

高氯酸镧与 18-冠-6 在乙腈溶液中 配位反应的量热滴定研究

刘德谦 蒋本杲* 尹敬执*

(山东大学化学系, 济南 250100)

阎海科

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

用量热滴定法于 298.15K 测定了高氯酸镧与 18-冠-6 在无水乙腈溶液中的配位作用, 借助计算机求得了配合物的稳定常数和配位焓, 进而算出了配位自由能和配位熵。配位反应为放热反应。

关键词: 量热滴定法 配位焓 稳定常数 高氯酸镧 18-冠-6

自 1967 年 C.J.Pedersen 首次合成冠醚并发现其配位特性以来, 希土冠醚配合物的研究工作得以迅速发展^[1], 特别是对固体配合物的合成及其性质的表征做了大量工作, 但对溶液中热力学性质的研究却较少, 而且所用方法多为电位法、NMR 法、电导法等, 用量热滴定法的报道很少。近些年来, 国内外学者已将量热滴定法用于冠醚溶液配位化学的研究^[2-5], 只是研究对象多为碱金属盐和碱土金属盐。将这一方法用于希土冠醚配位反应的研究, 可为希土分离以及探讨希土冠醚配合物在溶液中的行为提供重要的热力学数据。本文将报道用量热滴定法测定的 $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ 与 18-冠-6 在无水乙腈溶液中的配位焓和稳定常数, 以及求得的其他热力学函数。

实验部分

一、试剂 乙腈 (A.R.), 加 CaH_2 振摇至无气泡产生, 然后蒸馏提纯用作溶剂 (电导率 $< 5 \times 10^{-7} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。18-冠-6 (18C6), 四川沱江化工厂产品, 薄层检验无杂质, 真空加热至 50℃ 使其熔化, 然后移入盛有 P_2O_5 的干燥器中干燥至恒重, 用称重法配成所需浓度的乙腈溶液。 $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ 系用 99.99% 的 La_2O_3 同稍过量的 HClO_4 (优级纯) 作用, 加热蒸发至近干时, 再加适量乙腈使 $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ 溶解, 然后转入盛有 P_2O_5 的真空干燥器中减压干燥成糊状, 并继续在其中存放十余天, 再直接配成乙腈溶液, 其准确浓度用 EDTA 标定。上述乙腈溶液均经 IR 检验, 未发现水的吸收峰。

二、仪器 所用滴定量热计系瑞典 LKB-8721-2 型, 热敏电阻为感温元件 (298.15K 时阻值约 2000Ω), 其阻值由一精密 Wheatstone 电桥测量, 电桥测量精度为 $\pm 0.01\Omega$, 对应最小可测温度为 $\pm 8 \times 10^{-5} \text{K}$, 反应容器为 100ml 的 Pyrex 玻璃容器, 恒温水浴温度控制在 298.15

本文于 1988 年 11 月 30 日收到。

* 通讯联系人

山东大学兼职教授。

$\pm 0.001\text{K}$, 该量热计的基本原理和实验操作手续详见文献〔6〕和仪器使用说明书。

量热计的可靠性用已知反应检验。多次测定 298.15K 时, 三羟甲基氨基甲烷 (Tris, BDH 产品) 与 HCl 在水溶液中的中和热 $\Delta H = -47.47\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (文献值^{〔7〕} 为 $-47.49\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 还测定了 18C6 与 KCl (Merck 产品) 在水溶液中的配位反应焓为 $-25.95\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 文献值^{〔2〕} 为 $-25.98\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 证明本文所用量热计及实验方法是可靠的。

滴定时, 反应容器内盛 75ml 约 $0.01\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的 $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ 乙腈溶液, 待温度平衡后, 将 $0.09661\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的 18C6 乙腈溶液每隔一分钟加入 0.400ml , 加到 4.000ml 停止。所有实验均在 $298.15 \pm 0.001\text{K}$ 下进行。乙腈溶液的配制及量热实验均注意防水。

在滴定过程中, 反应容器内溶液体积不断增加, 体系的热容量随之增大, 用电热法测定了反应容器中无水乙腈由 75.00ml 增加到 79.00ml 时体系的热容量, 用最小二乘法拟合, 得如下的公式:

$$C_{p,p} = 9.506 \times 10^{-4} \times V_p + 0.04364$$

式中 V_p 为滴定开始后至某点 P 时已加入的滴定液体积 (ml), 此时反应容器内溶液体积为 $75 + V_p\text{ml}$, $C_{p,p}$ 为 P 点时体系的热容量, 单位为 $\text{J} \cdot \text{K}^{-2}$, 此单位不合常规, 其原因是本文所用量热计的直接测量值为热敏电阻变化值 ΔR , ΔR 与温度变化 ΔT 为非线性关系, ΔT 可用 $\Delta R \cdot T_m^2 / R_m$ 表示^{〔6〕}, R_m 为某点的热敏电阻平均值 (Ω), $T_m = 298.15 + 0.5 (\Delta R) / 72$ 代表某点对应的平均温度, 式中常数 72 为 298.15K 时温度每变化一度所引起的热敏电阻变化值, 由单独实验测得。这样, 本文温度变化的单位为 K^2 , 热容的单位则为 $\text{J} \cdot \text{K}^{-2}$, 这并不影响热量的求算。

由于溶液浓度小, 故可用溶剂的热容量代替溶液的热容量, 而且各质点的活度系数都取 1 , 这样处理, 不会引起可觉察的误差。

结果与讨论

以 $0.09661\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} 18\text{C6}$ 滴定 $0.01035\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{La}(\text{ClO}_4)_3$ 的一组实验数据为例, 来说明热量的求算方法, 滴定数据见表 1。

表 1 $0.09661\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} 18\text{C6}$ 滴定 $0.01035\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{La}(\text{ClO}_4)_3$ 的量热
滴定数据 ($298.15 \pm 0.001\text{K}$)

Table 1 Calorimetric Data of $0.01035\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{La}(\text{ClO}_4)_3$ Titrated with $0.09661\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} 18\text{C6}$ ($298.15 \pm 0.001\text{K}$)

t (min)	T (Ω)	t (min)	T (Ω)	t (min)	T (Ω)	t (min)	T (Ω)	t (min)	T (Ω)	t (min)	T (Ω)	t (min)	T (Ω)
0.00	2.455	4.00	2.520	8.00	2.038	12.00	1.615	15.50	1.450	17.50	1.490	21.00	1.585
1.00	2.470	5.00	2.528	9.00	1.910	13.00	1.545	16.00	1.460	18.00	1.510	22.00	1.610
2.00	2.490	6.00	2.345	10.00	1.798	14.00	1.487	16.50	1.465	19.00	1.535	23.00	1.640
3.00	2.500	7.00	2.180	11.00	1.703	15.00	1.448	17.00	1.480	20.00	1.560	24.00	1.670

note: Measured values are equal to the values in table 1 plus 1990Ω .

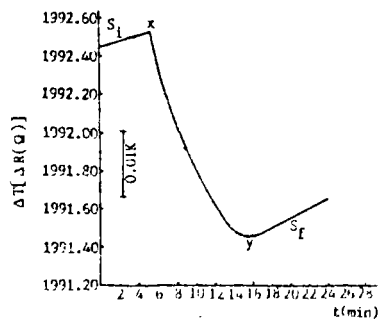


图1 $0.09661 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 18C6 与 $0.01035 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ 的量热滴定曲线
($298.15 \pm 0.001 \text{ K}$)

Fig.1 A plot of calorimetric titration of $0.09661 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 18C6 with $0.01035 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ ($298.15 \pm 0.001 \text{ K}$)

以温度 (用热敏电阻 Ω 值表示) 对 18C6 乙腈溶液的滴入量 (以时间表示) 作图得图 1. 反应前期 (x 点前) 的升温速率 $S_i = 0.0209 \Omega \cdot \text{min}^{-1}$, y 点后停止滴定, 停滴后升温速率 $S_f = 0.0299 \Omega \cdot \text{min}^{-1}$, x 与 y 之间有较大的温度变化.

按文献〔6〕的方法对每点温度进行热损失校正, 由相应的热容可算出各点的热量 Q_p , 从而可求得配位反应的净热量 $Q_{C,P}$.

$$Q_{C,P} = Q_p - Q_{D,P} - Q_{TC,P}$$

式中 $Q_{D,P}$ 为滴定液的稀释热, $Q_{TC,P}$ 为滴定液与底液的起始温差所引起的热量变化. 以上各项可分别按下面的方法求算:

热量 Q_p 的求算 按文献〔6〕中方法的要求, 需首先求出温度校正项 ΔR_{corr} , 它是搅拌、热敏电阻发热和体系与环境热交换所产生的非化学能贡献的总和. 文献〔6〕所给出的求温度校正项 ΔR_{corr} 的公式只适用于温度以 $T(\text{K})$ 表示的计算. 当温度用热敏电阻值 R 表示时, 文献〔6〕曾提到, 可直接用 R 值代替所给公式中相应的 T 值来求 ΔR_{corr} , 我们认为, 用 R 值直接代替 T 值求 ΔR_{corr} 是不妥当的, 不妥之处在于忽略了 R 与 T 的非线性关系. 本文考虑了 R 与 T 的非线性关系, 并同文献〔6〕一样, 假设热敏电阻和搅拌产生的热量在滴定过程中恒定, 而且体系与环境的热交换服从牛顿冷却定律, 重新推导出了求 ΔR_{corr} 的公式, 本文所推导出的求 ΔR_{corr} 公式如下:

$$\Delta R_{\text{corr}} = \left[\frac{R_M}{R_f} \times S_f + k(R_f - R_m) \right] \times \Delta t$$

式中 k 为热损失常数, R_f 为滴定停止后 (图 1 中 y 点后) 的平均电阻, R_M 为图 1 中曲线 xy 的中点电阻, Δt 为滴定起点与 P 点之间的时间间隔. 滴定所引起的温度变化校正值 ΔR_C 为:

$$\Delta R_C = \Delta R_{\text{exp}} - \Delta R_{\text{corr}}$$

ΔR_{exp} 是滴定时由电桥上读取的热敏电阻变化值. 求得 ΔR_C 后, 由相应的热容便可求出某点 P 的热量变化 Q_p . 经过上述处理, 所得 Q_p 已包含了文献〔8〕中提及的非化学能贡献 $Q_{\text{HL},P}$.

稀释热 $Q_{D,P}$ 的测定 滴定时, 被滴定液的体积改变不大, 其稀释热可以忽略, 因此, 仅考虑滴定液的稀释热. 测得 4.000 ml $0.09661 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的 18C6 乙腈溶液滴入 75.00 ml 乙腈中时温度变化仅 -0.050Ω , 对应的热量为 -0.101 J , 较 Q_p 小得多. 可认为每次加入 0.400 ml $0.09661 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的 18C6 滴定液时所产生的稀释热近似相等, 则:

$$Q_{D,P} = -0.101 \times \frac{0.400}{4.000} \times P = -0.0101 \times P (\text{J})$$

式中 P 表示实验点序号, 负号表明为放热效应。

滴定液与底液的温差项 $Q_{TC,P}$ 设滴定起点时体系温度即底液温度为 T_0 , 滴定液温度即水浴温度为 T_B , 则:

$$Q_{TC,P} = V_p \rho C_B (T_0 - T_B)$$

式中 C_B 为滴定液热容, ρ 为滴定液密度, V_p 为所加滴定液的总体积。如果 $T_0 - T_B$ 为正值, 当滴定液滴入反应容器时, 滴定液与底液的起始温差就会引起一个吸热效应, 反之, 当 $T_0 - T_B$ 为负值时, 则为一放热效应。在不同滴定点, 其值的大小随 V_p 的不同而不同。当 $T_0 - T_B$ 很小时, $Q_{TC,P}$ 就趋近于零。本文所有实验的平衡时间都较长, 都在 5 小时以上, 经实验测量, 即使当 V_p 为最大值 (4.000ml) 时, 上述温差热效应也极小, 本文所用量热计未能将其检出, 故本文将 $Q_{TC,P}$ 忽略不计。

配位反应焓 ΔH 设配位反应为:



K 为稳定常数。设 Δn_p 为滴定开始到 P 点生成配合物的摩尔数, 先假设 K 的值, 已知 La^{3+} 离子的浓度及冠醚的浓度, 代入上式, 可求得 Δn_p 。配位反应的净热量 $Q_{C,P}$ 与配位焓有以下关系⁽⁸⁻¹⁰⁾:

$$Q_{C,P} = \Delta H \times \Delta n_p$$

对于 m 个滴定点数据, 对应于假定的 K 值的误差平方和为:

$$U(K, \Delta H) = \sum_{p=1}^m (Q_{C,P} - \Delta H \times \Delta n_p)^2$$

全部数据处理用自编 BASIC 程序在 APPLE-II 型计算机上完成, 不断改变假定的 K 值, 可求出一组使 U 最小的 K , ΔH 。现以其中一组实验数据为例, 将计算机打印的结果列于表 2。表 2 结果给出了 K 和 ΔH 的最佳值, 同时也证明生成 1:1 配合物的假定是正确的。

求出 K 和 ΔH 后, 进而可求得 ΔG 和 ΔS 。现将求得的热力学数据列于表 3。实验结果表明, $La(ClO_4)_3$ 在乙腈溶液中能同 18C6 配位, 配位反应为放热反应。18C6 配位时空间位阻小, 易于取代 La^{3+} 离子上的溶剂分子, 结果总体上表现为放热。

表 2 18C6 与 $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ 配位反应的 $\lg K$ 及 ΔH 的计算($298.15 \pm 0.001\text{K}$, 乙腈溶液)Table 2 Calculated $\lg K$ and ΔH of Coordination Reaction of $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ with 18C6 ($298.15 \pm 0.001\text{K}$, in acetonitrile)

$\lg K$	$-\Delta H(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$U \times 1000$	$-\lg U$
2.00	17.24625	3.237513	2.489788
2.10	15.51016	3.163520	2.499829
2.15	14.57884	3.147450	2.502041
2.16	14.61687	3.145970	2.502245
2.17	14.47754	3.145075	2.502369
2.18	14.34077	3.144767	2.502412
2.19	14.20653	3.145049	2.502372
2.20	14.07476	3.145923	2.502252
2.25	13.45112	3.159236	2.500418
2.30	12.88194	3.187570	2.496540

表 3 $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ 与 18C6 配位反应的热力学函数($298.15 \pm 0.001\text{K}$, 乙腈溶液)Table 3 Thermodynamic Functions of Coordination Reaction of $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ with 18C6 (298.15K , in Acetonitrile)

No.	$\lg K$	$\Delta H(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S(\text{JK}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
1	2.18	-14.18	-12.44	-5.836
2	2.18	-14.34	-12.44	-6.373
3	2.18	-14.66	-12.44	-7.446
average	2.18 ± 0.01	-14.39 ± 0.28	-12.44	-6.552

参 考 文 献

- (1) Claude, J., Bunzli, G., Wessner, D., *Coord. Chem. Review*, **60**, 191(1984).
- (2) Izatt, R. M., Terry, R.E., Haymore, B.L., Hansen, L.D., Dalley, N.K., Avondet, A.G., Christensen, J.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7620(1976).
- (3) Lamb, J.D., Izatt, R.M., Swain, C.S., Christensen, J.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 475(1980).
- (4) 罗勤慧、沈孟长、王志林、陆国元、胡宏纹、戴安邦, 化学学报, **42**, 861 (1984).
- (5) 刘育、胡靖, 物理化学学报, **3**, 11 (1987).
- (6) Wadso, I., *Science Tools*, **13**, 33(1966).
- (7) Hansen, L.D., Lewis, E.A., *J. Chem. Thermodyn.*, **3**, 35(1971).
- (8) Eatough, D.J., Christensen, J.J., Izatt, R.M., *Thermochimica Acta*, **3**, 219(1972).
- (9) Christensen, J.J., Ruckman, J., Eatough, D.J., Izatt, R.M., *Thermochimica Acta*, **3**, 203(1972).
- (10) Eatough, D.J., Izatt, R.M., Christensen, J.J., *Thermochimica Acta*, **3**, 233(1972).

CALORIMETRIC TITRATION FOR COORDINATION REACTION OF LANTHANUM PERCHLORATE WITH 18-CROWN-6 IN ACETONITRILE

Liu Deqian Jiang Bengao Yin Jingzhi

(*Department of chemistry, Shandong University, Jinan 250100*)

Yan Haikc

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080*)

The coordination reaction of lanthanum perchlorate with 18-crown-6 in acetonitrile was determined at 298.15K by calorimetric titration. The enthalpy of coordination reaction and stability constant of coordination compound were calculated by using computer. Furthermore, the values of free energy and entropy of coordination reaction were obtained. The result show that the enthalpy change is exothermic.

Keywords: calorimetric titration enthalpy of coordination reaction
 stability constant lanthanum perchlorate 18-crown-6