=IR-SPEC&Index=0#IR-SPEC>
- [10] Water. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7732185&Units=SI&Type=IR-SPEC&Index=0#IR-SPEC>
- [11] Groth P. Chemische Kristallographic. Leipzig: Engelmann, 1906: 438-439
- [12] Shinhachiro S Journal of the Physical Society of Japan, 1969, 26 (6): 1388-1395
- [13] Morosin B. Acta Crystallographica, 1969, B25 (2): 19-30
- [14] Mazzi F. Acta Crystallographica, 1955, 8 (8): 137-141
- [15] Wells A F. Acta Crystallographica, 1949, 2 (2): 175-180
- [16] Anous M M T. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 1959, 78 (5): 97-103

**Removal Process of Water and Ammonia Molecules of Thermal Weight Loss
Process of Tetraamminecopper(II) Sulfate Monohydrate Based on
TG-FTIR-MS Hyphenated Analysis**

QI Ji YANG You-Yuan-He ZHANG Chun-Ting**

(College of Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract The preparation and composition determination of tetraamminecopper(II) sulfate monohydrate ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) is an important comprehensive chemical experiment. However, there were insufficient references and reports on its thermal weight loss in removing water and ammonia. It is difficult to judge the corresponding reaction of each weight-loss platform only by thermogravimetric and differential thermal curves due to the molar mass of NH_3 and H_2O were very close. Therefore, hyphenated technology of thermogravimetric-differential thermal analysis (TG-DTA) and thermogravimetric-Fourier transform infrared radiation-mass spectrometry (TG-FTIR-MS) were applied to analyze $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, which clarified the chemical changes of $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ during the process of temperature rise, promoted the students' analysis capability on thermal analysis curve and enriched the content of $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ experiment project. Meanwhile, a new substance that might exist but without available realistic report was proposed through interpreting the thermal analysis curve, which worth to study more.

Keywords tetraamminecopper(II) sulfate monohydrate; thermal analysis; thermogravimetric-differential thermal analysis; thermogravimetric-Fourier transform infrared radiation-mass spectrometry