

稀土元素异硫氰酸盐与苄胺配合物的制备、 性质及标准生成焓的测定

尹敬执* 蒋本果 杨淑荣

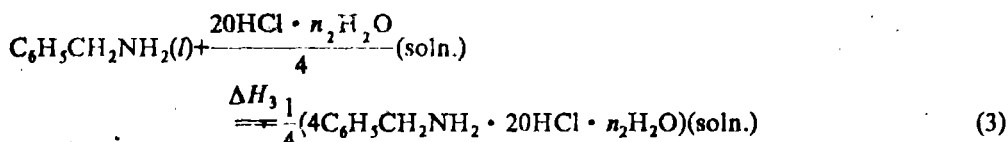
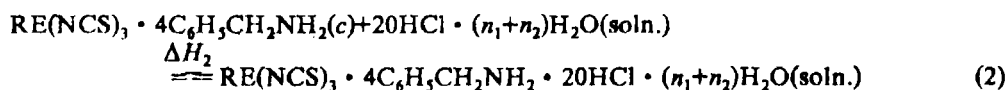
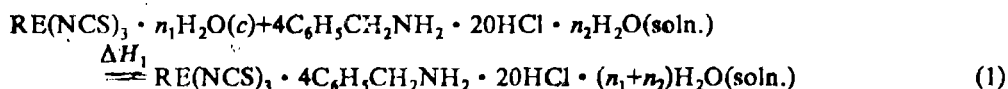
(山东大学化学系, 济南 250100)

制备了 Pr、Yb 两种稀土元素异硫氰酸盐与苄胺的固体配合物, 并对其进行了组成分析、红外光谱分析、X 射线衍射物相分析和热重分析。测量了 298.15K 时两种固体配合物 $\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ 在 HCl 水溶液中的反应热和相应的两种稀土元素异硫氰酸盐水合物 $\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot n_1\text{H}_2\text{O}$ (RE 为 Pr 时, $n_1=7$; RE 为 Yb 时, $n_1=6$) 在 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 溶液中的积分溶解热以及苄胺 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ 在 HCl 水溶液中的反应热。藉助本文所设计的热化学循环, 求得了这两种配合物的标准生成焓, 还计算了它们的晶格能。

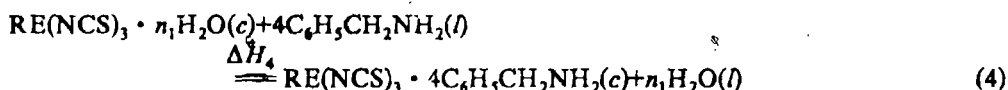
关键词: 稀土 异硫氰酸盐 苄胺 标准生成焓

苄胺是芳香胺的典型代表, 是重要的有机合成原料和有机碱萃取剂。对苄胺的金属配合物的研究已引起人们的兴趣。文献[1]制备了 $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]_2$, 并测定了它的结构。文献[2]合成了 $\text{ScCl}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ 以及 $\text{ScCl}_3 \cdot 5\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$, 并对它们进行了红外光谱分析。本文制备了 Pr、Yb 两种稀土元素拟卤素化合物——稀土元素异硫氰酸盐与苄胺形成的固体配合物, 并对它们进行了性质表征。制备的配合物尚未见文献报道。

本文采用量热法, 通过下述热化学循环, 测定了两种配合物的标准生成焓。



$$(1) + 4 \times (3) - (2) = (4)$$



$$\Delta H_4 = \Delta H_1 + 4\Delta H_3 - \Delta H_2$$

RE 为 Pr 时, $n_1=7$; RE 为 Yb 时, $n_1=6$

本文于1989年7月12日收到。

中国科学院科学基金资助课题。

* 山东大学兼职教授。

20HCl · n_2 H₂O 系 0.9156mol · l⁻¹HCl 水溶液

$\Delta H_f^\circ \text{RE(NCS)}_3 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2(c)$

$$= \Delta H_f^\circ + \Delta H_f^\circ \text{RE(NCS)}_3 \cdot n_1\text{H}_2\text{O}(c) + 4\Delta H_f^\circ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2(l) - n_1\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}(l) \quad (2)$$

实 验 部 分

一.试剂的纯化和配合物的制备 将苯胺(化学纯,北京试剂厂)进行减压蒸馏,收集中间馏分,测其折光率 $n_D^{20} = 1.5402$, 与文献值 1.5401^[6] 相符。用与文献[3]相同的方法制备稀土元素异硫氰酸盐水合物 $\text{RE(NCS)}_3 \cdot n_1\text{H}_2\text{O}$ (RE 为 Pr 时, $n_1 = 7$; RE 为 Yb 时, $n_1 = 6$)。然后再按 $\text{RE(NCS)}_3 \cdot n_1\text{H}_2\text{O} : \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2 = 1 : 6$ 摩尔质量比分别称取 $\text{RE(NCS)}_3 \cdot n_1\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$, 用优级纯的无水乙醇溶解 $\text{RE(NCS)}_3 \cdot n_1\text{H}_2\text{O}$ 至澄清, 再将 $\text{RE(NCS)}_3 \cdot n_1\text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液加入 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ 中, 析出固体, 并伴有热量放出, 将固体置于盛有 P_2O_5 的干燥器中干燥至恒重, 得固体配合物, 其化学式为 $\text{RE(NCS)}_3 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ 。

二.组成分析和物性测试 因配合物不溶于水, 所以将配合物溶于稀 HNO_3 中配成溶液供容量分析用, 配合物中 RE^{3+} 的含量以二甲酚橙为指示剂, 用 EDTA 滴定; NCS^- 的含量用 Volhard 反滴定法测定。C、H、N 的含量用美国 Perkin-Elmer 240C 型元素分析仪测定。用美国 Nicolet 20SX 型红外分光光度计, 以 KBr 压片法对配合物进行红外光谱分析。用日本 D/Hax-ra 型 X 射线衍射仪, 用 $\text{CuK}\alpha$ 拍摄了配合物 $\text{Yb(NCS)}_3 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ 和水合物 $\text{Yb(NCS)}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 X 射线粉末衍射图, 进行比较。用美国 P-E 公司 TGS-2 型热重分析仪对配合物及水合物进行了热重(TG)分析。

三.量热计和量热实验 使用改装过的 RD-1 型热导式自动量热计(四川学科仪厂), 其热电堆由 144 对镍铬-考铜热电偶串联而成, 对 2J 以上的热效应能准确测量。量热计的装置、工作原理以及量热方法见文献[3,7]。测量了 298.15 ± 0.1K 时 1molKCl (Merck 产品) 在 200molH₂O 中的积分溶解热为 17.56 ± 0.04kJ · mol⁻¹, 与文献值 17.524 ± 0.028kJ · mol⁻¹^[8] 一致; 还测量了 298.15 ± 0.1K 时 Tris (~0.1g, BDH 产品) 与 HCl (0.1009mol · l⁻¹, 20ml) 的反应热为 -29.78 ± 0.07kJ · mol⁻¹, 与文献值 -29.790 ± 0.013kJ · mol⁻¹^[8] 也一致, 证明量热系统和量热方法是可靠的。测量了 298.15 ± 0.1K 时 $\text{Pr(NCS)}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Yb(NCS)}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 溶液中的积分溶解热(ΔH_1), 两种配合物 $\text{Pr(NCS)}_3 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ 和在 $\text{Yb(NCS)}_3 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ 在 HCl 水溶液中的反应热(ΔH_2) 以及 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ 在 HCl 水溶液中的反应热(ΔH_3), 上述测量都是在 1 大气压进行的。

本文的数据表示方法为 $x = \bar{x} \pm 2\sigma_x$, 对间接测量的物理量的误差, 按标准误差传递公式计算。本文量热的次数一般为 9 次。

结 果 与 讨 论

一.组成分析和物性测试结果 从表 1 数据得出, 配合物的组成为 $\text{RE(NCS)}_3 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ 。

表 1 配合物的组成分析结果(%)

Table 1 Results of Component Analyses for Complexes(%)

$\text{RE(NCS)}_3 \cdot m\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$	colour	RE	NCS	C	H	N
$\text{Pr(NCS)}_3 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$	green	19.18 (18.94)	23.63 (23.43)	49.96 (50.06)	4.88 (4.98)	13.45 (13.19)
$\text{Yb(NCS)}_3 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$	white	22.59 (22.30)	22.71 (22.46)	48.04 (47.99)	4.84 (4.68)	12.90 (12.64)

Note: calculated values in brackets

制得的配合物均不溶于水、甲醇、乙醇、乙醚、丙酮、乙腈、苯等溶剂中,而溶于稀的无机酸。

由表2数据可看出,在游离苄胺中, $\nu_{\text{N-H}}$ 在 3469cm^{-1} 处,而在配合物中,测红移至 $3420\sim 3426\text{cm}^{-1}$ 处,这说明苄胺以N原子与RE(III)配位。 $\nu_{\text{C=N}}$ 的位置一般在 $2240\sim 2260\text{cm}^{-1}$ 之间,而在配合物中则红移至 $2042\sim 2106\text{cm}^{-1}$ 处,这说明NCS⁻仍以N原子与RE(III)配位。

表2 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ 和 $\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ 中某些基团的红外光谱振动频率(cm^{-1})

Table 2 Frequencies of Some Group Vibrations in $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ and $\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2 (\text{cm}^{-1})$

compound	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C=N}}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$	3469 (s)	
$\text{Pr}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$	3420(s)	2106(s) 2042(s)
$\text{Yb}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$	3426(s)	2106(s) 2042(s)

Note: intensity of peaks: s—strong

对比表3和表4的数据,可以看出,配合物和水合物属不同物相。

表3 $\text{Yb}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ 的X射线衍射数据

Table 3 X-ray Diffraction Data of $\text{Yb}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$

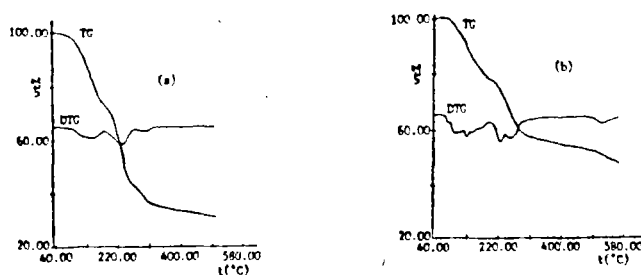
$2\theta^\circ$ $d(\text{\AA})$ I/I_0	$2\theta^\circ$ $d(\text{\AA})$ I/I_0	$2\theta^\circ$ $d(\text{\AA})$ I/I_0	$2\theta^\circ$ $d(\text{\AA})$ I/I_0	$2\theta^\circ$ $d(\text{\AA})$ I/I_0	$2\theta^\circ$ $d(\text{\AA})$ I/I_0
6.168 14.316 100	17.664 5.015 44.0	21.099 4.210 33.2	24.590 3.617 57.0	27.933 3.191 56.2	32.543 2.749 42.7
12.402 7.129 32.9	19.508 4.528 33.5	21.671 4.098 52.4	25.670 3.467 54.9	29.730 3.002 53.3	33.638 2.652 33.5
14.078 6.281 42.6	20.361 4.357 33.7	23.345 3.808 69.8	27.158 3.280 31.5	31.662 2.823 49.4	34.46 2.600 36.3
16.983 5.217 42.2					

表4 $\text{Yb}(\text{NCS})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的X射线衍射数据

Table 4 X-Ray Diffraction Data of $\text{Yb}(\text{NCS})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$2\theta^\circ$ $d(\text{\AA})$ I/I_0	$2\theta^\circ$ $d(\text{\AA})$ I/I_0	$2\theta^\circ$ $d(\text{\AA})$ I/I_0	$2\theta^\circ$ $d(\text{\AA})$ I/I_0	$2\theta^\circ$ $d(\text{\AA})$ I/I_0	$2\theta^\circ$ $d(\text{\AA})$ I/I_0
11.56 7.6546 100	23.98 3.7108 15.9	33.69 2.6602 2.7	41.39 2.1814 2.5	47.39 1.9183 1.8	56.39 1.6316 1.2
14.40 6.1507 35.3	24.51 3.6318 15.8	34.13 2.6269 0.6	42.11 2.1457 2.9	48.95 1.8607 0.7	56.87 1.6190 2.6
14.96 5.9217 42.7	25.71 3.4649 2.2	35.13 2.5544 27.9	42.97 2.1048 12.7	49.45 1.8431 1.2	57.13 1.6122 4.6
16.38 5.4114 13.7	27.27 3.2701 2.4	36.83 2.4403 2.5	43.45 2.0826 2.3	50.45 1.8089 0.8	58.23 1.5844 5.6
20.40 4.3532 12.1	29.15 3.0634 2.2	37.19 2.4179 4.1	44.05 2.0556 0.7	51.15 1.7857 0.5	58.71 1.5725 2.0
21.12 4.2064 1.9	29.23 3.0552 2.3	38.63 2.3307 1.0	44.57 2.0329 2.5	51.69 1.7683 1.4	58.81 1.5701 1.9
21.66 4.1628 6.1	29.47 3.0308 1.1	39.09 2.3043 1.1	44.73 2.0260 3.0	52.19 1.7526 0.7	61.25 1.5133 0.6
22.50 3.9515 21.5	30.07 2.9717 4.3	40.03 2.2512 2.5	45.03 1.9717 2.8	53.07 1.7256 5.0	62.67 1.4824 0.7
23.24 3.8273 0.5	33.07 2.7037 2.3	41.07 2.1976 7.5	46.41 1.9565 5.6	54.39 1.6863 2.1	65.37 1.4275 2.2

热重(TG)分析结果表明,配合物的热分解途径与对应的水合物完全不同,这也证明配合物确已形成。图1为 $\text{Yb}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ 和 $\text{Yb}(\text{NCS})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的TG曲线,关于水合物的热分析结果还可参阅文献[9]。

图1 $\text{Yb}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ 和 $\text{Yb}(\text{NCS})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 TG 曲线Fig.1 TG curve of $\text{Yb}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ and $\text{Yb}(\text{NCS})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (a) $\text{Yb}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ (b) $\text{Yb}(\text{NCS})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

二.量热结果 热化学循环中 ΔH_1 、 ΔH_2 、 ΔH_3 的测量结果以及总反应热 ΔH_4 的计算结果列于表 5。

表 5 热化学循环中的热效应(298.15K, 1atm)

Table 5 Heats of the Thermochemical Cycle at 298.15K, 1atm

RE	$\Delta H_1(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H_2(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H_3(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H_4(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
Pr	16.06 ± 0.05	-52.93 ± 0.34	-61.88 ± 0.22	-178.53
Yb	14.56 ± 0.07	-59.48 ± 0.32	-61.88 ± 0.22	-173.48

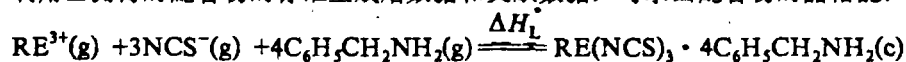
根据 ΔH_4 的计算结果以及文献数据, 可求出配合物 $\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ 的标准生成焓, 列于表 6。

$$\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}(l) = -285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (5)}, \quad \Delta H_f^\circ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2(l) = 34.2 \pm 1.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (4)}$$

表 6 配合物 $\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ 的标准生成焓 ΔH_f° (298.15K, 1atm)Table 6 Standard Molar Enthalpies of Formation ΔH_f° (298.15K, 1atm)
of $\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$

RE	$\Delta H_f^\circ(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H_f^\circ \text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(e) \text{ (6)} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H_f^\circ \text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2(e) (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
Pr	-178.53	-2488.3	-529.2
Yb	-173.48	-2167.8	-489.5

利用已测得的配合物的标准生成焓数据和文献数据, 可求出配合物的晶格能, 列于表 7。



$$\Delta H_L^\circ = -\Delta U_L^\circ + \Delta nRT \quad \Delta n = -8$$

$$\Delta U_L^\circ = \Delta H_f^\circ \text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2(c) - \Delta H_f^\circ \text{RE}^{3+}(g) - 3\Delta H_f^\circ \text{NCS}^-(g) - 4\Delta H_f^\circ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2(g) - \Delta nRT$$

$$\Delta H_f^\circ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2(g) = 87.8 \pm 2.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (4)}, \quad \Delta H_f^\circ \text{NCS}^-(g) = -81.71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (3)}$$

表 7 配合物 $\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ 的晶格能 ΔU_L° (298.15K)Table 7 Lattice Energies ΔU_L° (298.15K) of $\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$

RE	$\Delta H_f^\circ \text{RE}^{3+}(g) \text{ (6)} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H_f^\circ \text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2(e) (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta U_L^\circ \text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2(e) (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
Pr	4004	-529.2	-4619
Yb	4368	-489.5	-4944

参 考 文 献

- [1] Masahiro Taniguchi, Akira Quchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 3277(1986).
- [2] Gemlin Handbook of Inorganic Chemistry, 8th ed., part D1, System Number 39, p.17(1980).
- [3] Yin, J.-Z., Jiang, B.-G., Sun, T.-S., Liu, Y.-F., *Thermochim. Acta*, **123**, 43(1988).
- [4] Carson, A.S., Laye, P.G., Yurekli, M., *J. Chem. Thermodynamics*, **9**, 827(1977).
- [5] Wagman, D.D., Evans, W.H., Parker, V.B., Halow, I., Bailey, S.M., Schumm, R.H., Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Natl. Bur. Stand.(U.S.) Tech. Note 270-3, U.S. Department of Commerce, Washington, DC, 1968.
- [6] 试剂手册(第二版), 中国医药公司上海化学试剂采购供应站编, 上海科学技术出版社, 168页(1984).
- [7] 田安民、秦自明、曾宪斌、詹曙光、邓郇, 高等学校化学学报, **2**, 244(1981).
- [8] Rychty, R., Pekarek, V., *J. Chem. Thermodynamics*, **9**, 391(1977).
- [9] 孙同山、新培智、蒋本果、尹敬执, 全国第三届溶液化学、热力学、热化学、热分析论文报告摘要集, 中国杭州, 546页(1986).

PREPARATION, PROPERTIES AND DETERMINATION OF STANDARD MOLAR ENTHALPIES OF FORMATION FOR COMPLEXES OF RARE EARTH ISOTHIOCYANATES WITH BENZYLAMINE

Yin Jingzhi

Jiang Bengao

Yang Shurong

(School of Chemistry, Shandong University, Jinan 250100)

Two solid complexes of rare earth isothiocyanates with benzylamine were prepared. They were characterized by component analysis, infrared spectra, X-ray powder diffraction and thermogravimetric analysis. Their chemical formulae were proved to be $\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ where RE are Pr and Yb.

The integral heats of solution of $\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot n_1\text{H}_2\text{O}$ (when RE = Pr, $n_1 = 7$; RE = Yb, $n_1 = 6$) in $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ solution, the heats of reaction of $\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ with HCl in aqueous solution and those of $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ with HCl in aqueous solution have been measured calorimetrically at 298.15K. By means of a thermochemical cycle suggested in this paper, the standard molar enthalpies of formation for the above two complexes were obtained and their lattice energies were calculated.

Keywords: rare earth isothiocyanate benzylamine standard molar enthalpy of formation