

三元配合物 $\text{Tm}[(\text{C}_5\text{H}_8\text{NS}_2)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ 的热化学性质研究

帅 琪 陈三平 高胜利* 孟祥鑫 杨旭武

(西北大学化学系, 陕西省物理无机化学重点实验室, 西安 710069)

摘要: 在无水乙醇中, 用吡咯烷二硫代氨基甲酸铵(APDTC)和 1,10-邻菲咯啉(*o*-phen·H₂O)与 $\text{TmCl}_3 \cdot 3.65\text{H}_2\text{O}$ 作用, 合成了未见文献报道的三元固态配合物, 确定它的组成为 $\text{Tm}[(\text{C}_5\text{H}_8\text{NS}_2)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ 。用 RD496-III 微量热计测定了 298.15 K 下水合氯化铥及两个配体在无水乙醇中的溶解焓, 两个配体醇溶液的混合焓及不同温度下标题化合物液相生成反应的焓变。在实验和计算基础上, 得到了液相生成反应的热力学参数(活化焓、活化熵和活化自由能), 速率常数和动力学参数(表现活化能、频率因子和反应级数)。通过合理的热化学循环, 求得了 298.15 K 时标题化合物的固相生成反应焓变; 推导了用该热量计测定固态物质比热容的计算式, 并测定了题目配合物 298.15 K 的比热容。用 RBC-II 精密转动弹热量计测定了题目配合物的恒容燃烧热, 计算了它们的标准摩尔燃烧焓和标准摩尔生成焓。

关键词: 水合氯化铥; 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵; 1,10-邻菲咯啉; 热化学性质

中图分类号: O641.4; O614.33

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)09-1333-08

Study on Thermochemical Properties of Ternary Complex $\text{Tm}[(\text{C}_5\text{H}_8\text{NS}_2)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$

SHUAI Qi CHEN San-Ping GAO Sheng-Li* MENG Xiang-Xin YANG Xu-Wu

(Department of Chemistry, Shaanxi Key Laboratory of Physico-Inorganic Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069)

Abstract: A novel ternary solid complex, $\text{Tm}(\text{C}_5\text{H}_8\text{NS}_2)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)$, has been obtained by treating hydrous thulium chloride, ammonium pyrrolidinedithiocarbamate(APDC) and 1, 10-phenanthroline (*o*-phen·H₂O) in absolute ethanol, and characterized by elemental analysis. The enthalpies of solution of hydrous thulium chloride, APDC, *o*-phen·H₂O, the mixture of APDC with *o*-phen·H₂O in absolute ethanol at 298.15 K, and the enthalpy changes of liquid-phase reaction of formation for $\text{Tm}(\text{C}_5\text{H}_8\text{NS}_2)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)$ at different temperatures were measured by using a RD496-III microcalorimeter. Fundamental parameters, the activation enthalpy ($\Delta H_{\neq}^{\ominus}$), the activation entropy ($\Delta S_{\neq}^{\ominus}$), the activation free energy ($\Delta G_{\neq}^{\ominus}$), the apparent reaction rate constant (k), the apparent activation energy (E), the pre-exponential constant (A) and the reaction order (n), were obtained by the combination of the thermochemical data of the reaction and kinetic equations with the data of thermokinetic experiments. The enthalpy change of complex formation from the reaction of reagents in solid phase, $\Delta_f H_m^{\ominus}(\text{s})$, was calculated on the basis of an appropriate thermochemical cycle and other auxiliary thermodynamic data. The constant-volume combustion energy of the complex, $\Delta_c U$, was determined by a RBC-II type rotating-bomb calorimeter at 298.15 K. Its standard enthalpy of combustion, $\Delta_c H_m^{\ominus}$, and standard enthalpy of formation, $\Delta_f H_m^{\ominus}$, were calculated, respectively. Based on a RD496-III heat conduction microcalorimeter, a calculation model for determining the specific heat capacity of solid substances was developed, and the specific heat capacity of the title complex, c_m , was accordingly determined.

Key words: hydrous thulium chloride; ammonium pyrrolidinedithiocarbamate (APDC); 1, 10-phenanthroline (*o*-phen·H₂O); thermochemistry

收稿日期: 2005-03-13。收修稿日期: 2005-05-19。

国家自然科学基金(No.20471047)和陕西省自然科学基金(No.2003B19)资助课题。

*通讯联系人。E-mail: gaoshli@nwu.edu.cn。

第一作者: 帅 琪, 女, 24岁, 硕士研究生; 研究方向: 配位化学、热化学。

稀土含硫有机配体配合物会表现出一定的生物特性^[1],对橡胶硫化的促进作用^[2,3]和优异的摩擦学性能^[4],已有大量这类配合物的制备、性质和结构研究的报道。这些工作对阐明稀土元素的成键特点,扩大稀土配合物的应用范围是十分有意义的。但这些配合物常常是用无水稀土盐,需要在干燥的惰性气体下合成,在溶液中进行测试时因稳定性差导致结果不准^[5],并且重稀土的配合物难于合成,产率也很低。1,10-邻菲咯啉(*o*-phen·H₂O)是一配位能力极强的有机配体,与稀土的配合物早有报道^[6,7]。文献^[8]报道了在变价过渡金属配合物的合成时,选择 π 电子受体配体如 *o*-phen·H₂O 或 bipy 与二乙氨基肟酸根(dtc)混配,体系内的 π 轨道共轭,可抑制配合物被氧化。已有混配体与稀土配合物的报道,克服了单配配合物合成的上述缺点。文献^[9]报道了 NaEt₂dtc 和 *o*-phen·H₂O 与稀土配合物的合成及性质,测定了 Eu(Et₂dtc)₃(phen)的晶体结构。文献^[10,11]报道了 NaEt₂dtc 和 bipy 与稀土的配合物,并测定了 Er(Et₂dtc)₃(bipy)等的晶体结构。前报^[12-14]成功合成了几种轻稀土与吡咯烷二硫代氨基甲酸铵(APDTC)和 1,10-邻菲咯啉(*o*-phen·H₂O)的固态配合物,并研究了它们的物理化学性质。但是,有关重稀土的这类配合物的制备和热化学行为尚未见文献报道。

本文以无水乙醇为溶剂,合成了 TmCl₃·3.65H₂O 与 2 种配体 APDTC 和 *o*-phen·H₂O 的固态配合物,确定了它的组成和结构,用 RD496-III 微量热计和 RBC-II 精密转动弹热量计研究了它的热化学性质。这些研究结果对丰富镧系元素化学和对推动热化学方法在配位化学研究中的应用有意义。

1 比热容计算式的导出

物质的比热容可依据图 1 所示的原理测定。图中,AG 为基线;于 B 点处,通 Peltier 电流加热,至 CD 达新的动态平衡(Q_s 为稳态下的热流量);在 D

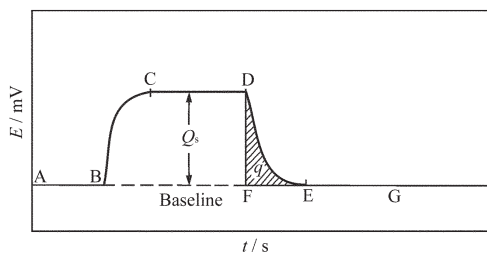


图 1 测定固体比热容的示意热谱图

Fig.1 Schematic thermogram for the heat capacity measurement of solid

点切断电流,至 E 点体系回到初始平衡状态(即基线), q 即为图中阴影部分积分所代表的总不平衡热。

为了测定试样的比热容,在微量热量计上用相同大小的 Peltier 电流对空测量池(体系 1)、装有待测试样的测量池(体系 2)、装有第一种标准物质的测量池(体系 3)和装有第二种标准物质的测量池(体系 4)加热,建立体系(测量池及其内容物)的吸热方程:

对体系 1:

$$q_0 = a\theta \quad (1)$$

对体系 2:

$$q = (a + mc)\theta \quad (2)$$

对体系 3:

$$q_1 = (a + m_1c_1)\theta \quad (3)$$

对体系 4:

$$q_2 = (a + m_2c_2)\theta \quad (4)$$

式中: q_0 、 q 、 q_1 、 q_2 分别为上述四个体系由切断 Peltier 电流后曲线回到基线所放出的总不平衡热(J); a 为空测量池的视热容(J·K⁻¹); θ 为动态平衡时热量计的平衡温度(K); m 、 m_1 、 m_2 分别为待测试样、第一种标准物质和第二种标准物质的质量(g); c 、 c_1 、 c_2 分别为待测试样、第一种标准物质和第二种标准物质的比热容(J·g⁻¹·K⁻¹)。

由式(1)~(4)可得:

$$c = [(q - q_0)/2m][m_1c_1/(q_1 - q_0) + m_2c_2/(q_2 - q_0)] \quad (5)$$

这样,只要已知两种标准物质的比热容 c_1 和 c_2 ,就可由式(5)计算待测试样在两种标准物质标定下的比热容 c 。

2 实验部分

2.1 试剂

水合氯化铥, Tm₂O₃(国产,纯度大于 99.99%)溶于 1:1 优级纯盐酸中,pH≈4 时,减压浓缩至有晶膜,沉静过夜,抽滤,真空干燥后置 P₂O₅ 干燥器中数天,恒重,得 TmCl₃·3.65H₂O(以 EDTA 滴定确定盐的水合度);APDTC,A.R.(军事医学科学院药材供应站);*o*-phen·H₂O,A.R.(上海三浦化工有限公司);无水乙醇和二氯甲烷均为 A.R.(西安化学试剂厂),使用前经除水处理(加除去氧化膜的金属镁条,回流后蒸馏,所得以测定折光率判断);KCl,光谱纯,纯度大于 99.99%(上海第一试剂厂),900 °C 下烘干 8 h 后备用;基准苯甲酸,纯度为 99.999%(成都化学试剂

厂),使用前经三次升华提纯后保存在 P_4O_{10} 真空干燥器中备用; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,光谱纯,纯度大于 99.99%(上海第一试剂厂),使用前在 $1900\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干 2 h,以使所有样品都变成 α 相备用(X-射线粉末衍射证明全为 α 相);噻蒎,色谱纯,含量>99%(日本东京化成工业株式会社),使用前经三次冰醋酸重结晶提纯,HPLC 分析纯度大于 99.9%,之后保存在 P_4O_{10} 真空干燥器中备用。

2.2 分析方法

Tm^{3+} 含量用 EDTA 滴定法测定; $\text{C}, \text{H}, \text{N}, \text{S}$ 含量用德国 Vario EL III CHNOS 元素分析仪测定;高效液相色谱使用美国 Agilent HP-1100 高效液相色谱仪,溶剂 CH_2Cl_2 ,流动相 $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$,淋洗剂 $\text{CH}_3\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ (60:40 体积比),柱子用 Zorbax Eclipse XDB-C18(150 $\times$ 4.6 mm,粒径 5 μm)。

2.3 仪器

德国 BEQ VZNDX-550 傅立叶红外分光光度计, KBr 压片,在 $5000\sim 300\text{ cm}^{-1}$ 范围内扫描;RD496-III 型微量热计^[15];RBC-II 型精密转动弹热量计^[16]。

2.4 量热实验方法

实验前用焦耳效应确定 RD496-III 型微量热计在 292.15 K, 295.15 K, 298.15 K 和 301.15 K 下的量热常数分别为 63.691 ± 0.035 , 63.931 ± 0.042 , 63.994 ± 0.030 , 和 $64.000\pm 0.026\text{ }\mu\text{V}\cdot\text{mW}^{-1}$ 。测定 298.15 K 下特纯 KCl 在去离子水中的溶解焓为 $17.238\pm 0.014\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,与文献值 $17.241\pm 0.018\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[17] 十分接近,因此,热量计准确度为 0.02 %,相对标准偏差为 0.08 %,表明量热系统准确可靠。量热实验采用固-液或液-液试样分开填装在体积 15 mL 的不锈钢试样池中^[18],热平衡后,推下试管,使反应物混合,记录量热曲线。测定物质比热时,用 Peltier 效应测定总不平衡热,而且测定两种标准物质(基准苯甲酸和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 比热容的计算值与文献值相差在 0.4% 以内。RBC-II 型精密转动弹热量计测定物质恒容燃烧能的主要实验过程与文献^[16,19] 同。完善后的转动弹剖面示意图如图 2 所示。由于该仪器中的燃烧坩埚使用了双环支架^[16],使氧弹同时沿横向和垂直方向旋转 360° 而坩埚始终保持不变位置,确保了燃料反应的完全,使含 S, F, Cl, Br, B, P 或 M(金属或金属离子)等物质的燃烧能测定准确,给出高精度的量热结果。实验的起始温度和氧压为 $(25.000\ 0\pm 0.000\ 5)^\circ\text{C}$ 和 2.5 MPa。温度测量采用数显式集成电路块温差温度仪^[16]。热交换校正依 Linio-Pyfengdelel-Wsava 公式

计算^[20]。恒容热量计使用基准苯甲酸进行能当量校正,其值为 $(17\ 775.09\pm 7.43)\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$,相对标准偏差为 4.18×10^{-4} 。为了测定含硫化合物的标准燃烧能,同时测定了噻蒎的恒容燃烧能为 $(-7\ 248.24\pm 3.06)\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,相对标准偏差为 4.22×10^{-4} ,与文献推荐值 $(-7\ 253.27\pm 1.40)\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[21] 非常接近,准确度 6.9×10^{-4} 。

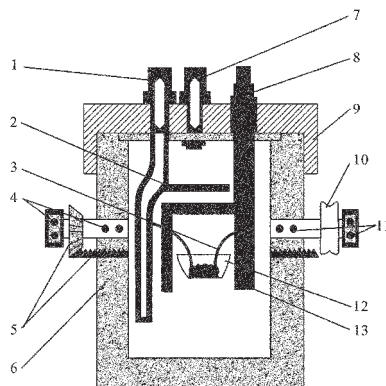


图 2 转动弹的剖面示意图

Fig.2 A cross-sectional view of the rotating bomb

- 1: gas-filled valve; 2: flame baffle;
- 3: Ni-Cr wire for ignition; 4: ball;
- 5: bevel gear; 6: bomb body;
- 7: exhaust valve; 8: electrode; 9: bomb cover;
- 10: pulley; 11: ball bearing; 12: crucible;
- 13: crucible support

终态产物(气体、液体和固体)的分析方法与文献^[16] 相同,结果表明燃烧反应是完全的。

热量计能当量按下式计算:

$$W = (Qa + Gb + 5.983c) / \Delta T \quad (6)$$

式中, W : 热量计能当量 ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$), Q : 苯甲酸的燃烧焓 ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$), a : 苯甲酸的质量 (g), G : 镍铬丝点火丝的燃烧焓 ($0.9\text{ J}\cdot\text{cm}$), b : 实验消耗点火丝的长度 (cm), 5.983: 相当于 1 mL $0.1000\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 的 HNO_3 的生成焓和溶解焓 ($\text{J}\cdot\text{mL}^{-1}$), c : 终态弹液消耗 $0.1000\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 的体积 (mL), ΔT : 校正后的温度升高值 (K)。

2.5 配合物的合成

将 $\text{TmCl}_3\cdot 3.65\text{H}_2\text{O}$, APDTC 和 $o\text{-phen}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 分别溶于尽量少的无水乙醇中,三口瓶中先加入盐的醇溶液(与 $o\text{-phen}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 物质的量比为 1:1),电磁搅拌下滴加 APDTC 与 $o\text{-phen}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 物质的量比为 3:1 的醇溶液,随即出现白色沉淀,直至滴加完毕后,再搅拌 30 min,抽滤,用无水乙醇淋洗数次后,抽干,将固体溶于 CH_2Cl_2 中,再抽滤,取滤液,通风橱中挥发溶剂得产物,置 P_4O_{10} 真空干燥器中恒重,备用。结果显示使用

该法制备此类配合物,重稀土与轻稀土一样容易。

3 结果与讨论

3.1 配合物的组成分析

配合物的组成分析结果为:w(Calcd)/%:Tm 21.44,C 41.16,H 4.09,N 8.89,S 24.42;w(Found)/%:Tm 21.23,C 41.17,H 3.86,N 8.78,S 24.21。知其化学组成为 $\text{Tm}[(\text{C}_5\text{H}_8\text{NS}_2)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ 。产物经 HPLC 分析知纯度大于 99.9%。

3.2 配合物的 IR 光谱分析

图 3 为盐、配体及配合物的 IR 光谱图。依文献^[12,13]分析可知,3 390 cm^{-1} 、3 388 cm^{-1} 和 3 366 cm^{-1} 处的特征吸收峰可归属为 $\text{TmCl}_3 \cdot 3.65\text{H}_2\text{O}$ (a)、 $\text{NaEt}_2\text{dtc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (b)、 $o\text{-phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (c) 的水羟基振动,而配合物 d 在该范围内未见此振动,说明配合物不含结晶水,这符合其化学组成; $o\text{-phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的骨架振动 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 特征吸收峰为(1 617, 1 587, 1 561, 1 504 cm^{-1}), C-H 面外弯曲振动峰为(854, 739 cm^{-1}),配合物中这些峰分别为(1 625, 1 590, 1 574, 1 517 cm^{-1})和(844, 728 cm^{-1}),说明 $o\text{-phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 上的 2 个氮原子与 Tm^{3+} 配位;而配体 $\text{NaEt}_2\text{dtc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的碳氮键的振动吸收(1 417 cm^{-1})在配合物中位移至 1 424 cm^{-1} ,可以解释为: NCS_2 基团有两种主要的振动形式^[14]:

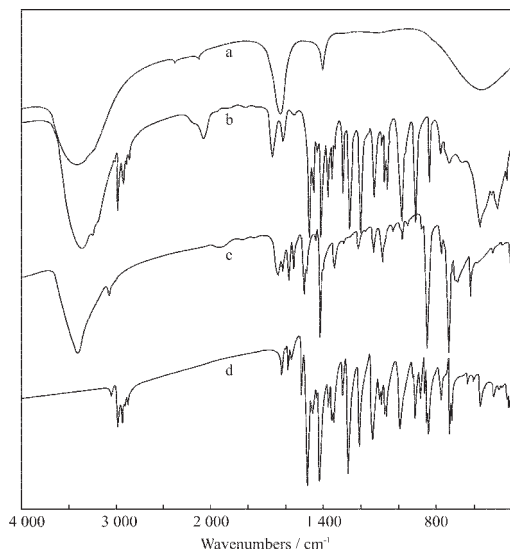
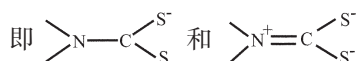


图 3 $\text{TmCl}_3 \cdot 3.65\text{H}_2\text{O}$ (a), $\text{NaEt}_2\text{dtc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (b), $o\text{-phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (c) 和配合物(d)的 IR 光谱图比较

Fig.3 Comparison of IR spectra of $\text{TmCl}_3 \cdot 65\text{H}_2\text{O}$ (a), $\text{NaEt}_2\text{dtc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (b), $o\text{-phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (c) and complex (d)

当配体以两个硫原子配位时,形成四元螯合环



增大,碳氮键的双键性增强, ν_{CN} 吸收向高波数移动。配合物中 ν_{CSS} 键的波数和配体的 (986 cm^{-1}) 相比增大 7 cm^{-1} ,这是因为荒酸类配体若以两个硫原子配位,配体中的碳硫键将趋于均等,导致 ν_{CSS} 振动向高波数移动^[13]。 ν_{CN} 和 ν_{CSS} 波数的变化说明配体 b 中的两个硫原子参与配位。

3.3 标题物生成固相反应焓变计算

标题物的生成反应在无水乙醇中进行。先将 $\text{TmCl}_3 \cdot 3.65\text{H}_2\text{O}$, APDTC 和 $o\text{-phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分别溶于无水乙醇中(形成了醇合物),得其标准摩尔溶解焓 $\Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}}^{\ominus}$ (1), $\Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}}^{\ominus}$ (2) 和 $\Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}}^{\ominus}$ (3), 结果列于表 1; 将 APDTC 和 $o\text{-phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的醇合物按 3:1 物质的量比混合得其混合焓(包含两者的稀释热), 结果列于表 2; 再以 $\text{TmCl}_3 \cdot 3.65\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 与配体醇合物的混合物反应(保证盐与 $o\text{-phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 物质的量比为 1:1), 测得其液相生成反应焓变 $\Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus}$ (1), 结果列于表 2。

因此,标题物生成固相反应焓变 $\Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus}$ (s) 可按表 3 设计的热化学循环计算得到。热化学循环中, $3.65\text{H}_2\text{O}$ 在 (428+3×856+856) mL 无水乙醇中的稀释焓 $\Delta_{\text{di}} H_{\text{m}}^{\ominus}$ 几乎为零,可以忽略不计。同时,收集液相反应的产物,并将其离心处理,固体产物的处理方法同 2.5 节,目标物经滴定分析和元素分析,实验结果与 3.1 节中的相同。离心液经 ICP-AES 检测, Tm^{3+} 的残留浓度为 $6 \times 10^{-3} \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 即液相中几乎无 Tm^{3+} 剩余; 经计算,目标物在该溶剂中的溶解度为 $7.85 \times 10^{-9} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 这可以看作产物是定量析出的。以上说明该液相反应是 100% 进行的,并且固相反应产物和液相反应产物“殊途同归”,两者的热力学状态相同,证明实验所测得的 $\Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus}$ (1) 就是该液相反应的焓变。即表 3 设计的热化学循环是成立的。

$$\begin{aligned} \text{所以, } \Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus} (\text{s}) &= \Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}}^{\ominus} (1) + 3\Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}}^{\ominus} (2) + \Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}}^{\ominus} (3) + \\ &\quad \Delta_{\text{mx}} H_{\text{m}}^{\ominus} + \Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus} (1) - \Delta_{\text{di}} H_{\text{m}}^{\ominus} \\ &= [(-49.277 \pm 0.055) + 3(19.538 \pm \\ &\quad 0.082) + (20.970 \pm 0.065) + \\ &\quad (10.592 \pm 0.044) + (-32.501 \pm \\ &\quad 0.056) - 0] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= (8.398 \pm 0.270) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

显然,实验和计算结果说明固态配合物的合成

表 1 $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}^{\ominus}(1)$, $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}^{\ominus}(2)$ 和 $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}^{\ominus}(3)$ 的实验数据Table 1 Experimental data of the $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}^{\ominus}(1)$, $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}^{\ominus}(2)$ and $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}^{\ominus}(3)$

No.	M/mg	Q/mJ	$\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}^{\ominus}(1)/$ (kJ·mol ⁻¹)	m/mg	Q/mJ	$\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}^{\ominus}(2)/$ (kJ·mol ⁻¹)	m/mg	Q/mJ	$\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}^{\ominus}(3)/$ (kJ·mol ⁻¹)
1	83.20	-12 027.240	-49.302	26.29	3 099.238	19.368	31.71	3 351.540	20.950
2	83.26	-12 026.393	-49.263	26.25	3 121.801	19.539	31.77	3 393.602	21.173
3	83.27	-12 053.231	-49.367	26.27	3 171.104	19.832	31.76	3 343.271	20.866
4	83.17	-11 952.915	-49.015	26.24	3 082.010	19.297	31.73	3 356.008	20.965
5	83.23	-12 046.463	-49.363	26.33	3 157.941	19.705	31.68	3 315.208	20.746
6	83.19	-12 037.991	-49.352	26.28	3 117.297	19.488	31.73	3 379.615	21.123
Mean±SD			-49.277±0.055			19.538±0.082			20.970±0.065

表 2 $\Delta_{\text{mix}}H_{\text{m}}^{\ominus}$ 和 $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}(1)$ 的实验数据Table 2 Experimental data of the $\Delta_{\text{mix}}H_{\text{m}}^{\ominus}$ and $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}$

No.	Q/mJ	$\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}^{\ominus}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	Q/mJ	$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
1	84.809	10.601	-258.803	-32.350
2	86.293	10.787	-261.473	-32.684
3	84.231	10.529	-261.222	-32.653
4	86.064	10.508	-259.657	-32.457
5	83.987	10.498	-259.721	-32.465
6	85.006	10.626	-259.185	-32.398
Mean ± SD	85.065 ± 0.384	10.592 ± 0.044	-260.010 ± 0.446	-32.501 ± 0.056

表 3 热化学循环和热测结果(298.15 K)

Table 3 Thermochemical cycle and results for $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}^{\ominus}$ (298.15 K)

	Reaction	$\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}^{\ominus}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
1	$\text{TmCl}_3 \cdot 3.65\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 428\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) = (\text{TmCl}_3 \cdot 3.65\text{H}_2\text{O}) \cdot 428\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	-49.277 ± 0.055
2	$3\text{APDC}(\text{s}) + 3 \times 856 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) = 3(\text{APDC} \cdot 856\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{l})$	19.538 ± 0.082
3	$o\text{-phen} \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 856 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) = (o\text{-phen} \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot 856\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	20.970 ± 0.065
4	$3[\text{APDC} \cdot 856\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})] + [(o\text{-phen} \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot 856\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})]$ $= (3\text{APDC})(o\text{-phen} \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot (3 \times 856 + 856)(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{l})$	10.592 ± 0.044
5	$[(\text{TmCl}_3 \cdot 3.65\text{H}_2\text{O}) \cdot 428\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 3[\text{APDC} \cdot 856\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})] + [(o\text{-phen} \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot 856\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})]$ $= \text{Tm}(\text{PDC})_3(\text{phen})(\text{s}) + 3\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) + 3.65 \text{H}_2\text{O} \cdot (428 + 3 \times 856 + 856)\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	-32.501 ± 0.056
6	$\text{TmCl}_3 \cdot 3.65\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 3\text{APDC}(\text{s}) + o\text{-phen} \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) = \text{Tm}(\text{PDC})_3(\text{phen})(\text{s}) + 3\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) + 3.65\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	8.398 ± 0.270
7	$3.65\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + (428 + 3 \times 856 + 856)\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) = 3.65\text{H}_2\text{O} \cdot (428 + 3 \times 856 + 856) \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	0

只能从乙醇的液相反应中得到,而不能从固相反应直接得到。

3.4 液相生成反应热力学参数计算

由配合物的制备和热化学循环可知:液相生成反应为一不可逆反应(放热),由不同温度下的热力学曲线得到的实验数据列于表 4。反应体系的能量变化随反应进程的不同而不同,由表 4 数据,依文献^[18]推导的计算公式处理,即可求出该液相反应的动

力学参数和热力学参数(表 5)。

$$\ln \left(\frac{1}{H_0} \frac{\text{d}H_t}{\text{d}t} \right) = \ln k + n \ln \left(1 - \frac{H_t}{H_0} \right) \quad (7)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (8)$$

$$\Delta G_{\neq}^{\ominus} = RT \ln \frac{RT}{Nhk} \quad (9)$$

$$\ln \frac{k}{T} = -\frac{\Delta H_{\neq}^{\ominus}}{RT} + \frac{\Delta S_{\neq}^{\ominus}}{R} + \ln \frac{k_B}{h} \quad (10)$$

表 4 液相生成反应的热力学数据

Table 4 Thermokinetic data of liquid-phase of formation reaction

292.15 K			295.15 K			298.15 K			301.15 K		
<i>t</i> / s	<i>H</i> _i / <i>H</i> ₀	d <i>H</i> _i / d <i>t</i> / (kJ·s ⁻¹)	<i>t</i> / s	<i>H</i> _i / <i>H</i> ₀	d <i>H</i> _i / d <i>t</i> / (kJ·s ⁻¹)	<i>t</i> / s	<i>H</i> _i / <i>H</i> ₀	d <i>H</i> _i / d <i>t</i> / (kJ·s ⁻¹)	<i>t</i> / s	<i>H</i> _i / <i>H</i> ₀	d <i>H</i> _i / d <i>t</i> / (kJ·s ⁻¹)
185	0.334 3	3.893 8	145	0.373 2	29.624	40	0.206 5	21.596	245	0.656 8	10.781
190	0.344 7	3.846 7	150	0.387 9	29.154	45	0.240 1	20.970	250	0.666 1	10.611
195	0.355 0	3.815 3	155	0.402 5	28.841	50	0.273 2	20.500	255	0.675 2	10.438
200	0.365 2	3.783 9	160	0.416 9	28.370	55	0.305 7	19.874	260	0.684 1	10.266
205	0.375 3	3.736 8	165	0.431 1	27.900	60	0.337 4	19.405	265	0.692 8	10.078
210	0.385 4	3.705 4	170	0.445 1	27.587	65	0.368 2	18.779	270	0.701 4	99.063
215	0.395 3	3.674 0	175	0.458 9	27.116	70	0.398 0	18.310	275	0.709 8	97.500
220	0.405 1	3.626 9	180	0.472 5	26.803	75	0.426 8	17.684	280	0.718 1	95.781
225	0.414 8	3.595 5	185	0.485 8	26.333	80	0.454 6	17.214	285	0.726 3	94.063
230	0.424 4	3.564 1	190	0.498 9	25.862	85	0.481 3	16.745	290	0.733 6	92.500

*H*₀ = 0.522 8 J (292.15 K), 0.190 8 J (295.15 K), 0.118 1 J (298.15 K) and 0.074 99 J (301.15 K)

表 5 液相生成反应动力学和热力学参数

Table 5 Kinetic, thermodynamic parameters of liquid-phase reaction of formation

<i>T</i> /K	<i>k</i> / s ⁻¹	<i>n</i>	<i>r</i> ^a	<i>E</i> /(kJ·mol ⁻¹)	ln <i>A</i>	<i>r</i> ^a	Δ <i>G</i> _≠ [⊖] /(kJ·mol ⁻¹)	Δ <i>H</i> _≠ [⊖] /(kJ·mol ⁻¹)	Δ <i>S</i> _≠ [⊖] /(J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	<i>r</i> ^a
292.15	1 269.2	0.607 5	0.998 4	50.429	14.070	0.999 5	87.70	47.922	-136.198	0.999 5
295.15	1 546.9	0.596 3	0.998 6				88.14			
298.15	1 913.3	0.600 2	0.999 4				88.53			
301.15	2 354.8	0.607 2	0.999 9				88.93			

^aLinear correlation coefficient.

式中, *H*₀ 为总反应热(对应于曲线下的曲面面积), *H*_{*i*} 为一定时间段的反应热 (对应于 *t* 时刻曲线下的部分面积),d*H*_{*i*} / d*t* 为 *t* 时刻的放热速率, *k* 为反应速率常数, *n* 为反应级数, *A* 为指前因子, *E* 为表观活化能, *R* 为气体常数, *T* 为绝对温度, *N* 为阿佛加德罗常数, *h* 为普朗克常数, Δ*G*_≠[⊖] 为活化自由能变, Δ*H*_≠[⊖]

为活化焓, Δ*S*_≠[⊖] 为活化熵, *k*_B 为波尔兹曼常数。

3.5 配合物的比热容

实验测得的空管及两种标准物质的比热容值列于表 6。可见,两种标准物质比热容的测量准确度均为 4×10⁻³,测量相对标准偏差在(7~9)×10⁻⁴。用同样方法测得了配合物(样品质量为 1.642 72 g)的总不平

表 6 空管及标准物质的测量及热容数据^b

Table 6 Heat and heat capability data for the empty cell and the standard substances (298.15 K)

Heats of disequilibrium and specific heat capacity	Empty cell	Standard α-Al ₂ O ₃	Sublimed benzoic acid
<i>q</i> (1) / mJ	4 453.908	4 959.916	6 088.611
<i>q</i> (2) / mJ	4 444.543	4 962.776	6 080.422
<i>q</i> (3) / mJ	4 432.133	4 977.771	6 094.207
<i>q</i> (4) / mJ	4 447.035	4 984.568	6 098.640
<i>q</i> (5) / mJ	4 438.165	4 967.144	6 075.115
<i>q</i> (6) / mJ	4 450.647	4 983.760	6 073.035
<i>q</i> (Mean ± SD)/mJ	4 444.405 ± 3.295	4 972.656 ± 4.403	6 085.005 ± 4.265
The relative standard deviation ^c	7.414 × 10 ⁻⁴	8.855 × 10 ⁻⁴	7.009 × 10 ⁻⁴
Specific heat capacity <i>c</i> /(J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)		78.707 ± 2.677 (79.03 ^[22])	145.923 ± 0.513 (145.327 ^[23])

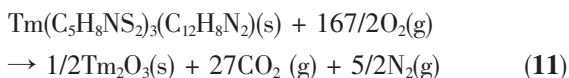
^bSD = $\sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$, ^cRSD = $\frac{SD}{\bar{x}}$

衡热 (重复测定 6 次) 平均值为 $(4\,850.326 \pm 2.634)$ mJ, 并利用表 6 的数据代入 (5) 式算得其比热容值为 $(99.03 \pm 1.28) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

3.6 配合物的标准摩尔生成焓

配合物和噻蒽的恒容燃烧能测定结果见表 7。

配合物的标准摩尔燃烧焓为 298.15 K 和 100 kPa 下, 理想燃烧反应 (11) 的焓变, 其值可由 (12) 式和 (13) 式求得为 $(-18\,180.82 \pm 8.46) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。



$$\Delta_c H_m^\ominus = \Delta_c U + \Delta n RT \quad (12)$$

$$\Delta n = n_g(\text{产物}) - n_g(\text{反应物}) \quad (13)$$

式中, Δn 为产物与反应物气态物质的量之差, $R = 8.314 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $T = 298 \text{K}$ 。

根据方程 (11), 用 Hess 定律可计算出配合物的

标准摩尔生成焓

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\ominus &= \left[\frac{1}{2}(\text{Tm}_2\text{O}_3, \text{s}) + 27\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) + \right. \\ & \quad \left. 16\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + 6(\text{SO}_2, \text{g}) \right] - \Delta_c H_m^\ominus \\ &= \left[\frac{1}{2}(-1\,888.66 \pm 5.86) + 27(-393.51 \pm \right. \\ & \quad \left. 0.13) + 16(-285.830 \pm 0.042) + \right. \\ & \quad \left. 6(-296.81 \pm 0.20) \right] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - \\ & \quad (-18\,180.82 \pm 8.46) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= (-599.91 \pm 9.73) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

式中 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{Tm}_2\text{O}_3, \text{s})$ 和 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g})$, $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$, $\Delta_f H_m^\ominus(\text{SO}_2, \text{g})$ 的值取自文献^[24]。

标准摩尔生成焓有较大负值, 说明配合物有一定的稳定性, 易制备、贮存和使用。

表 7 配合物和噻蒽的恒容燃烧能测定结果

Table 7 Experimental results for the combustion energies of the complex and Thianthrene

Compound	No. of experiments	Mass of complexes m / g	Calibrated heat of compound wire Q_c / J	Calibrated heat of acid Q_N / J	Calibrated ΔI $/ \text{K}$	Combustion energy of compound $-\Delta_c U / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
Complex	1	0.802 32	12.60	1 616.23	1.124 8	22 889.36
	2	0.815 37	12.60	1 642.52	1.142 4	22 874.45
	3	0.812 60	12.60	1 636.94	1.136 9	22 838.99
	4	0.818 35	12.60	1 648.52	1.147 0	22 883.74
	5	0.820 68	11.70	1 653.21	1.148 7	22 850.97
	6	0.821 65	11.70	1 655.17	1.152 8	22 910.31
	Mean $\pm$ SD					22 874.62 $\pm$ 10.65
Thianthrene	1	0.488 60	12.60	1 383.69	0.999 8	33 514.62
	2	0.488 86	11.70	1 384.41	1.001 5	33 558.98
	3	0.490 11	12.60	1 387.90	1.002 8	33 511.58
	4	0.487 98	12.60	1 381.96	0.997 7	33 484.26
	5	0.488 35	12.60	1 382.99	0.997 7	33 456.78
	6	0.488 23	12.60	1 382.65	0.999 2	33 520.31
	Mean $\pm$ SD					33 507.76 $\pm$ 14.13

参考文献:

- [1] Mital S P, Sharma S K, Singh R V, et al. *Curr. Sci.*, **1981**, 50:483~488
- [2] McCleverty J A, Gill S, Kowalski R S Z, et al. *Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1982**(3):493~503
- [3] JIANG Tao(江 涛), ZHANG Wei-Guang(章伟光), SHEN Jun-Mei(申俊美). *Zhongguo Xitu Xuebao(Chin. Rare Earth)*, **2000**, **21**(3):39~41
- [4] REN Tian-Hui(任天辉), XIA Jian(夏 坚), ZHONG Jun-Yun(钟钧韵). *Mocha Xuebao(Trilogy)*, **1998**, **18**(3):268~271

- [5] Mario C, Nicoletta N. *J. C. S. Dalton.*, **1977**:379~384
- [6] Hart F A, Laming F L. *Inorg. Nucl. Chem.*, **1964**, **26**(4): 579~583
- [7] Gorodyskii A V, Fialkov Y Y, Chernyi D B, et al. *Ukr. Khim. Zh.*, **1981**, **47**(8):879~884
- [8] ZHOU Rong(周 蓉), SUN Yue-Hua(孙月华). *Xinjiang Daxue Xuebao(J. Xinjiang Univ.)(Nat. Sci. Edi.)*, **1997**, **14**(4): 67~69
- [9] Su C Y, Tan M Y, Tang N, et al. *Coord. Chem.*, **1996**, **38**(3): 207~218
- [10] Varand V L, Glinskaya L A, Klevtsova R F, et al. *Struct.*

- Chem.*, **1998**,**39**(2):244~252
- [11]Su C Y, Tang N, Tan M Y, et al. *Polyhedron*, **1996**,**15**(2): 233~239
- [12]JIAO Bao-Juan(焦宝娟), MENG Xiang-Xin(孟祥鑫), REN Yi-Xia(任宜霞), et al. *Zhongguo Xitu Xuebao(Chin. Rare Earth)*, **2004**,**22**(2):183~188
- [13]JIAO Bao-Juan(焦宝娟), MENG Xiang-Xin(孟祥鑫), REN Yi-Xia(任宜霞), et al. *Xiyu Jinshu(Chin. Rare Metal)*, **2004**,**28**(2):391~396
- [14]Fan X Z, Meng X X, Chen S P, et al. *Chinese Journal of Chemistry*, **2004**,**22**(10):1109~1114
- [15]Ji M, Liu M Y, Gao S L. *Instrumentation Sci. & Technol.*, **2001**,**29**(1):53~57
- [16]Yang X W, Chen S P, Gao S L, et al. *Instrumentation Sci. & Technol.*, **2002**,**30**(3):311~321
- [17]Marehada V K. *J. Res. NBS of Standards*, **1980**,**85**(6):467~471
- [18]GAO Sheng-Li(高胜利), CHEN San-Ping(陈三平), HU Rong-Zu(胡荣祖), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2002**,**18**(4):361~366
- [19]XIE Gang(谢 钢), YANG Xu-Wu(杨旭武), CHEN San-Ping(陈三平), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2003**,**19**(3):278~282
- [20]Popov M M. *Thermometry and Calorimetry*, Moscow University Publishing House, Moscow, **1954**.382
- [21]Johnson W H. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **1975**,**A**(79):561~564
- [22]Ditmars D A, Ishihara S, Chang S S. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **1982**,**87**(2):159~163
- [23]Aaron R A, Eulogio O G. *J. Chem. Thermodyn.*, **2000**,**32**(6): 767~775
- [24]Cox J D. *J. Chem. Thermodyn.*, **1978**,**10**(10):903~904