

冠醚配合物热力学性质的研究

VIII 无水硝酸镧与若干冠醚在乙腈中的量热滴定

罗勤慧* 冯旭东 屠庆云 沈孟长

(南京大学配位化学研究所)

稀土离子与冠醚反应的热函至今报道不多。仅1977年 Izatt 等^[1]用量热滴定对稀土氯化物在甲醇中与18-冠-6的反应热函进行过研究。他们发现轻稀土从 La^{3+} 至 Gd^{3+} 与冠醚反应是吸热反应, 而重稀土从 Tb^{3+} 至 Lu^{3+} 与冠醚反应却没有热量产生或 ΔH 近于零。此外他们还得出若干反常结果, 我们认为, 反应热量的大小与稀土盐和有机溶剂的含水量有密切关系, 因三价稀土离子电荷高, 半径又不大, 水合能力强, 在不严格去水的条件下, 所得的 ΔH 和稳定常数不甚可靠。为此, 我们研究了无水硝酸镧与18-冠-6 (18C6), 2,3,11,12-二环己基-18-冠-6 (DC-18C6), 及2,3-苯并-11-甲基-18-冠-6 (BC1-18C6) 在无水乙腈中的配位反应, 得出与 Izatt 等不同的结果。实验表明, 所有冠醚与 La^{3+} 的反应均为放热反应, 它们有较大的热函和较高的稳定性。

实 验 部 分

1. 试剂 BC1-18C6 按文献^[2]合成, 18C6, DC-18C6, BC1-18C6 均用 P_2O_5 真空干燥12小时以上, THAM (三羟甲基氨基甲烷) 用去离子水重结晶二次。无水硝酸镧制法为: 在170℃将99.9%的 La_2O_3 熔于熔融 NH_4NO_3 (A.R.) 中, 在氮气保护下升温至300℃, 通氮恒温24小时以上。产物经 Nessler 试剂检查无 NH_4^+ 存在, 用红外光谱检查无明显水峰, 溶剂配制也在氮气保护下进行。

2. 仪器 自制滴定量热计见前文^[3,4]。量热计的输出用 Beckmann 温度计 (美国 Beckmann 公司产品, 0.002°C 格⁻¹) 校正, 数据用最小二乘法拟合, 得以下换算公式:

$$E = 0.5195 - 66.29T \quad (1)$$

式中 E 为数字电压表读数 (mV), T 为 Beckmann 温度计读数 ($^\circ\text{C}$), 仪器可靠性用已知反应热检验, 测定 THAM 与 HCl 的中和热 (25°C) 的两次实验值分别为 47.28 与 $47.20 \text{ kJ mol}^{-1}$, 与文献值^[5] $47.36 \text{ kJ mol}^{-1}$ 基本一致。证明所用仪器和实验方法是可靠的。

在滴定过程中, 溶液体积不断增加, 体系 (溶液和与溶液接触的反应器器壁) 的热容量也随之增加, 用电热法测定了反应器中无水乙腈由 100.0 mL 增至 104.0 mL 时体系的热容量, 用最小二乘法拟合, 得以下经验公式:

1986年9月24日收到初稿, 1987年4月24日收到修改稿。
本文为中国科学院科学基金资助课题。

$$C_{p,p} = 254.5 + 2.13V_{t,p} \quad (2)$$

式中 $C_{p,p}$ 为在 p 点时体系的热容量, 此时反应器中溶液体积为 $100 + V_{t,p}$ mL, $V_{t,p}$ 为 p 点时已滴入的体积。因滴定过程中溶液的浓度很小, 故可用溶剂的热容量代替溶液的热容量不会引起可觉察的误差。

结果和讨论

将 $100\text{mL } 0.003727\text{mol L}^{-1}$ 的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 乙腈溶液经过浸在恒温水浴中的盘管加入反应器中, 同时将 0.1294mol L^{-1} 的 18C6 溶液装入另一浸在恒温水浴中的盘管, 待温度平衡后用步进马达将滴定液恒速滴入反应器, 滴定速度为每分钟 0.5567mL , 同时记录电压读数。由于本实验要求无水条件, 故以上各项操作均在氮气保护下进行。滴定数据以热量 (Q) 对 18C6 溶液滴入量 (以注入时间表示) 作图, 得量热滴定曲线, 见图 1。

由图可见体系在开始滴定 (x 点) 以前, 体系的温度变化为搅拌及环境温差所引起的非化学能贡献 $Q_{\text{HL},p}$, 曲线 xy 部分所得热量包括稀释热 $Q_{\text{D},p}$, 反应热 $Q_{\text{C},p}$, 滴定液与被滴定液温差热 $Q_{\text{TC},p}$ 及 $Q_{\text{HL},p}$ 。在 y 点后滴定停止, 体系温升仍为 $Q_{\text{HL},p}$ 引起。

由每点温度和相应的体系热容, 可算出滴定过程中每点的热量 Q_p , 自此算得净热量 $Q_{\text{C},p}$ 。

$$Q_{\text{C},p} = Q_p - Q_{\text{HL},p} - Q_{\text{TC},p} - Q_{\text{D},p} \quad (3)$$

设配位反应为:



配位反应的净热量 $Q_{\text{C},p}$ 与 ΔH 有以下关系:

$$Q_{\text{C},p} = \Delta H \times \Delta n_p$$

Δn_p 为从滴定开始到 p 生成配合物的摩尔数。对于 n 个滴定数据点, 对应于假设 K 值的误差平方和为:

$$U(K, \Delta H) = \sum_{p=1}^n (Q_{\text{C},p} - \Delta H \times \Delta n_p)^2$$

不断改变 K 值, 直到使 U 最小为止, 用与前文^[3]相同的计算方法及程序拟合数据, 求得无水硝酸镧在无水乙腈中的配位热函和配合物稳定常数, 见表 1。

由表 1 可见, 无水硝酸镧与三种冠醚的配位反应均为放热反应。 La^{3+} 的半径为 106.1pm , 比 K^+ 的半径 (133pm) 小, 而电荷高, 故与醚环的氧原子有较强的亲和力, 因而稳定常数和反应热均较大。若 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中含有水, 则滴定时冠醚与 La^{3+} 配位必须取代水, 即须破坏 $\text{La}^{3+}-\text{OH}_2$ 键, 这个过程需要消耗较大的能量。若这个能量大于冠醚与 La^{3+} 配位的反应热, 则整个反应为吸热反应。我们曾用量热法测定 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 在甲醇溶液中与冠醚配位的反应热, 发现其热量大小与体系的含水量有较大关系。由于 La^{3+} 的水合能力强, 在通常条件下其水合数又难于测定, 故我们没有得到精确结果。Izatt 等所用轻稀土氯化物

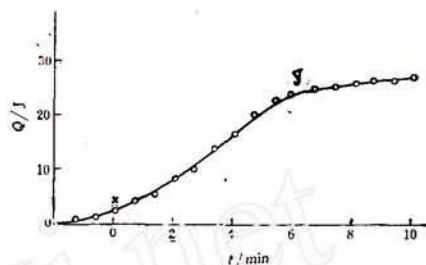


图 1 $0.1294\text{mol L}^{-1} 18\text{C6}$ 滴定 $100\text{mL } 0.003727\text{mol L}^{-1} \text{La}(\text{NO}_3)_3$ 的量热滴定曲线

Fig.1 Calorimetric curve of $100\text{mL } 0.003727\text{mol L}^{-1} \text{La}(\text{NO}_3)_3$ titrated with $0.1294\text{mol L}^{-1} 18\text{C6}$

表1 无水硝酸镧与冠醚在无水乙腈中配位反应的热力学函数* (25°C)

Table 1 Thermodynamic functions of coordination reaction of dehydrated $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ with crowns in dehydrated acetonitrile (25°C)

冠 醚	$\lg K$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta G/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S/\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
18C6	13.00	-39.71	-74.18	115.7
DC-18C6	12.54	-25.34	-71.59	155.2
BC1-18C6	12.49	-24.49	-70.92	155.8

* 为两次实验的平均值。其中所有 $\lg K$ (因而 ΔG) 的两次实验值均相等, DC-18C6 的 ΔH 的两次实验值相差 5.6%, 其余常数相差在 1% 以内。

含有不定量的水, 因而得出吸热反应的结果, 由此算出的 $\lg K$ 很小。他们测得 $\text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$, 等离子无反应热, 可能由于它们水合能力更强, 冠醚不能取代水分子之故。

我们所用硝酸镧和乙腈均经过严格脱水, 操作在氮气氛中进行, 因而得到了正确的结果。

参 考 文 献

- [1] Izatt, R.M., Lamb, J.D., Christensen, J.J. and Haymer, B.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 8344.
- [2] 胡宏纹、陆国元, 有机化学, 1983, 5: 345.
- [3] 罗勤慧、沈孟长、王志林、陆国元、胡宏纹、戴卫邦, 化学学报, 1984, 42, 861.
- [4] 沈孟长、罗勤慧、诸葛锦辉、戴卫邦、陆国元、胡宏纹, 高等学校化学学报, 1983, 4, 135.
- [5] Hansen, L.D., Lewis, E.A., *J. Chem. Thermodyn.*, 1971, 3, 35.

**STUDIES ON THERMODYNAMICS OF CROWN COORDINATION
COMPOUNDS**

**(VIII) CALORIMETRIC TITRATION FOR COOR-
DINATION REACTION OF DEHYDRATED LANTHANUM
NITRATE WITH SOME CROWNS IN ACTONITRILE**

Luo Qinhuai* Feng Xudong Tu Qinyun Shen Mengchang

(Coordination Chemistry Research Institute, Nanjing University)

ABSTRACT

The coordination reaction of lanthanum nitrate with 18-crown-6, dicyclohexyl-18-crown-6 and 2,3-benzo-11-methyl-18-crown-6 in acetonitrile was studied. The reaction enthalpies and stability constants were obtained by home-made titration calorimeter and computer program. We demonstrated that the reaction is exothermic on condition that the lanthanum nitrate was dehydrated rigorously. Supplementary experiments showed that the reaction heat is dependent obviously on water content in lanthanum nitrate. Because lanthanum (III) ion has strong hydrophilic ability and large hydration heat, large energy consumption is necessary when crown replaces the coordinated water. Therefore, if the lanthanum nitrate has not been dehydrated rigorously, the reaction heat measured may be small negative or positive value.