

硼酸与多羟基化合物配位反应的热化学研究*

屈景年 汪存信 刘训亭 屈松生

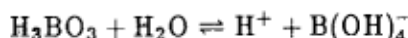
(武汉大学化学系, 武汉 430072)

摘要 用量热法在 298.2K 测定了 $B(OH)_4^-$ 与多羟基化合物的反应焓, 计算了硼酸与多羟基化合物的配位焓和配离子的标准生成焓. 根据配位焓确定了 $B(OH)_4^-$ 与甘露醇、山梨醇、丙三醇、葡萄糖等多羟基化合物配位反应的配位数, $B(OH)_4^-$ 与甘露醇、山梨醇的配位数是 2; 与丙三醇、葡萄糖的配位数是 1.

关键词: 配位反应热化学, 硼酸, 多羟基化合物

硼酸与多羟基化合物配位反应的机理及其在水溶液中的平衡关系已有报导^[1], 硼卤酸盐与多羟基化合物反应焓的测定也有人研究过^[2]. 但硼酸与多羟基化合物配位反应焓的测定尚未见报导. 本文采用自制反应热量计^[3]测定了在 298.2K 时水溶液中甘露醇、山梨醇与 $B(OH)_4^-$ 的反应焓, 再用热化学方法获得硼酸与多羟基化合物的配位焓以及在水溶液中有关配离子的标准生成焓.

近年来, Graham 等采用电势滴定法测定了硼酸与多羟基化合物配位反应的配位数^[4,5], 它们的反应是



本工作则采用量热法, 直接测定了甘露醇、山梨醇、丙三醇和葡萄糖等多羟基化合物与 $B(OH)_4^-$ 在 298.2K 下, 以不同摩尔比进行反应的反应焓, 发现不同摩尔比值的反应焓与配位数之间具有很规则的关系, 由此准确地确定了配位化合物的配位数.

1 实验与结果

在进行测试之前, 分别用两种标准量热物质 KCl 和 THAM(三羟甲基氨基甲烷) 对热量计进行了标定.

KCl 为国产高纯试剂, 质量分数 >99.99%, 在 135 °C 下烘 6h 备用. 溶剂为二次蒸馏水, 测试温度 298.2K, $n_{H_2O}/n_{KCl}=1100$. 六次实验所测数值为

$$\Delta_s H_{KCl, 298.2K} = 17542 \pm 35J \cdot mol^{-1}$$

1993-04-24 收到初稿, 1993-06-26 收到修改稿. 联系人: 汪存信. * 国家自然科学基金资助项目

与文献值 $17536\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ [6] 相符.

THAM 为进口样品, 质量分数 $>99.5\%$, 测试温度 298.2K . 反应条件为 5g THAM 样品溶于 1000mL $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液中. 六次实验所测结果为

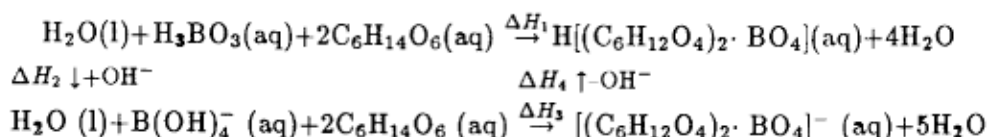
$$\Delta H_{\text{THAM},298.2\text{K}} = -29752 \pm 34\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

与文献值 $-29765\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ [7] 相符.

标定结果证明本热量计的准确性和精密度均满足要求.

1.1 硼酸与多元醇的配位焓和配位离子标准生成焓的测定

在 298.2K 下, 硼酸与多元醇的反应焓难以直接测量, 但钠盐与多元醇反应迅速而完全. 因而可直接测定 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 与多元醇的反应焓, 再设计以下热化学循环求出硼酸与多元醇的反应焓:



显然, 当测定了 ΔH_2 、 ΔH_3 和 ΔH_4 后便可求出 ΔH_1 .

1.1.1 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 与甘露醇、山梨醇反应焓 (ΔH_3) 的测定

$\text{B}(\text{OH})_4^-$ 溶液的配制: 按文献 [6] 将 H_3BO_3 及 NaOH 等摩尔反应 $\text{NaOH} + \text{H}_3\text{BO}_3 = \text{NaB}(\text{OH})_4$. 准确称取 12.366g H_3BO_3 (A. R.) 与 $0.2000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液按等摩尔反应配成 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 溶液. 所有试剂均用二次蒸馏水配制.

为保证配位反应进行完全, 采用过量的多元醇溶液与 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 反应, 测试条件为

$$n(\text{多元醇})/n[\text{B}(\text{OH})_4^-] = 10$$

从本文 1.2 中内容可知在测反应焓时, 选取上述摩尔比是合适的. $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的反应量为 0.200mmol . 反应中存在的溶液混合热和稀释热均由空白试验进行了校正. 测试结果见表 1 和表 2. 表中 n_2/n_1 为多元醇与 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的摩尔比.

表 1 甘露醇与 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 在 298.2K 下的配位焓

Table 1 Enthalpy of the coordination of mannitol with $\text{B}(\text{OH})_4^-$ at 298.2K

n_2/n_1	$-\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$						Ave.
	1	2	3	4	5	6	
10	28.426	28.616	28.397	28.227	28.320	23.292	28.379 ± 0.056 ^^

表 2 山梨醇与 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 在 298.2K 下的配位焓

Table 2 Enthalpy of the coordination of *d*-sorbitol with $\text{B}(\text{OH})_4^-$ at 298.2K

n_2/n_1	$-\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$					Ave.
	1	2	3	4	5	
10	30.987	31.047	30.860	30.898	30.910	30.941 ± 0.034 ^^

1.1.2 H₃BO₃ 与 NaOH 中和反应焓 (ΔH_2) 的测定

H₃BO₃ 与 NaOH 按等摩尔进行反应, NaOH 的稀释焓用空白实验进行校正. 反应焓测定结果见表 3.

表 3 H₃BO₃ 与 NaOH 在 298.2K 下的反应焓
Table 3 Reaction enthalpy of H₃BO₃ with NaOH at 298.2K

$-\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$						
1	2	3	4	5	6	Ave.
41.178	41.443	41.351	41.247	41.557	41.257	41.339±0.058 ^^

1.1.3 ΔH_4 的测定

ΔH_4 通过测定配位化合物与 NaOH 的反应焓获得. 按配位反应条件将甘露醇、山梨醇与 H₃BO₃ 进行反应, 并存放 2 天, 使其反应完全. 所制得配位化合物与 NaOH 的反应焓测定结果列于表 4. ΔH_4 是实验所测反应的逆反应所具有的焓, 故有

$$\Delta H_4 = -\Delta H$$

表 4 NaOH 与多元醇和 H₃BO₃ 的配位化合物在 298.2K 下的反应焓
Table 4 Reaction enthalpy of NaOH with coordination compounds of polyhydroxy compounds with H₃BO₃ at 298.2K

$-\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$						
	1	2	3	4	5	Ave.
mannitol	64.932	64.627	64.695	64.833	64.755	64.768±0.053
d-sorbitol	66.505	66.497	66.724	66.551	66.778	66.611±0.059 ^^

将以上结果代入下式便可求出 H₃BO₃ 与多元醇的配位焓 (ΔH_1):

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

甘露醇与 H₃BO₃ 的配位焓为

$$\begin{aligned} \Delta H &= -28.379 - 41.339 + 64.768 \\ &= -4.950 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

山梨醇与 H₃BO₃ 的配位焓为

$$\begin{aligned} \Delta H &= -30.941 - 41.339 + 66.611 \\ &= -5.669 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

1.1.4 水溶液中配离子标准生成焓的计算

由热化学循环可知

$$\begin{aligned} \Delta H_3 = \Delta_f H[(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4)_2\text{BO}_4]^- (\text{aq}) + 4\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}} (\text{l}) \\ - \Delta_f H[\text{B}(\text{OH})_4]^- (\text{aq}) - 2\Delta_f H_{\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6} (\text{aq}) \end{aligned} \quad (1)$$

从文献^[9]查得 $\Delta_f H[\text{B}(\text{OH})_4^-](\text{aq}) = -1343.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} = -285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 甘露醇和山梨醇水溶液的生成焓可通过溶解焓数据获得:

$$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{H}_6(\text{s}) \xrightarrow{\Delta_s H} \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6(\text{aq})$$

$$-\Delta_f H_{\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6(\text{aq})} = \Delta_f H_{\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6(\text{s})} + \Delta_s H$$

用反应热量计测得甘露醇、山梨醇的溶解热分别为

$$\Delta_s H_{\text{mannitol}} = 22.306 \pm 0.027 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_s H_{\text{d-sorbitol}} = 16.953 \pm 0.022 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由此可得

$$\Delta_f H_{\text{mannitol}(\text{aq})} = -1314.79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta_f H_{(\text{s})} = -1337.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1[9]}$$

$$\Delta_f H_{\text{d-sorbitol}(\text{aq})} = -1320.15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta_f H_{(\text{s})} = -1337.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1[9]}$$

将上述数据代入(1)式,即可求出配离子的生成焓.

甘露醇为配体

$$\Delta_f H_{[(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4)_2 \cdot \text{BO}_4]^-}(\text{aq}) = -2858.54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

山梨醇为配体

$$\Delta_f H_{[(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4)_2 \cdot \text{BO}_4]^-}(\text{aq}) = -2871.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1.2 配位数的测定

硼酸与多羟基化合物的配位反应,实质上是 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 与多羟基化合物进行配合,本工作通过测定不同的多羟基化合物与 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 以不同摩尔比进行反应的配位焓,发现不同摩尔比的反应焓与配位数之间具有很规律的对立关系,并由此可以确定配位化合物的配位数.

多羟基化合物与 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的摩尔比从 1 变到 10. 实验结果见表 5. 表中 n_2/n_1 为多羟基化合物与 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的摩尔比.

表 5 多羟基化合物与 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 在 298.2K 下的配位焓

Table 5 Coordination enthalpy of polyhydroxy compounds with $\text{B}(\text{OH})_4^-$ at 298.2K

n_2/n_1	$-\Delta H/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$			
	mannitol	d-sorbitol	glycerol	glucose
1	17.23±0.02	19.42±0.01	3.96±0.02	7.04±0.01
2	25.38±0.05	28.67±0.02	4.14±0.02	7.02±0.01
3	26.61±0.04		4.46±0.01	7.04±0.01
4	27.83±0.03	30.90±0.03	4.66±0.01	7.04±0.01
10	28.38±0.06	30.94±0.03	4.84±0.01	7.10±0.01

上述实验结果绘于图 1。

从图 1 可见, 对甘露醇和山梨醇, 其与 $B(OH)_4^-$ 进行配合时, 在摩尔比为 2 时出现拐点, 摩尔比大于 2 以后, 反应焓变动不大, 而且逐渐趋向为常数, 说明其配位数为 2。而丙三醇和葡萄糖在与 $B(OH)_4^-$ 反应时, 在从 1 到 10 的不同摩尔比条件下, 配位焓相差均很小, 说明两者的配位数为 1。以上结果与文献 [4] 中用电势滴定法测得结果完全一致。

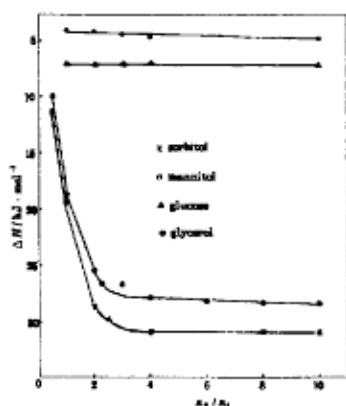
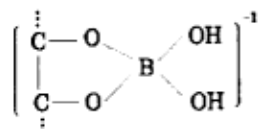


图 1 多羟基化合物与 $B(OH)_4^-$ 不同摩尔比配位焓的对比关系

Fig.1 Correlation of coordination enthalpy of polyhydroxy compounds with $B(OH)_4^-$ at different molar ratios

用反应焓与反应物不同摩尔比之间的对应关系确定配位化合物的配位数, 准确直观, 扩大了热化学的应用范围。在本文中, 测定出 $B(OH)_4^-$ 与甘露醇和山梨醇的配位数是 2。但当以摩尔比为 1 进行反应时, 测得配位焓分别为 -17.32 和 $-19.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而以摩尔比为 2 进行反应时, 则分别为 -25.38 和 $-28.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 两者之间不成 2/1 的对应关系。有关文献 [1] 认为, 在未达到饱和和配位浓度时, $B(OH)_4^-$ 与甘露醇、山梨醇之间存在以下 1-1 配位形式:



以 1-1 配位单键放出的能量显然大于形成 2-1 形式的配位单键所放出的能量, 因此摩尔比为 1 的配位焓大于 2 时配位焓的 1/2。本文的实测结果证明了这种分析的正确性。

参 考 文 献

- 1 Alfred D, Senta O. *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, 71: 1637
- 2 Jeau G F. *Bull. Soc. Chem.*, 1979, (7-8): 311
- 3 汪存信, 宋昭华, 熊文高, 屈松生. 物理化学学报, 1991, 7 (5): 586

- 4 Sidny D R, Arthur J C. *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, 71: 3563
- 5 Graham J D, Dayang M H. *J. Chem. Soc. Faraday, Trans.*, 1982, 78: 2521
- 6 Mnotgomery R L, Melaugh R A, Rossini F D, et al. *J. Chem. Thermodynamics*, 1977, 9: 915
- 7 Pychly P, Pekerek V. *J. Chem. Thermodynamics*, 1977, 9: 391
- 8 孟庆珍, 胡鼎文. 无机化学. 北京: 北京师范大学出版社, 1988 年
- 9 许志宏, 王乐珊. 无机热化学数据库. 北京: 科学出版社, 1987 年

Thermochemistry Studies of the Coordination Reaction of Boric Acid with Polyhydroxy Compounds

Qu Jingnian Wang Cunxin Liu Xunting Qu Songsheng
(Chemistry Department, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract The values of reaction enthalpy of $B(OH)_4^-$ with polyhydroxy compounds were determined by using calorimeter at 298.2K. The coordination enthalpy of boric acid with polyhydroxy compounds and the standard enthalpy of formation of the coordination ions were calculated. The coordination numbers of the coordination reactions of $B(OH)_4^-$ with mannitol, *d*-sorbitol, glycerol and α -*d*-glucose were determined by the values of coordination enthalpy. For mannitol and *d*-sorbitol, the number of coordination with $B(OH)_4^-$ is 2; for the glycerol and α -*d*-glucose, it is 1.

Keywords: Thermochemistry of coordination reaction, Boric acid, Polyhydroxy compound