

Py₂MCl₂ 络合物的生成热及其稳定性

刘 金 香* 高 秀 英 尹 安 学

(中国科学院大连化学物理研究所)

通常, 固态络合物的稳定性可由其原始盐与气态加合物形成络合物时的生成热来表征, 为了评价 MCl₂·2Py (M=Cu, Ni, Co, Mn, Hg, Zn, Fe, Cd) 络合物系列的稳定性, 一方面用定量 DTA 对该络合物系列的生成热进行了测定, 一方面用杨频等人对由原始盐与气态加合物形成络合物时的生成热所建立的公式进行了计算, 取得了与实测值相近的结果, 并依此数据估计了 Py₂MCl₂ 络合物的稳定性。

MX_n·mR 型络合物稳定性的真正量度是原始盐 MX_n 与气态加合物形成络盐过程中的自由能变化, 而 $\Delta Z = \Delta H - T\Delta S$, 由于 ΔS 一般都很小, 所以在一定程度上它们的稳定性可由其生成热(络合物的结合热)来表征。

对我们所要测定的 Py₂MCl₂ (M=Cu, Ni, Co, Mn, Hg, Zn, Fe, Cd) 络合物系列来讲, 生成热系指两个吡啶配位体与中心金属离子成键热之和。一般成键热越大, 络合物越稳定, 所以常把络合物的生成热作为估计其稳定性的依据。此外, 在阐述络合物和络合物结构方面, 在解决有关新络合物合成和它们在分析化学上以及生产实践上的应用方面, 络合物的生成热也是重要的不可缺少的数据。

现有的络合物生成热数据多半由量热法获得。近年随着热分析仪器的的发展, 也有不少数据是由定量热分析方法得到的。对 Py₂MCl₂ 络合物的定性、定量研究已有一些报道^[1~4]。为配合吡啶金属络合物新反应的研究, 我们对 Py₂MCl₂ 络合物系列进行了热分析, 并与 TG 技术联用确定了除 M=Zn, Hg 外的其它六种络合物的解离机理。为获得其生成热数据, 一方面用 DTA 法进行了定量测定^[5], 一方面用杨频等人对 MX_n·mR 型固态络合物生成热所建立的计算公式进行了计算^[6], 并由所得数据估计了该络合物系列的稳定性。

Py₂MCl₂ 络合物的热分析

实验是在日本岛津 DT-20B 微型示差热分析仪上进行的。DTA 的实验条件为: 灵敏度: $\pm 100 \mu V$; 升温速度: $10^\circ C/min$; 纸速: $5 mm/min$; 气氛: N₂。TG 的实验条件为: 量程: 20 mg; 升温速度: $10^\circ C/min$; 纸速: $5 mm/min$; 气氛: N₂。

八种 Py₂MCl₂ 络合物的 DTA 和 TG 曲线示于图 1~8。图 3 中 Py₂CoCl₂ 的 DTA 曲线上出现的第一个峰与其 TG 曲线上相对应的阶梯为物理吸附水的脱除。

1981 年 9 月 28 日收到。

* 通讯联系人。

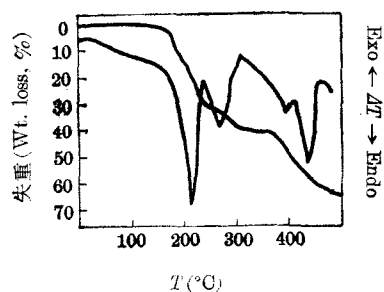


图 1 Py_2CuCl_2 DTA-TG 曲线
(TG and DTA curve of Py_2CuCl_2 in N_2)

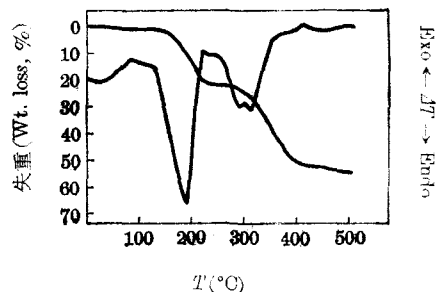


图 2 Py_2NiCl_2 DTA-TG 曲线
(TG and DTA curve of Py_2NiCl_2 in N_2)

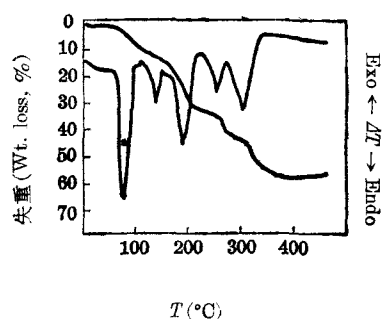


图 3 Py_2CoCl_2 DTA-TG 曲线
(TG and DTA curve of Py_2CoCl_2 in N_2)

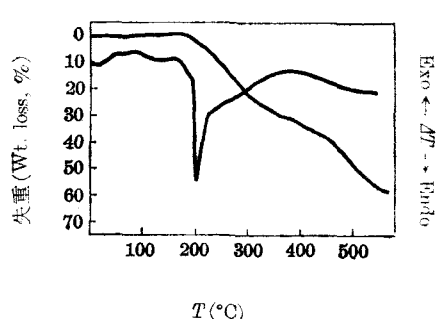


图 4 Py_2ZnCl_2 DTA-TG 曲线
(TG and DTA curve of Py_2ZnCl_2 in N_2)

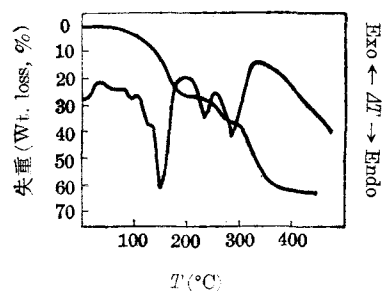


图 5 Py_2FeCl_2 DTA-TG 曲线
(TG and DTA curve of Py_2FeCl_2 in N_2)

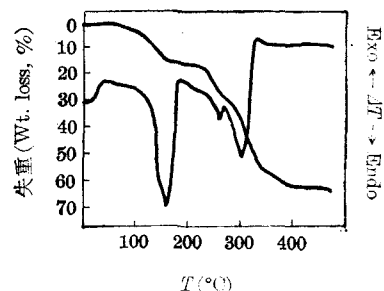


图 6 Py_2HgCl_2 DTA-TG 曲线
(TG and DTA curve of Py_2HgCl_2 in N_2)

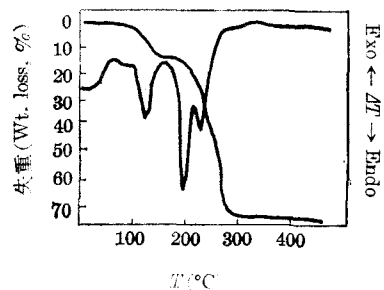


图 7 Py_2MnCl_2 DTA-TG 曲线
(TG and DTA curve of Py_2MnCl_2 in N_2)

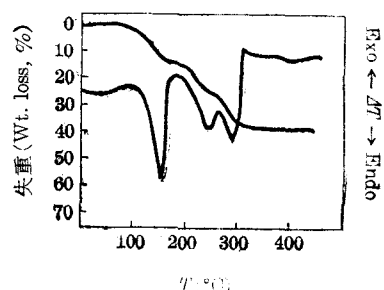
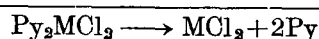
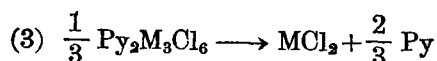
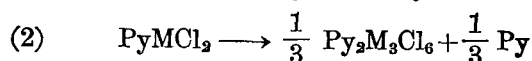
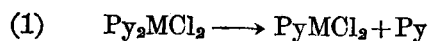


图 8 Py_2CdCl_2 DTA-TG 曲线
(TG and DTA curve of Py_2CdCl_2 in N_2)

DTA 曲线上每一个峰都与其 TG 曲线上失重阶梯相对应。若以 TG 曲线上失重阶段来划分温度区间, 则从 DTA 曲线可以看出, 除 Py₂ZnCl₂ 和 Py₂HgCl₂ 外皆呈现三组吸热峰。根据 Wendlandt 等人对某些吡啶卤化物络合物热解机理研究^[1], 这三组峰均为脱吡啶峰且与下面分解步骤相对应:



为了确证上述六种络合物的分解符合这个分解机理, 我们根据 TG 曲线上的失重量

表 1 Py₂MCl₂ 的分解

(Decomposition data of Py₂MCl₂ in N₂)

络合物 (Complex)	起始分解温度 (Initial decomposition temp.) (°C)	分解步骤 (Decomposition step) No.	分解量 (Wt. loss) (%)	
			计 算 值 (Calcd.)	实 测 值 (Obsd.)
Py ₂ CuCl ₂	147	1	5.63	5.4
	240	2	1.88	1.92
	272	3	3.76	4.05
			11.27	11.37
Py ₂ NiCl ₂	140	1	5.63	5.4
	240	2	1.88	1.8
	305	3	3.76	3.8
			11.27	11.0
Py ₂ CoCl ₂	90	1	5.97	5.66
	213	2	1.99	2.04
	273	3	3.98	3.98
			11.94	11.68
Py ₂ ZnCl ₂	不清 (Unclear)			
Py ₂ FeCl ₂	110	1	5.97	5.2
	175	2	1.99	1.86
	260	3	3.98	4.45
			11.94	11.51
Py ₂ HgCl ₂	不清 (Unclear)			
Py ₂ MnCl ₂	100	1	5.78	5.20
	170	2	1.93	1.66
	258	3	3.85	4.05
			11.56	10.91
Py ₂ CdCl ₂	98	1	4.41	3.6
	180	2	1.47	1.6
	235	3	2.95	3.0
			8.83	8.2

得出每一温度分解区间的分解量, 同时按上述分解步骤计算了理论分解量, 其结果列于表 1.

可以看出, 除 Py_2ZnCl_2 , Py_2HgCl_2 外的其它六种络合物的分解失重与其计算值基本符合, 证明这六种络合物是按上述三步解离机理进行分解的. 其中 Py_2CuCl_2 第三步分解失重实测值较计算值大, 可能是因为 TG 曲线不规则, 从曲线取值不准确造成的. Py_2FeCl_2 的第三步分解失重实测值大于计算值则可能是因为最终分解得到的卤化物于 304°C 开始蒸发所致.

鉴于六种络合物 DTA 曲线上呈现的峰也与上述三步分解相对应, 因此可用面积法定量求得热效应.

Py_2MCl_2 络合物生成热的测定与计算

(一) Py_2MCl_2 络合物生成热的测定

该络合物系列的生成热测定是采用 DTA 法由峰面积定量求得热效应, 尽管这种方法的精度不及量热法, 但对某些络合物系列在峰形较规则的情况下还是可以得到较好的结果. DTA 法定量是基于 DTA 曲线上的峰面积与其热效应成正比关系:

$$\Delta H = K \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt \quad (1)$$

其中 K 为比例系数, 即相当于每单位峰面积的热量. 它与仪器结构及其它多种因素有关, 计算比较复杂也不易准确, 通常是用实验的方法即利用已知热效应的标准物质来确定. 由于这一值随温度而异, 所以需要求得各温度下的 K 值.

K 值测定的实验条件同上. 以苯甲酸, In, Sn, Pb 和 Zn 为标准物质, 以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为

表 2 标准物质的熔点与熔化热^[7]

(M. P. and heats of melting of standard materials)

标准物质 (Standard material)	m. p. ($^\circ\text{C}$)	熔化热 (Heat of melting) (J/g)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$	121.8	141.84
In	156.9	28.41
Sn	231.9	60.25
Pb	327.4	23.01
Zn	419.5	102.09

表 3 比例系数 (K) 的测量结果

[Calibration constant (K) of the apparatus]

标准物质 (Standard material)	样 重 (Sample wt.) (mg)	峰 重 (Peak wt.) (mg)	峰 面 积 (Peak area) (cm^2)	热 量 (Heat quantity) (J)	K (J/ cm^2)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$	6.62	32.29	6.04	0.937	0.155
In	39.67	37.85	7.09	1.125	0.159
Sn	20.48	33.20	6.22	1.234	0.198
Pb	30.90	17.57	3.29	0.711	0.216
Zn	3.95	8.78	1.64	0.403	0.245

参考物质, 由其熔化热效应(熔点和熔化热列于表 2)测得比例系数值列于表 3. 120°C~420°C 温度区间比例系数与温度关系表示于图 9.

从图 9 可以看出比例系数和温度呈很好的线性关系, 若以其中偏差最小的 In 和偏差最大的 Pb 来检验, 则该方法测量的偏差为 3%.

Py₂MCl₂ 络合物生成热测定的实验条件同上.

以 α -Al₂O₃ 为参考物质对上述六种络合物进行 DTA 测量. 比例系数 K 由图 9 确定, 峰面积用重量法测得, 两者之积即为热效应. Py₂MCl₂ 的所有脱吡啶峰热效应的总和即为脱掉两个 Py 所需的能量, 在数值上就等于由原始盐与加合物生成络合物时的生成热值, 六种络合物生成热实测值列于表 4. 可以看出所得结果是一组相近的值, 说明中心金属离子不同对同一配位体成键的影响不是很明显的.

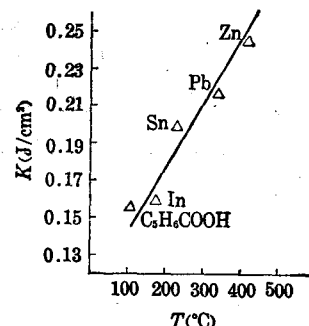


图 9 K 值与 T 的关系
(Relationship between K and temperature)

表 4 Py₂MCl₂ 络合物生成热测定结果

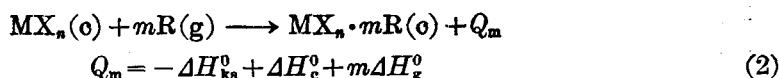
(Determination of heat of formation of Py₂MCl₂)

络 合 物 (Complex)	分 子 量 (M. W.)	样重(Sample wt.) (mg)	热量(Heat quantity) (J)	Q/n (kJ/mol·b)
Py ₂ CuCl ₂	292.7	6.17	2.895	68.66
Py ₂ NiCl ₂	287.8	11.40	5.648	71.29
Py ₂ CoCl ₂	288.1	11.43	5.427	68.38
Py ₂ FeCl ₂	285.0	7.90	3.657	65.95
Py ₂ MnCl ₂	284.0	10.00	4.573	64.94
Py ₂ CdCl ₂	341.5	17.24	6.221	61.61

(二)Py₂MCl₂ 络合物生成热计算

为计算 Py₂MCl₂ 络合物系列的生成热, 我们采用杨频等人对 MX_n·mR 固态络合物生成热所建立的计算公式^[6].

根据络合物生成反应方程式:



式中: ΔH_{kn}^0 ——固态络合物标准生成热; ΔH_{c}^0 ——原始盐标准生成热; ΔH_{g}^0 ——气态加合物标准生成热. 其中 ΔH_{c}^0 , ΔH_{g}^0 可从手册得到, ΔH_{kn}^0 按杨频等人所建立的公式计算

$$-\Delta H_{\text{kn}}^0 = n(y_{\text{f}}^{\text{a}} - y_{\text{f}}^{\text{e}})^2 - m\Delta H_{\text{g}}^0 + \left(m\Delta H_{\text{g}}^0 + m\bar{q} + nm'h \frac{y_{\text{f}}^{\text{e}}}{y_{\text{f}}^{\text{a}}} \right)$$

(原始盐标) (气态加合物) (加合物对络合物)
准生成热 标准生成热 生成热的贡献

式中: y_{f}^{e} , x_{a}^{e} 为 MX_n 盐中正负离子荷移热指数; n 为一个 MX_n 盐分子中 M-X 键数; m 为一个络合物分子中的加合物数; m' 为存在极化能的加合物数 ($m'=1\sim6$); h 为相应于每个 M-X 键的极化能增量, \bar{q} 为加合物单分子结合热相互作用能平均值.

根据(3)式[其中 $n(y_{\text{f}}^{\text{e}} - y_{\text{a}}^{\text{e}})^2$ 即原始盐 MCl₂ 的生成热, $-\Delta H_{\text{c}}^0$ 在计算中皆代入文

献中的实测值^[8]计算固态络合物标准生成热值 $-\Delta H_{\text{ka}}^0$ 和按(2)式计算由原始盐与气态加合物形成络合物时的生成热 Q_m 均列于表 5. 其中 ΔH_{ka}^0 栏中列入了部分较早的文献数据以资比较. 从表 5 可以看出: 第一, 按(3)式所得 $-\Delta H_{\text{ka}}^0$ 计算值与文献值符合得不是很好, 说明对该络合物系列的标准生成热值有用现代方法重新测定的必要. 第二, 按(2)式算得原始盐与气态加合物形成络合物时的生成热除 Py_2CuCl_2 和 Py_2CdCl_2 外是一组相近值.

表 5 Py_2MCl_2 络合物生成热计算结果
(Calculation of heat of formation of Py_2MCl_2)

络 合 物 (Complex)	$-\Delta H_{\text{c}}^0(\text{kJ/mol})$	$\Delta H_{\text{ka}}^0(\text{kJ/mol})$		$Q_m(\text{kJ/mol})$	$Q_m/n(\text{kJ/mol}\cdot\text{b})$
	文献值 ^[7] (Reported)	计 算 值 (Calcd.)	文献值 ^[8] (Reported)	计 算 值 (Calcd.)	计 算 值 (Calcd.)
Py_2CuCl_2	223.42	284.09	210.45	202.50	101.25
Py_2NiCl_2	305.30	227.48		133.88	66.94
Py_2CoCl_2	321.74	243.92	291.62	133.88	66.94
Py_2FeCl_2	342.66	267.35	319.65	136.39	68.20
Py_2MnCl_2	466.93	289.11		133.88	66.94
Py_2CdCl_2	389.11	340.99	348.52	163.59	81.58

(三) 实测值与计算值的比较

六种 Py_2MCl_2 络合物生成热的实测值与计算值比较于表 6, 为了便于分析还列入了相应的二价金属离子半径和离子势 (Z/r).

表 6 Py_2MCl_2 络合物生成热测量与计算结果
(Heat of formation of Py_2MCl_2 found and calculated)

	m	m'	$r(\text{\AA})$	Z/r	$Q_m/n(\text{kJ/mol}\cdot\text{b})$	
					计 算 值 (Calcd.)	实 测 值 (Observed)
Py_2CuCl_2	2	$\begin{cases} 2 \\ \text{若为 } 0 \end{cases}$	0.82	2.43	$\begin{cases} 101.25 \\ 72.80 \end{cases}$	68.70
Py_2NiCl_2	2	0	0.78	2.56	66.94	71.25
Py_2CoCl_2	2	0	0.82	2.43	66.94	68.36
Py_2FeCl_2	2	0	0.83	2.41	68.20	65.98
Py_2MnCl_2	2	0	0.91	2.19	66.94	64.93
Py_2CdCl_2	2	$\begin{cases} 1 \\ \text{若为 } 0 \end{cases}$	1.03	1.94	$\begin{cases} 81.58 \\ 66.94 \end{cases}$	61.59

从静电观点来看, 中心金属离子的电场对络合物的稳定性有一定影响, 由于中心离子电荷和它的半径大小对静电场具有相反的作用和影响, 所以可利用它们的商 Z/r (称为离子势) 对其中心离子配位能力进行衡量, 离子势越大, 配位能力越强, 形成的配位化合物越稳定, 从该络合物系列的生成热实测值来看, 虽然差别不大, 但可以看出基本上符合这一规律.

从计算值来看, 其中四个络合物的计算值与实测值符合得很好, 而 Py_2CuCl_2 和

Py₂CdCl₂ 两个络合物分子中的中心离子与配位体之间被认为存在极化作用 (Py₂CuCl₂, $m'=2$; Py₂CdCl₂, $m'=1$), 这样计算得到的生成热值就比实测值大得多. 但若假定这两种络合物 $m'=0$ 时, 则所得计算值却与实测值相接近. 因此, 按实测值来推断, 在 Py₂CuCl₂ 和 Py₂CdCl₂ 分子中中心离子与配位体之间并不存在极化作用, 这个问题尚待于进一步研究.

对 Py₂MCl₂ 络合物系列稳定次序的估计

Py₂MCl₂ 络合物系列生成热测量和计算结果表明, 虽然该系列中心金属离子不同, 但由于二价金属离子具有相近的半径和离子势, 因而对同一配位体具有相近的配位能力, 所以表现在生成热上也是一组相近的值, 显然对该络合物系列依其生成热来估计其稳定次序是不很明显的, 但这种方法用来估计同一中心金属离子不同配位体系列或对不同金属离子不同配位体系列稳定次序时, 将会优于前者.

参 考 文 献

- [1] W. W. Wendlandt, S. Iftikhar Ali, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **337**, 6(1965).
- [2] И. И. Черняев, Н. Н. Желиговская, Т. М. Кантер, А. А. Беззубенко, *ЖХХ* **7**, 472 (1962).
- [3] G. Beech, C. T. Mortimer, E. G. Tyler, *J. Chem. Soc. A* 925(1967).
- [4] C. T. Mortimer, J. L. McNaughton, *Thermochim. Acta* **10**, 207(1974).
- [5] 刘金香, *石油化工* **9**, 730(1980).
- [6] 杨频, 高孝恢, *化学通报* **6**, 331(1978).
- [7] 神戸博太郎编, “热分析”, 东京, 讲谈社, 1977.
- [8] У. Д. Верятин, В. П. Маширев, Н. Г. Рябцев, В. И. Тарасов, В. Д. Рогоскин, И. В. Коробов, “Термодинамические свойства неорганических веществ”, Москва, Атомиздат, 1965.
- [9] К. В. Яцмирский, “Термохимия Комплексных Соединений”, Москва, Изд. АН СССР, 1951.

HEATS OF FORMATION AND STABILITIES OF COMPLEXES Py₂MCl₂

LIU JIN-XIANG* GAO XIU-YING YIN AN-XUE

(Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The stability of solid complexes can usually be characterized by the heat of formation of complexes from salts MX_n and the ligand R in gaseous state. In order to evaluate the stability of a series of complexes Py₂MCl₂ (M=Cu, Ni, Co, Mn, Hg, Zn, Fe and Cd), the heats of formation of these complexes were measured by quantitative DTA experimentally and compared with that calculated by Yang Pin's method. Both results agree well. On the basis of these results stabilities of complexes Py₂MCl₂ were estimated.