

两种新型植物激素燃烧热的测定及生成焓的计算

石进超 杨旭武 李承恩

(西北大学化学系, 西安 710069)

本文报道了用精密转动弹量热计测定两种新型植物激素 2-[(2-氯苯胺基)羰基]苯甲酸与 Ni(II)、Cu(II) 的配合物的燃烧热, 换算得 Ni(II)、Cu(II) 配合物的 $-\Delta_c H_m^\circ$ 分别为 11881.1 ± 6.9 , $13206.7 \pm 7.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算得它们的 $-\Delta_f H_m^\circ$ 分别为 2050.5 ± 6.9 , $639.7 \pm 7.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

关键词: 配合物 燃烧热 生成焓 植物激素

2-[(2-取代芳胺基)羰基]苯甲酸与过渡金属的配合物, 是一种新型植物生长调节剂, 均具有不同程度的生物活性。对这类配合物的结构性质及调节植物生长机理的研究, 将具有重要的理论意义和经济价值。本文报道的数据未见文献报道。

实验部分

一. 配合物制备 按文献^[1]的方法制备。经元素分析、IR、UV、TGA、NMR 研究, 确定配合物组成为 $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{Cl}]_2\text{Ni} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及 $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{Cl}] \cdot \text{Cu}$ 。

二. 仪器及实验步骤 仪器为自制 RRC-1 型转动弹量热计。使用前用热值基准物苯甲酸进行标定, 精密度为 3.6×10^{-3} 。实验步骤见文献^[2]。配合物燃烧反应起始温度为 $25 \pm 0.002^\circ\text{C}$ 。

三. 量热计当量计算 量热计当量按下式进行计算:

$$W = (Q \cdot a + G \cdot b + 5.983C) / \Delta T$$

式中 W 为量热计的当量, $\text{J} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$; Q 为苯甲酸的燃烧热, $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$; a 为苯甲酸质量, g ; G 为点火丝的燃烧热, $0.91 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-1}$; b 为实际消耗点火丝长度, cm ; 5.983 为相当于 1 cm^3 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH 的 HNO_3 的生成焓和溶解热, $\text{J} \cdot \text{dm}^{-3}$; C 为中和弹液消耗 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH 的体积 cm^3 ; ΔT 为校正后温度升高值, $^\circ\text{C}$ 。

四. 热交换校正 热交换校正值用 Ренво-Пфандлсера-Усава 公式计算:

$$\Delta(\Delta T) = nV_0 + [(V_n - V_0) / (Q_n - Q_0)] [(T_0 + T_n) / 2 + \sum_{i=1}^n T_i - nQ_0]$$

式中符号意义见文献^[3]。

实 验 结 果

一. 恒容燃烧热的测定 两种试样的恒容燃烧热实验结果见表 1. 恒容燃烧热 $\Delta_c U$ 用下式计算:

$$\Delta_c U = (W \cdot \Delta T - G \cdot b - 5.983C) / m$$

式中 m 为待测样品质量, g. 其余符号意义同上.

表 1 配合物的量热数据

Table 1 Experiment Data of Complex

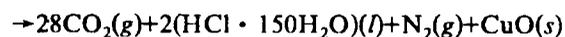
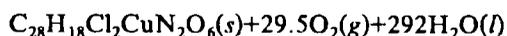
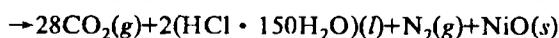
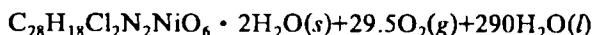
$C_{28}H_{18}Cl_2N_2NiO_6 \cdot 2H_2O = 644.1$ $C_{28}H_{18}Cl_2CuN_2O_6 = 612.91$

no.	wt. of sample (g)	enhancement of temp. ΔT ($^{\circ}C$)	correct of thermo-value of total acid (J)	correct of thermo-value of comb. wire (J)	$-\Delta_c U$ (kJ \cdot mol $^{-1}$)
Ni(II) complexes					
1	0.44140	0.45962	86.23	6.30	11893.6
2	0.55660	0.57868	118.00	9.00	11862.3
3	0.55460	0.57728	94.16	11.70	11898.8
4	0.49615	0.51659	106.37	9.00	11876.6
5	0.46790	0.48664	93.47	11.70	11869.0
					$-\Delta_c \bar{U} = 11879.9$
Cu(II) complexes					
1	0.48320	0.58793	105.74	9.00	13230.6
2	0.36050	0.43922	82.45	9.00	13238.5
3	0.51870	0.63125	98.45	8.70	13231.9
4	0.52925	0.64209	102.59	9.00	13207.3
5	0.57080	0.69226	115.18	8.10	13200.3
					$-\Delta_c \bar{U} = 13205.5$

二. 标准燃烧热换算 试样标准燃烧热即恒压燃烧热 $\Delta_c H_m^{\circ}$ 用公式 $\Delta_c H_m^{\circ} = \Delta_c U + (\Delta n)RT$ 换算, 得 $\Delta_c H_m^{\circ}(C_{28}H_{18}Cl_2N_2NiO_6 \cdot 2H_2O) = 11881.1 \pm 6.9$,

$-\Delta_c H_m^{\circ}(C_{28}H_{18}Cl_2CuN_2O_6) = 13206.7 \pm 7.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$\Delta_c H_m^{\circ}$ 系指 298.15K 和 101.325 kPa 下, 下列理想反应的热焓, 产物指定为 $CO_2(g)$, $H_2O(l)$, $N_2(g)$, $HCl \cdot 150H_2O(l)$, $NiO(s)$ 和 $CuO(s)$:



三.标准生成焓计算 依据上述热化学方程式,可计算标准生成焓:

$$\Delta_r H_m^\circ = \Sigma(n\Delta_r H_m^\circ)_{\text{产物}} - \Delta_c H_m^\circ$$

得

$$-\Delta_r H_m^\circ(\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{NiO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 2050.5 \pm 6.9 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$-\Delta_r H_m^\circ(\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{CuN}_2\text{O}_6) = 639.7 \pm 7.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

有关物质的 $\Delta_r H_m^\circ$ 值参见文献[4, 5].

参 考 文 献

- [1] 石进超等, 高等学校化学学报, 12(9), 1157 (1991).
- [2] 杨新法等, 高等学校化学学报, 7(4), 363(1986).
- [3] Попов, М. М., "Термометрия и Калориметрия", Издательство Московского Университета, 337 (1954).
- [4] 安绪武等, 化学学报, 40(8), 713(1982).
- [5] CODATA Recommended Key Values for Thermodynamics, *J. Chem. Thermodynamics*, 7, 1(1975).

CALCULATION ON ENTHALPIES OF STANDARD FORMATION OF TWO NEW PLANT HORMONES

Shi Jinchao Yang Xuwu Li Chengen

(Department of Chemistry, Northwest University, Xian 710069)

Using a precision rotating-bomb combustion calorimeter, the heats of combustion of two new plant hormones, the complexes of 2-[(2-chlorophenyl)amino carbonyl] benzoic acid with Ni(II) and Cu(II), were determined to be -11881.1 ± 6.9 and $-13224.1 \pm 7.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ respectively, the precision of the results being given in s. d. m.. The enthalpies of formation of these complexes have been calculated to be -2094.7 ± 6.9 and $-964.6 \pm 7.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ respectively.

Keywords: complex heat of combustion enthalpy of formation plant hormone