

无水醋酸镍与水杨醛脲固相配位反应的热化学研究

杨瑞丽 冯 英 胡云楚 屈松生*

(武汉大学化学系, 武汉 430072)

用新型的具有恒定温度环境的反应热量计, 以 $6\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{HCl}$ 溶液为量热溶剂, 分别测定了 HSAO , $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 和 $\text{Ni}(\text{SAO})_2$, HAc 先后溶于该溶剂的溶解焓。设计了一个新的热化学循环, 计算得到该配位反应的反应焓 $\Delta_r H_m^\circ = -86.075\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 并估算出了 $\Delta_r H_m^\circ[\text{Ni}(\text{SAO})_2, 298\text{K}] = -401.336\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

关键词: 固相配位反应 热化学 无水醋酸镍 水杨醛脲

室温下无水醋酸镍与水杨醛脲固-固相反应研究见文献⁽¹⁾, 但其热化学研究未见报道。本文采用新型的具有恒定温度环境的反应热量计⁽²⁾, 以溶解量热法, 分别测定了 HSAO , $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 和 $\text{Ni}(\text{SAO})_2$, HAc 先后溶于 $6\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{HCl}$ 溶液中的溶解焓。设计了一热化学循环, 求得了无水醋酸镍与水杨醛脲固相反应的反应焓, 并估算出配合物 $\text{Ni}(\text{SAO})_2$ 的标准生成焓。

实 验 与 结 果

一. 试剂与仪器

水杨醛脲(简称 HSAO)为 A.R.级, $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为 A.R.级, 无水 $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 由 $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (经 DTA 分析, 脱水温度为 120°C , 但同时伴有分解) 在 90°C 抽真空下烘至恒重而获得⁽⁴⁾。 $\text{Ni}(\text{SAO})_2$ 按文献⁽¹⁾方法合成, 冰醋酸(简称 HAc)为 A.R.级, 经化学标定, 含量符合要求。标定热量计所用的量热标准物质 KCl 为国产高纯试剂, 含量 $>99.99\%$, 使用前在 135°C 下烘 6h。实验用水均为二次蒸馏水。

日本岛津 UV-160 紫外可见光谱仪; 热量计为参照英国伦敦大学皇家霍洛威和贝特福德学院芬奇教授提供的仪器经改进研制的具有恒定温度环境的反应热量计。

二. 热量计的标定

实验所采用的具有恒定温度环境的反应热量计, 其原理、构造及标定见文献⁽²⁾所述。在进行测定之前, 用量热标准物质 KCl 对热量计进行标定。测试温度 298.2K , KCl 与水的物质的量比为 $n_{(\text{KCl})} : n_{(\text{H}_2\text{O})} = 1 : 1110$, 经 6 次试验测得 KCl 的溶解焓与文献值相符合, 证明了本热量计的准确度和精确度均满足要求。

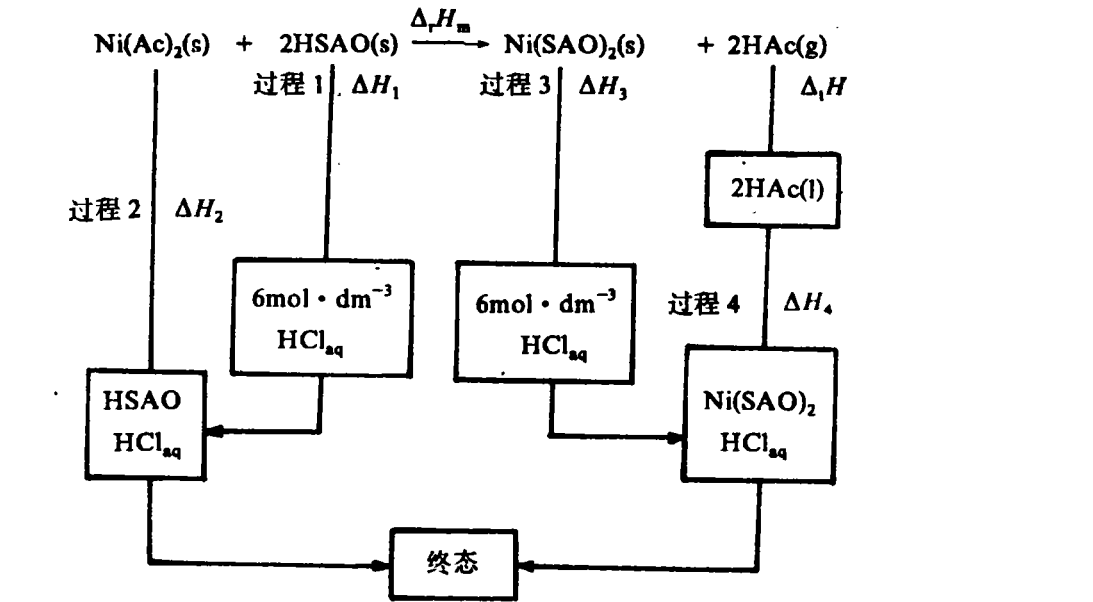
三. 反应热的测定

室温下无水醋酸镍与水杨醛脲固相反应热难以测定, 但可寻找一合适的溶剂— $6\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{HCl}_{\text{aq}}$, 根据 Hess 定律, 设计一热化学循环

收稿日期: 1995-01-13.

* 通讯联系人.

第一作者: 杨瑞丽, 女, 35 岁, 讲师, 咸阳师专访问学者, 现从事物理化学教学工作。



只要知道了相变焓 Δ_1H ，同时分别测定了过程 1 至过程 4 的溶解焓 ΔH_1 、 ΔH_2 、 ΔH_3 及 ΔH_4 之后，便可求得化学反应的反应焓，

$$\Delta_r H_m = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 - \Delta H_4 - \Delta_1 H \tag{1}$$

其中，过程 2 和过程 4 是分别在过程 1 和过程 3 的基础上进行的。

1. HSAO 溶解焓的测定

在玛瑙研钵内把 HSAO 仔细研细，准确称取 0.2743g 试样于加样装置中，称取 100cm³ 6mol · dm⁻³ 的 HCl 溶液于反应池里，调整好的热量计待恒温后测试。经 5 次实验测得 HSAO 在 298.2K 时的溶解焓 $\Delta_r H_m^\ominus = 12.364 \pm 0.010 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。实验结果见表 1。

表 1 HSAO 在 6mol · dm⁻³ HCl_{aq} 中的溶解焓

Table 1 Enthalpy of Dissolution of HSAO in 6mol · dm⁻³ HCl_{aq}
(298.2K, R = 1672.0Ω, I = 10.000mA)

No.	t / s	$\Delta E_s / \text{mV}$	$\Delta E_e / \text{mV}$	Q_s / J	Q_e / J	$\Delta_r H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
1	150.0	4.4296	4.4880	25.080	24.754	12.377
2	149.0	4.4360	4.4758	24.913	24.691	12.346
3	149.9	4.4255	4.4900	25.063	24.703	12.352
4	179.8	4.4292	5.3697	30.063	24.797	12.399
5	149.6	4.4295	4.4872	25.013	24.692	12.346
ave.						12.364 ± 0.010

Note: ΔE_s : the difference of thermal potential when the solute was added in the solution;

ΔE_e : the difference of thermal potential at the electrical standardization;

t: heated time at the electrical standardization;

Q: calorific effect;

$$\Delta_r H_m = (\Delta E_s / \Delta E_e) I^2 R t (M / W)$$

(M: apparent molecular weight; W: solute weight)

2. $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{SAO})_2$ 、 HAc 溶解焓的测定

准确称取已研细的 $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 0.1768g 于加样装置中, 保留反应池中过程 1 的 $\text{HSAO HCl}_{\text{aq}}$ 不动, 装好热量计待恒温后测定。经 5 次测定得到了 $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 的溶解焓。与测定 $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 溶解焓同样的方法测定了 $\text{Ni}(\text{SAO})_2$ 在 100cm^3 $6\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{HCl}_{\text{aq}}$ 溶液中的溶解焓以及 HAc 在 $\text{Ni}(\text{SAO})_2$ 的 HCl_{aq} 溶液中的溶解焓。以上实验结果均见表 2。

表 2 $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{SAO})_2$ 、 HAc 溶于不同溶剂中的溶解焓Table 2 Enthalpies of Dissolution of $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{SAO})_2$ 、 HAc in Different Solvent

substance	solvent	$\Delta_r H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$					average
		No.	1	2	3	4	
$\text{Ni}(\text{Ac})_2$	$\text{HSAO HCl}_{\text{aq}}$	-50.840	-50.878	-50.807	-50.778	-50.797	-50.820 ± 0.018
$\text{Ni}(\text{SAO})_2$	$\text{HSAO HCl}_{\text{aq}}$	-12.668	-12.596	-12.697	-12.615	-12.588	-12.588 ± 0.020
HAc	$\text{Ni}(\text{SAO})_2 \text{ HCl}_{\text{aq}}$	-0.503	-0.459	-0.467	-0.482	-0.485	-0.479 ± 0.008
$\text{Ni}(\text{Ac})_2$	HCl_{aq}	-47.445	-47.611	-47.584	-47.554	-47.430	-47.525 ± 0.037

根据文献^[3]得 $\Delta_r H_m^\ominus[\text{HAc}, \text{l}] = -484.131 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r H_m^\ominus[\text{HAc}, \text{g}] = -434.843 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

则得 $\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus[\text{HAc}, \text{l}] - \Delta_r H_m^\ominus[\text{HAc}, \text{g}] = -49.288 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

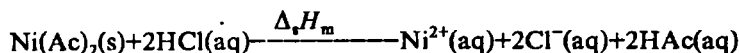
结合测定结果, 按公式(1), 可算得反应焓

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= 2\Delta_r H_m^\ominus[\text{HSAO}, \text{s}] + \Delta_r H_m^\ominus[\text{Ni}(\text{Ac})_2, \text{s}] - \Delta_r H_m^\ominus[\text{Ni}(\text{SAO})_2, \text{s}] - 2\Delta_r H_m^\ominus[\text{HAc}, \text{l}] - 2\Delta_r H_m^\ominus \\ &= -86.075 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

四. $\text{Ni}(\text{SAO})_2$ 标准生成焓的估算1. $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 标准生成焓的估算

由于 $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 标准生成焓的数据尚未有报道, 我们通过测定它在 $6\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{HCl}_{\text{aq}}$ 中的溶解焓进行估算。测定了 0.2011g 的 $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 溶于 100cm^3 $6\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{HCl}_{\text{aq}}$ 的热效应, 得到溶解焓如表 2 所示。

$\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 在 $6\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{HCl}_{\text{aq}}$ 中的溶解过程为



故 $\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus[\text{Ni}^{2+}, \text{aq}] + 2\Delta_r H_m^\ominus[\text{Cl}^{-}, \text{aq}] + 2\Delta_r H_m^\ominus[\text{HAc}, \text{aq}] - \Delta_r H_m^\ominus[\text{Ni}(\text{Ac})_2, \text{s}] - 2\Delta_r H_m^\ominus[\text{HCl}, \text{aq}]$

则:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus[\text{Ni}(\text{Ac})_2, \text{s}] &= -\Delta_r H_m^\ominus + \Delta_r H_m^\ominus[\text{Ni}^{2+}, \text{aq}] + 2\Delta_r H_m^\ominus[\text{Cl}^{-}, \text{aq}] \\ &\quad + 2\Delta_r H_m^\ominus[\text{HAc}, \text{aq}] - 2\Delta_r H_m^\ominus[\text{HCl}, \text{aq}] \end{aligned}$$

根据文献^[5]查得:

$$\Delta_r H_m^\ominus[\text{Ni}^{2+}, \text{aq}] = -54.000 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \Delta_r H_m^\ominus[\text{Cl}^{-}, \text{aq}] = -167.159 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus[\text{HAc}, 1\text{mol in } 2000 \text{ mol H}_2\text{O}] = -485.750 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\Delta_r H_m^\ominus[\text{HCl}, 1\text{mol in } 10 \text{ mol H}_2\text{O}] = -161.318 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

所以

$$\Delta_r H_m^\ominus[\text{Ni}(\text{Ac})_2, \text{s}] = -989.657 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

估算结果, $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 的标准生成焓为 $-989.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2. $\text{Ni}(\text{SAO})_2$ 标准生成焓的估算

据热力学原理知:

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus[\text{Ni}(\text{SAO})_2, \text{s}] + 2\Delta_r H_m^\ominus[\text{HAc}, \text{g}] - 2\Delta_r H_m^\ominus[\text{HSAO}, \text{s}] - \Delta_r H_m^\ominus[\text{Ni}(\text{Ac})_2, \text{s}]$$

$$\Delta_r H_m^\ominus[\text{Ni}(\text{SAO})_2, \text{s}] = \Delta_r H_m^\ominus + \Delta_r H_m^\ominus[\text{Ni}(\text{Ac})_2, \text{s}] - 2\Delta_r H_m^\ominus[\text{HAc}, \text{g}] + 2\Delta_r H_m^\ominus[\text{HSAO}, \text{s}]$$

根据文献^[3]查得:

$$\Delta_r H_m^\ominus[\text{HAc}, \text{g}] = -434.843 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad \Delta_r H_m^\ominus[\text{HSAO}, \text{s}] = -183.72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{估算得: } \Delta_r H_m^\ominus[\text{Ni}(\text{Ac})_2, \text{s}] = -989.657 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{所以 } \Delta_r H_m^\ominus[\text{Ni}(\text{SAO})_2, \text{s}] = -401.338 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

讨 论

在 $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 标准生成焓的估算中, 作了两点近似处理, 一是, 取用标准状态的数据, 忽略了它与实际状态的微小差别; 二是, 忽略了实际系统的微小混合热效应, 用它作为估算值相对于溶解热的误差是可行的。在热化学循环中, 反应物 $[\text{Ni}(\text{Ac})_2, \text{HSAO}]$ 和产物 $[\text{Ni}(\text{SAO})_2, \text{HAc}]$ 分别溶解后达到同一终态, 已由二者的紫外可见光谱 (图 1) 及折光率相一致得到证实, 使所设计的循环得以实现。

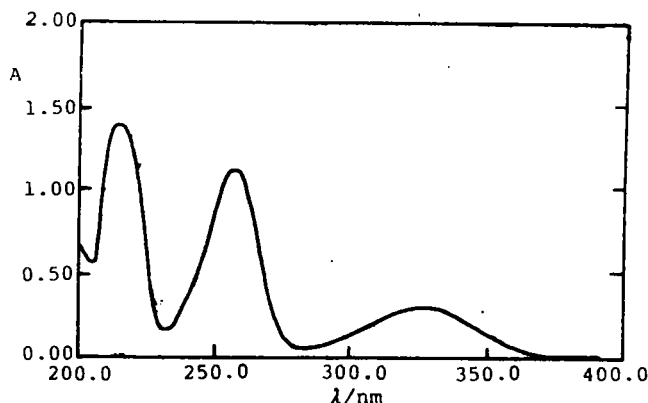


图 1 反应物及产物溶解终态的紫外可见光谱

Fig.1 UV spectra of the reactants and products of dissolved final states

参 考 文 献

- [1] 郑丽敏、张卫华、忻新泉, 高等学校学报, 13(10), 1205, (1992).
- [2] 汪存信、宋昭华、熊文高、屈松生, 物理化学学报, 7(5), 586, (1991).
- [3] Dean, John A., Lange's Handbook of Chemistry, 12th Edition, McGraw-Hill Book Co., New York (1979).
- [4] 日本化学会编, 安家驹、陈之川译, 无机化合物合成手册, 第二卷, 化学工业出版社, 北京, 590 (1986).
- [5] Wagman, Donald D. et al, The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties, J. Phys. Chem. Ref. Data, Supp.12(1982).

STUDIES ON THERMOCHEMISTRY OF SOLID STATE COORDINATION REACTION OF SALICYLALDOXIME WITH ANHYDROUS NICKEL ACETATE

Yang Ruili Feng Ying Hu Yunchu Qu Songsheng

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

The reaction enthalpy of solid-solid coordination reaction of salicylaldehyde with anhydrous nickel acetate was determined by solution calorimetry in a new model isoperibol reaction calorimeter. The calorimetric solvent is a $6\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ hydrochloric acid consisting of . A new thermochemical cycle was designed to determine the enthalpy. According to the results obtained, the value

$$\Delta_r H_m^\ominus = -86.075\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta_r H_m^\ominus[\text{Ni}(\text{SAO})_2] = -401.336\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

was recommended.

Keywords: solid-solid state reaction thermochemistry anhydrous nickel acetate salicylaldehyde