

研究简报

8-羟基喹啉与醋酸锌固相配位反应的热化学研究

温德才 刘义* 胡立新 李昕 屈松生

(武汉大学化学学院, 武汉 430072)

0619.24

关键词: 固相配位反应 热化学 8-羟基喹啉 醋酸锌
分类号: O642.3

锌 配合物

室温下 8-羟基喹啉与醋酸锌固相配位反应研究见文献^[1],但其热化学研究未见报道。本文报道采用新型的具有恒定温度环境的反应热量计^[2],以溶解量热法测定了 8-羟基喹啉、 $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ 、 $Zn(oxin)_2 \cdot H_2O$ 、 $HOAc$ 、 H_2O 溶于 $4 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ HCl 溶剂中的溶解焓,设计一热化学循环,得到了 8-羟基喹啉与醋酸锌固相配位反应的反应焓,并计算出配合物 $Zn(oxin)_2 \cdot H_2O$ 的标准生成焓。

1 实验与结果

1.1 试剂和仪器

$Zn(oxin)_2 \cdot H_2O$ 按文献^[1]方法合成,其它试剂均为分析纯,实验用水为二次蒸馏水。

日本岛津 UV-240 紫外可见光谱仪。热量计为参照英国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。

1.2 热量计的标定

实验所用热量计的原理、构造见文献^[2]所述。在测试前,用量热标准物质 KCl 对热量计进行标定,测试的温度为 $298.2K$, KCl 与水的物质的量比为 $n_{KCl} : n_{H_2O} = 1 : 1110$,结果与文献相符,证明了本热量计的可靠性。

1.3 反应焓的测定

室温下 8-羟基喹啉与醋酸锌固相配位反应热效应难以直接测定,我们选择 $4 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ HCl 溶液为溶剂,设计了以下热化学循环:

根据 Hess 定律得到:

$$\Delta_r H_m = \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3 - \Delta_4 H$$

1.3.1 ΔH_1 的测定

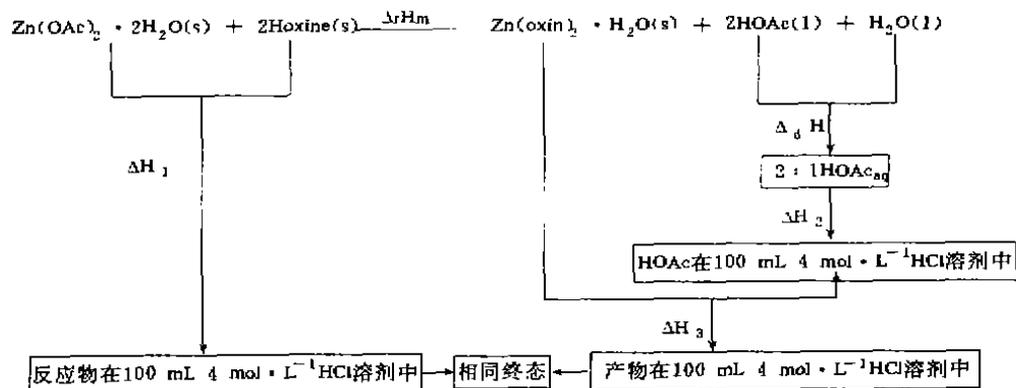
分别准确称取一定量的 $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ 与 $Hoxine$ (摩尔比为 1 : 2) 试样于加样装置中,移取 100 mL 、 $4 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ HCl 溶液于反应池中,调整好热量计,待恒温测试,经 5 次实验测得该

收稿日期:1998-11-30, 收修改稿日期:1999-02-11。

武汉大学青年学术骨干专项基金资助项目(No. 205991235)。

* 通讯联系人。

第一作者:温德才,男,32岁,讲师,现在福建龙岩师专从事物理化学教学工作。



反应体系焓变 $\Delta H_1 = -23.328 \pm 0.032 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 实验结果见表 1。

表 1 $n_{\text{Zn(OAc)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}} : n_{\text{Hoxine}} = 1 : 2$ 在 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 溶液中的焓变

Table 1 Enthalpy Change of $\text{Zn(OAc)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and Hoxine (Molar Ratio 1 : 2) in $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$

No.	$W_{\text{Zn(OAc)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}/\text{g}$	$W_{\text{Hoxine}}/\text{g}$	$\Delta E_s/\text{mV}$	$\Delta E_e/\text{mV}$	Q_c/J	Q_e/J	$\Delta_d H_m/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
1	0.1554	0.2053	3.95	4.06	17.021	16.560	-23.390
2	0.1525	0.2014	3.84	3.95	16.638	16.175	-23.281
3	0.1534	0.2028	3.88	4.10	17.158	16.237	-23.334
4	0.1526	0.2024	3.88	4.12	17.274	16.268	-23.400
5	0.1539	0.2032	3.94	3.81	15.823	16.363	-23.337
ave.							-23.328 ± 0.032

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;

Q_c : calorific effect;

$Q_e = (\Delta E_s / \Delta E_e) Q_c$; $\Delta_d H_m = Q_e (M/W)$

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

1.3.2 ΔH_2 的测定

准确称取一定量的 2 : 1 HOAc 溶液, 溶于 100 mL $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 溶液中, 经 5 次实验测得 2 : 1 HOAc 的溶解焓为 $\Delta H_{2,m} = -2.418 \pm 0.025 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。实验结果见表 2。

表 2 HOAc_{2:1} 在 HCl 溶液中的焓变

Table 2 Enthalpy Change of 2 : 1 HOAc_{2:1} in $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$

No.	$W_{2:1 \text{ HOAc}}/\text{g}$	$\Delta E_s/\text{mV}$	$\Delta E_e/\text{mV}$	Q_c/J	Q_e/J	$\Delta_d H_m/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
1	0.4062	1.57	1.87	7.732	6.905	-2.348
2	0.4114	1.74	1.68	6.846	7.091	-2.381
3	0.4063	1.76	1.83	7.602	7.331	-2.493
4	0.4001	1.71	1.64	6.768	7.057	-2.437
5	0.4063	1.73	1.73	7.149	7.149	-2.431
ave.						-2.418 ± 0.025

根据文献[3]得到, 形成 2 : 1HOAc 的焓变(混合热)

$$\Delta_d H_m = \Delta_d H_m^\ominus(1) - \Delta_d H_m^\ominus(\text{aq}) = -3.579 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1.3.3 ΔH_3 的测定

将一定量的 2 : 1HOAc(aq) 溶于 100 mL $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 溶液中, 恒温准确称取一定量的 $\text{Zn(oxin)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 溶解在上述 HOAc-HCl 溶液中, 测得溶解焓 $\Delta H_{3,m} = -16.329 \pm 0.038 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

mol⁻¹, 实验结果见表 3。

表 3 Zn(oxin)₂ · H₂O 在 HOAc-HCl 溶液中的焓变
Table 3 Enthalpy Change of Zn(oxin)₂ · H₂O in HOAc-HCl_{aq} (4 mol · L⁻¹)

No.	W _{Zn(oxin)₂ · H₂O} /g	ΔE _t /mV	ΔE _c /mV	Q _c /J	Q _t /J	Δ _t H _m /(kJ · mol ⁻¹)
1	0.2476	2.62	2.88	11.940	10.860	-16.308
2	0.2585	2.66	3.16	13.374	11.258	-16.189
3	0.2581	2.70	2.92	12.431	11.378	-16.387
4	0.2589	2.73	3.10	12.947	11.402	-16.371
5	0.2591	2.73	3.04	12.681	11.388	-16.388
ave.						-16.329 ± 0.038

由热化学循环及测试结果, 得到反应焓为

$$\begin{aligned}\Delta_t H_m &= \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3 - \Delta_4 H \\ &= \Delta H_1 - \Delta H_{2,m} - \Delta H_{3,m} - \Delta_4 H_m^\ominus \\ &= -1.002 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

1.4 Zn(oxin)₂ · H₂O 标准生成焓的计算

根据热力学原理

$$\begin{aligned}\Delta_t H_m^\ominus &= \Delta_t H_m^\ominus(\text{Zn(oxin)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{s}) + 2\Delta_t H_m^\ominus(\text{HOAc}, \text{l}) + \Delta_t H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \\ &\quad - \Delta_t H_m^\ominus(\text{Zn(OAc)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{s}) - 2\Delta_t H_m^\ominus(\text{Hoxine}, \text{s})\end{aligned}$$

根据文献[4]查得: $\Delta_t H_m^\ominus(\text{HOAc}, \text{l}) = -484.131 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_t H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.830 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

根据文献[5]查得: $\Delta_t H_m^\ominus(\text{Zn(OAc)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{s}) = -1668.579 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

根据文献[6]查得: $\Delta_t H_m^\ominus(\text{Hoxine}, \text{s}) = -83.317 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\begin{aligned}\text{则 } \Delta_t H_m(\text{Zn(oxin)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{s}) &= \Delta_t H_m^\ominus - 2\Delta_t H_m^\ominus(\text{HOAc}, \text{l}) - \Delta_t H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \\ &\quad + \Delta_t H_m^\ominus(\text{Zn(OAc)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{s}) + 2\Delta_t H_m^\ominus(\text{Hoxine}, \text{s}) \\ &= -582.123 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

2 讨 论

在实验中, 我们选用 4 mol · L⁻¹ HCl 为量热溶剂, 可保证反应物和产物能快速、完全地溶解, 从而可保证热化学循环中, 反应物 (Zn(OAc)₂ · H₂O, Hoxine) 和产物 (Zn(oxin)₂ · H₂O, HOAc, H₂O) 分别溶解后达到同一终态。这已由二者的紫外可见光谱相及折光率一致而得到证实, 使设计的循环得以实现。

参 考 文 献

- [1] JIA Dian-Zeng(贾殿增), LI Chang-Xiong(李昌雄), FU Yan(傅 岩) et al *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **1993**, **51**, 363.
- [2] WANG Cun-Xin(汪存信), SHONG Zhao-Hua(宋昭华), XIONG Wen-Gao(熊文高), QU Song-Sheng(屈松生) *Wuli Huaxue Xuebao (Acta Physico-Chimica Sinica)*, **1991**, **7**(5), 586.
- [3] Weast R. C. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Florida, **1989**.
- [4] Dean A. J. *Lange's Handbook of Chemistry*, McGraw-Hill Book Co, New York, **1979**.
- [5] Rossini F. D., Wagman D. D., Evans W. H. et al *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Circular of the National Bureau of Standards 500*, United States Government Printing Office, Washington D. C., **1952**.
- [6] Dian J. A., SHANG Fang-Jiu(尚方久), CHAO Shi-Jie(操时杰), XIN Wu-Ming(辛无名) *Lange's Handbook of Chemistry*, Beijing, Science Press, **1991**, p9~96.

STUDIES OF THERMOCHEMISTRY OF SOLID STATE COORDINATION
REACTION OF 8-HOXINE WITH ZINC ACETATE

WEN De-Cai LIU Yi HU Li-Xin LI Xin QU Song-Sheng

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

The reaction enthalpy of solid-solid coordination reaction of 8-hoxine with zinc acetate is determined by solution calorimetry in an isoperibol reaction calorimeter. The calorimetric solvent is the solution of hydrochloric acid ($4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). According to the results, the value

$$\Delta_r H_m^\ominus = -1.002 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus (\text{Zn}(\text{oxin})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = -582.123 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

are recommended.

Keywords: solid-solid state reaction thermochemistry 8-hoxine zinc acetate