

无水苯甲酸锂的合成、结构表征及热化学研究

何东华¹, 邸友莹¹, 杨伟伟¹, 孔玉霞¹, 淡文彦¹, 谭志诚²

(1. 聊城大学化学化工学院, 聊城 252059;

2. 中国科学院大连化学物理研究所热化学实验室, 大连 116023)

摘要 用分析纯苯甲酸和一水氢氧化锂作为反应物, 采用水热合成法制得苯甲酸锂. 利用 X 射线粉末衍射、FTIR、元素分析及化学分析等方法对样品进行组成和结构表征. 采用精密自动绝热热量计测量了其在 80 ~ 400 K 范围内的摩尔热容, 利用最小二乘法将此温区热容实验值对折合温度进行拟合, 得到热容随温度变化的多项式方程. 通过设计合理的热化学循环, 选用 0.1 mol/L HCl 溶液作为量热溶剂, 利用等温环境溶解-反应热量计分别测定合成反应的反应物和产物在所选溶剂中的溶解焓, 得到反应焓 $\Delta_r H_m^\circ = -(9.75 \pm 0.27)$ kJ/mol. 利用 Hess 定律计算出苯甲酸锂的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\circ(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOLi}, \text{s}) = -(307.82 \pm 0.57)$ kJ/mol.

关键词 苯甲酸锂; 绝热量热法; 低温热容; 溶解-反应热量计; 标准摩尔生成焓

中图分类号 O642.3

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)11-2258-05

苯甲酸是具有显著生理和化学活性的医药中间体和精细化工中间体. 它具有显著抵抗细菌的作用, 可用作消毒防腐剂, 用于预防和治疗肌肤真菌感染, 如体癣、手癣和足癣等, 也可用作食物和药品的防腐剂. 另外, 用它可以合成一系列高附加值产品, 且廉价易得. 锂是一种重要的生物金属元素, 对动物和人体均具有一定的生理活性^[1], 可用来治疗狂躁性抑郁症、周期性紧张等神经病、甲状腺功能亢进、甲状腺毒症、甲状腺癌、震颤性麻痹、抗利尿失调、白细胞减少和再生贫血障碍等多种疾病. 而苯甲酸锂为优良的食品防腐剂, 兼具苯甲酸和元素锂的双重作用, 可用于人工合成奶油、果汁、汽水和饮料等的防腐杀菌, 效果良好. 但是, 苯甲酸锂的合成、结构表征和热力学性质的研究工作还未见报道.

本文采用水热合成方法, 以苯甲酸和氢氧化锂为反应物, 合成了苯甲酸锂, 表征了其结构, 测定了其在 80 ~ 400 K 范围内的低温热容. 用等温环境溶解-反应热量计测得反应物和产物在 0.1 mol/L 盐酸中的溶解焓, 得到合成反应的反应焓, 再由反应焓推算出苯甲酸锂的标准摩尔生成焓.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

XD-3 型 X 射线粉末衍射仪(北京普析通用仪器有限责任公司), Nicolet 5700 FTIR 光谱仪(美国热尼高力仪器公司), SRC-100 型溶解-反应热量计(武汉大学), 80 ~ 400 K 精密自动绝热热量计(大连化学物理研究所).

所用试剂苯甲酸、一水氢氧化锂和盐酸等均为 A. R. 级, 配制溶液时所用去离子水.

1.2 样品的合成与表征

用 CP225D 型电子天平(精度为 0.00001 g)按摩尔比为 1:1 称量苯甲酸和一水氢氧化锂. 将一水氢氧化锂放到大烧杯中, 加入适量去离子水, 加热溶液近沸腾, 使氢氧化锂完全溶解, 再将苯甲酸慢慢加入到溶液中, 回流加热, 保持溶液为 90 °C, 搅拌 4 h, 使其充分反应. 将澄清的溶液在电热炉中浓缩至出现晶膜, 然后自然冷却至室温, 待大量固体析出, 抽滤, 用无水乙醇洗涤 3 次, 得到白色产物, 再

收稿日期: 2008-11-17.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20673050)资助.

联系人简介: 邸友莹, 男, 博士, 教授, 主要从事热化学和物理无机化学研究. E-mail: yydi@lcu.edu.cn, diyoying@126.com

用适量比例的乙醇和水的混合溶液重结晶 2 次, 得到白色产物. 将样品放在真空干燥箱中, 控制温度为 50 °C, 烘干. 最后, 将样品放入干燥器中备用.

苯甲酸锂样品采用 XD-3 型 X 射线粉末衍射仪测定化合物的物相组成^[2,3], 粉末衍射的步宽 0.01°, 管电压 36 kV, 管电流 20 mA, Cu K α_1 射线(波长 0.154056 nm), 石墨单色器, 扫描速率 4°/min.

1.3 样品低温热容的测定

样品低温热容的测定是在精密自动绝热热量计中进行^[2,3]. 所用苯甲酸锂的质量为 2.80554 g, 相当于 0.022 mol(苯甲酸锂的分子量为 128.053). 热容测量以间歇式加热和交替式测温的方式程序进行, 测量温度范围为 80 ~ 400 K, 以液氮作为冷冻剂. 样品池的加热速率控制为 0.2 ~ 0.4 K/min, 升温间隔控制在 1 ~ 4 K 之间. 在热容测量过程中, 内屏与样品池之间的温差可以自动控制在 0.001 K 以内, 样品池在平衡期的温度变化率可以控制在 10⁻³ ~ 10⁻⁴ K/min. 在量热实验中包括电能和温度在内的所有测试数据均由计算机自动采集和适时处理. 为了证实绝热热量计测量结果的准确性, 预先测量了量热参考标准物质 α -Al₂O₃ 在 78 ~ 400 K 区间的摩尔热容, 实验数据与美国标准与技术研究院(NIST) 的推荐值之间的相对偏差在 $\pm 0.30\%$ 以内.

1.4 样品标准摩尔生成焓的测定

样品溶解焓测量在 SRC-100 型溶解反应热量计上进行^[3]. 此仪器控温和测温均由惠斯顿电桥自动完成, 用热敏电阻做温度传感器, 测温热敏电阻构成惠斯顿电桥 4 个臂中的一个, 在 295 ~ 310 K 范围内该仪器的测温热敏电阻的电势变化值和温度变化值呈线性关系, 因而可以利用热敏电阻的电势变化来表示温度变化. 溶解实验和电标定实验产生的温差, 由装配有精密热敏电阻的直流惠斯顿电桥和与之配用的自动数据采集和处理系统测定, 热量计的能当量利用每次溶解实验结束后的溶液, 通过电标定法得到. 溶解实验和电标定实验的温差皆通过等面积法校正得到. 此热量计恒温水浴控温精度为 ± 0.001 K, 而测温精度为 ± 0.0001 K, 实验温度一般控制为 298.15 K. 用原美国标准局提供的量热标准物质 THAM(NBS-74 2a) 在 0.1 mol/L HCl 溶液中的反应焓和 KCl 在二次蒸馏水中溶解焓的测量来验证仪器的准确度, 测量结果表明, 实验数据与文献标准参考数据^[4] 间的相对偏差为 $\pm 0.30\%$.

2 结果与讨论

2.1 样品结构表征

苯甲酸锂的 X 射线衍射谱见图 1. 由图 1 可看出, 在 $2\theta = 10^\circ \sim 15^\circ$ 之间, 苯甲酸和一水氢氧化锂没有衍射峰, 而苯甲酸锂在此区间有一个较小的衍射峰, 同时, 在 $2\theta = 15^\circ \sim 20^\circ$ 范围内, 苯甲酸有 2 个明显的吸收峰, 苯甲酸锂只有一个吸收峰, 且位置也不相同. 在 $2\theta = 35 \sim 40^\circ$ 范围内, 氢氧化锂有一个明显的衍射峰, 而生成物苯甲酸锂在此区间无明显衍射峰, 这说明苯甲酸和氢氧化锂作用生成了新物质.

用 Nicolet 5700 型 FTIR 光谱仪对苯甲酸和苯甲酸锂的主要官能团红外特征吸收进行归属和对比, 其结果见表 1. 从表 1 可以看出, 苯甲酸锂上的 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 发生了明显的红移, 且其 $\nu_{\text{O}-\text{H}}$ 也完全消失了, 表明苯甲酸中的 H⁺ 已经被 Li⁺ 取代. $\nu_{\text{C}-\text{C}}$ 由苯甲酸中一个峰变成了苯甲酸锂中的两个峰, $\nu_{\text{C}-\text{H}}$

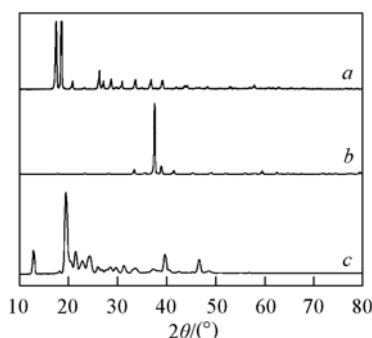


Fig. 1 XRD patterns of benzoic acid, lithium hydroxide monohydrate and lithium benzoate

a. C₆H₅COOH(s); b. LiOH · H₂O(s); c. C₆H₅COOLi(s).

Table 1 Data of IR spectrum of main groups of benzoic acid and lithium benzoate (cm⁻¹)

Compound	$\nu_{\text{C}=\text{O}}/\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{O}-\text{H}}(-\text{COOH})/\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{C}=\text{C}}/\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{C}-\text{H}}/\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{C}-\text{C}}/\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{C}-\text{O}}/\text{cm}^{-1}$
C ₇ H ₆ O ₂	1750	3600	1575	3100, 2925	1350	1200
C ₇ H ₅ O ₂ Li	1690	—	1612, 1562	3120, 3068, 2924	1355	1043

也由苯甲酸中的 2 个峰变成了苯甲酸锂中的 3 个峰, $\nu_{\text{C-O}}$ 由苯甲酸中的 1200 cm^{-1} 红移至苯甲酸锂的 1043 cm^{-1} , 说明 O—Li 键的形成使苯甲酸锂中形成了更大的 π 键, 使得所有化学键所处的环境都发生了变化. 苯甲酸锂没有水 (ν_{OH}) 的吸收峰, 说明苯甲酸锂不含结晶水.

用化学分析和元素分析对样品中的 C, H, O 和 Li 的含量进行分析, 验证了样品的分子式为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOLi}$. 通过 C, H, O 和 Li 实验测定含量和理论含量的比值, 确定新合成样品的纯度在 99.0% 以上, 符合精密量热实验对样品纯度的要求.

2.2 热容与热力学函数

苯甲酸锂的 $C_{p,m}-T$ 实验摩尔热容如图 2 所示. 由图 2 可看出, 在 80 ~ 400 K 区间内, 苯甲酸锂的

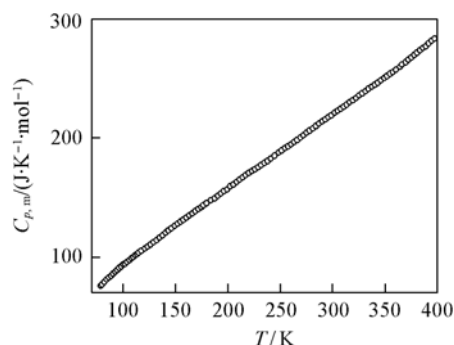


Fig. 2 Curve of experimental molar heat capacities of lithium benzoate

摩尔热容随温度的升高而升高, 整个热容曲线是平滑增加的, 这说明该样品在此温度区间是稳定的. 利用最小二乘法将此温度区间摩尔热容的实验值对折合温度进行多项式拟合, 得到摩尔热容 [$C_{p,m}$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)] 对折合温度的关系式为

$$C_{p,m} = 181.024 + 97.286X + 0.432X^2 + 5.503X^3 - 1.704X^4 \quad (1)$$

式中, X 为折合温度^[5], $X = (T - 240)/160$. 此拟合曲线的幂指数为 4 时, 相关系数 $R^2 = 0.9996$, 热容实验值与舒平值之间的相对偏差在 $\pm 0.3\%$ 之内.

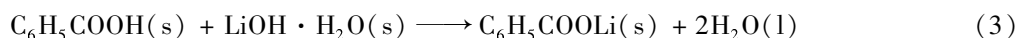
通过热容随温度变化的多项式方程可计算出 80 ~ 400 K 区间内每个温度点的舒平热容值. 再通过热力学函数关系式:

$$\begin{aligned} H_T - H_{298.15 \text{ K}} &= \int_{298.15 \text{ K}}^T C_{p,m} dT \\ S_T - S_{298.15 \text{ K}} &= \int_{298.15 \text{ K}}^T C_{p,m} \cdot T^{-1} dT \\ G_T - G_{298.15 \text{ K}} &= \int_{298.15 \text{ K}}^T C_{p,m} dT - T \int_{298.15 \text{ K}}^T C_{p,m} \cdot T^{-1} dT \end{aligned} \quad (2)$$

可得到给定温度下苯甲酸锂的热力学函数值, 式中, $H_{298.15 \text{ K}}$, $S_{298.15 \text{ K}}$, $G_{298.15 \text{ K}}$ 和 H_T , S_T , G_T , $C_{p,m}$ 分别表示在温度为 298.15 K 和 T 时苯甲酸锂的焓、熵、吉布斯自由能和热容.

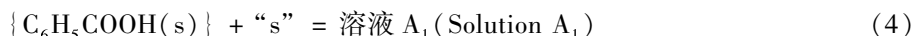
2.3 化合物的溶解焓和合成反应的反应焓

在 298.15 K 和常压时, 标准摩尔生成焓按下式设计 Hess 热化学循环:



以 0.001 mol 苯甲酸锂为基准, 按苯甲酸与氢氧化锂摩尔比为 1:1 分别称取一定量的反应物与产物, 选择 100 mL 浓度为 0.1 mol/L 的 HCl 溶液作为量热溶剂, 分别测定其溶解焓.

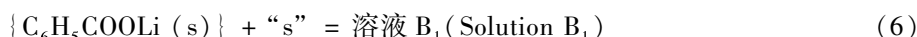
先将苯甲酸和氢氧化锂在 50 °C 下于真空干燥箱中烘干, 准确称量 0.122 g 苯甲酸将其溶解在量热溶剂中, 测量其溶解焓 ($\Delta_s H_{m,1}^\ominus$), 平行 5 次实验的结果列在表 2 中. 若“s”表示 100 mL 浓度为 0.1 mol/L 的 HCl 溶液, 则此溶解过程可表示为



准确称量 0.041 g 氢氧化锂, 在 298.15 K 时将其溶解在溶液 A₁ 中, 测量其溶解焓, 5 次平行测量的溶解焓 ($\Delta_s H_{m,2}^\ominus$) 列在表 2 中. 此溶解过程可表示为



同理, 准确称量 0.128 g 苯甲酸锂, 将其溶解在 100 mL 0.1 mol/L HCl 溶液中, 测其溶解焓 ($\Delta_s H_{m,3}^\ominus$), 平行 5 次实验的结果列在表 3 中. 此溶解过程可表示为



作为反应产物之一的 $2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 在溶液 B₁ 中稀释焓的测定可表示为



按照水在这个反应中的计量系数, 与其它反应物等当量的水的质量很小, 这个过程的稀释焓 $\Delta_s H_{m,4}^\ominus$ 很小, 在实验测定误差范围内不能检测到, 所以可以忽略不计。

Table 2 Dissolution enthalpies of reactants and products in the selected solvents^a

System	Solvent	No.	<i>m</i> /g	$\Delta E_s/\Delta E_e$	<i>t_e</i> /s	<i>Q_s</i> /J	$\Delta_s H_{m,x}^\ominus/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})^a$
Benzoic acid	0.1 mol/L HCl	1	0.12253	-1.1359	53.718	29.609	29.510
		2	0.12205	-1.0639	57.969	29.926	29.944
		3	0.12244	-1.0352	58.953	29.614	29.536
		4	0.12209	-1.0885	56.578	29.884	29.892
		5	0.12259	-1.0427	57.468	29.165	29.166
		($\bar{x} \pm \sigma_a$)					29.61 ± 0.14 ^b
Lithium hydroxide monohydrate	Solution A ₁	1	0.04190	1.4495	69.437	-48.840	-48.929
		2	0.04187	1.1849	84.343	-48.493	-48.609
		3	0.04192	1.1126	89.812	-48.485	-48.543
		4	0.04191	1.1263	88.875	-48.573	-48.642
		5	0.04191	1.1411	88.218	-48.847	-48.917
		($\bar{x} \pm \sigma_a$)					-48.73 ± 0.08 ^b
Lithium benzoinate	0.1 mol/L HCl	1	0.12810	0.3304	57.156	-9.162	-9.159
		2	0.12816	0.5321	36.906	-9.529	-9.521
		3	0.18170	0.5557	35.891	-9.678	-9.669
		4	0.12819	0.5756	35.438	-9.898	-9.887
		5	0.12819	0.4966	35.782	-8.623	-8.614
		($\bar{x} \pm \sigma_a$)					-9.37 ± 0.22 ^b

a. *m*: Mass of sample; *t_e*: heating period of electrical calibration; ΔE_s : voltage change during the sample dissolution; ΔE_e : voltage change during the electrical calibration; $Q_s = -(\Delta E_s/\Delta E_e) I^2 R t$; heat effect during the sample dissolution; $\Delta_s H_{m,1}^\ominus = Q_s/n = -(\Delta E_s/\Delta E_e) \cdot I^2 R t_e (M/m)^{[5]}$, where *R* is the electro-resistance ($R = 1213.09 \Omega$ at $T = 298.15 \text{ K}$), *I* is the current ($I = 20.015 \text{ mA}$), and *M* is the molar mass of the sample. *b.* $\sigma_a = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / (n-1)}$; \bar{x} : the average value of $\Delta_s H_{m,x}^\ominus$ ($x = 1, 2, 3$ from up to down).

由 Hess 定理可知, 只有当溶液 A₁' 和溶液 B₁' 在组成、结构和物理化学性质等方面都相同, 即它们处于相同的热力学状态时, 则所设计的热化学循环才是合理的. 因此, 分别测量了溶液 A₁' 和溶液 B₁' 的紫外-可见光谱和折射率, 从测量结果可看出, 两种溶液的紫外-可见光谱和折射率几乎完全相同, 这说明由反应物溶解所得到的溶液 A₁' 与产物溶解得到的溶液 B₁' 具有完全相同的热力学状态, 所设计的热化学循环可以用来计算此合成反应的反应焓. 反应式的焓变为

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= \sum \Delta_s H_m^\ominus (\text{反应物}) - \sum \Delta_s H_m^\ominus (\text{生成物}) = \\ &\Delta_s H_{m,1}^\ominus + \Delta_s H_{m,2}^\ominus - (\Delta_s H_{m,3}^\ominus + \Delta_s H_{m,4}^\ominus) = - (9.75 \pm 0.27) \text{ kJ/mol} \end{aligned} \quad (8)$$

2.4 苯甲酸锂的标准摩尔生成焓

已知 $\Delta_f H_m^\ominus (\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}, \text{s}) = - (384.8 \pm 0.50) \text{ kJ/mol}^{[6]}$, $\Delta_f H_m^\ominus (\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{s}) = -484.93 \text{ kJ/mol}^{[7]}$, $\Delta_f H_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = - (285.83 \pm 0.04) \text{ kJ/mol}^{[8]}$, 误差传递公式 $S = \sqrt{S_a^2 + S_b^2 + S_c^2 + S_d^2}$, 所以, 苯甲酸锂的标准摩尔生成焓为

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\ominus (\text{C}_6\text{H}_5\text{COOLi}, \text{s}) &= \Delta_f H_m^\ominus + \Delta_f H_m^\ominus (\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}, \text{s}) + \\ &\Delta_f H_m^\ominus (\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{s}) - 2\Delta_f H_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = - (307.82 \pm 0.57) \text{ kJ/mol} \end{aligned} \quad (9)$$

综上所述, 苯甲酸与氢氧化锂水热反应生成苯甲酸锂的反应焓变为 $\Delta_r H_m^\ominus = - (9.75 \pm 0.27) \text{ kJ/mol}$, 它是放热反应, 依据热力学原理, 此合成反应是焓驱动过程. 从反应前后混乱度增加可见, 反应熵变应该大于零, 因此此合成反应又是熵驱动过程. 另外, 苯甲酸锂的标准摩尔生成焓是个绝对值较大的负值, 这说明它与构成它的稳定单质相比, 能量更低, 结构更稳定.

参 考 文 献

- [1] LIAO Zi-Ji (廖自基). The Environment Chemical of Trace Element and Biological Effect (微量元素的环境化学及生物效应) [M], Beijing: China Environmental Science Press, 1992: 500—503

- [2] TAN Zhi-Cheng(谭志诚), LIU Bei-Ping(刘北平), YAN Jun-Biao(颜君彪), *et al.*. J. Computer Appl. Chem. (计算机与应用化学) [J], 2003, **20**(3): 264—268
- [3] Yu H. G., Liu Y., Tan Z. C., *et al.*. Thermochimica Acta[J], 2003, **401**(2): 217—224
- [4] YANG Wei-Wei(杨伟伟), KONG Yu-Xia(孔玉霞), DI You-Ying(邸友莹), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2008, **29**(4): 802—804
- [5] SUN Xiao-Hong(孙晓红), LIU Yuan-Fa(刘源发), TAN Zhi-Cheng(谭志诚), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2006, **27**(6): 1109—1112
- [6] Corral L. B.. Rev. R. Acad. Cienc. [J], 1960, **54**: 365—403
- [7] Chase M. W.. Jr. NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th Ed. [M], New York: the American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Institute of Standards the Technology, 1998: 1278
- [8] Cox J. D., Wagman D. D., Medvedev V. A.. CODATA Key Values for Thermodynamics [M], New York: Hemisphere Publishing Corp., 1984: 1

Synthesis, Structure Characterization and Thermochemistry of Anhydrous Lithium Benzoate

HE Dong-Hua¹, DI You-Ying^{1*}, YANG Wei-Wei¹, KONG Yu-Xia¹,
DAN Wen-Yan¹, TAN Zhi-Cheng²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China;

2. Thermochemistry Laboratory, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract Benzoic acid and lithium hydroxide with the analytical grade were chosen as the reactants, and the lithium benzoate was synthesized by means of hydrothermal synthesis. XRD, FTIR and elementary and chemical analyses were applied to characterize its composition and structure. Low-temperature heat capacities of the compound were measured *via* a precision automated adiabatic calorimeter over the temperature range from 80—400 K. A polynomial equation of the heat capacities as a function of the temperature was fitted by the least square method. A reasonable thermochemical cycle was designed on the basis of the preparation reaction of the substance, 0.1 mol/L of HCl solution was chosen as the calorimetric solvent, and the standard molar enthalpies of dissolution for the reactants and products of the hydrothermal reaction in the selected solvents were measured by an isoperibol solution-reaction calorimeter, respectively. The enthalpy change of the preparation reaction was determined as $\Delta_r H_m^\ominus = -(9.75 \pm 0.27)$ kJ/mol from the standard molar enthalpies of dissolution. Eventually, the standard molar enthalpy of formation of anhydrous lithium benzoate was derived to be $\Delta_f H_m^\ominus = -(307.82 \pm 0.57)$ kJ/mol by Hess's law.

Keywords Lithium benzoate; Adiabatic calorimetry; Low-temperature heat capacity; Solution-reaction calorimeter; Standard molar enthalpy of formation

(Ed.: S, I)