

三元配合物 $\text{Tb}(\text{Et}_2\text{dtc})_3(\text{phen})$ 的热化学性质*

焦宝娟 朱丽 杨旭武 陈三平 高胜利 史启祯

(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 以铜试剂($\text{NaEt}_2\text{dtc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)和邻菲咯啉($o\text{-phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$)与水合氯化铽($\text{TbCl}_3 \cdot 3.75\text{H}_2\text{O}$)在无水乙醇中制得了三元固态配合物. 化学分析和元素分析确定其组成为 $\text{Tb}(\text{Et}_2\text{dtc})_3(\text{phen})$. IR 光谱研究表明配合物中 Tb^{3+} 与 NaEt_2dtc 中的硫原子双齿配位, 同时与 phen 的氮原子双齿配位. 用 Calvet 微热量计测定了 298.15 K 下液相生成反应的焓变 $\Delta_r H_m^\ominus(1)$, 为 $(-21.819 \pm 0.055) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 通过热化学循环计算了固相生成反应焓变 $\Delta_r H_m^\ominus(s)$, 为 $(128.476 \pm 0.675) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 改变反应温度, 研究了液相生成反应的热力学. 用精密转动弹热量计测得配合物的恒容燃烧能 $\Delta_c U$ 为 $(-17646.95 \pm 8.64) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 经计算其标准燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$ 和标准生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 分别为 $(-17666.16 \pm 8.64) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $(-1084.04 \pm 9.49) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

关键词: $\text{Tb}(\text{Et}_2\text{dtc})_3(\text{phen})$, 微量热法, 热力学, 恒容燃烧能, 标准摩尔生成焓

中图分类号: O642.3

镧系元素硫化物被广泛地应用于陶瓷和薄膜材料^[1]. 这类含有稀土-硫键的配合物可以作为制备镧系硫化物的前驱体^[2-3], 例如, 二烷基二硫代羧酸 $[(\text{alkyl})_2\text{dtc}]$ 和 1, 10-邻菲咯啉 ($o\text{-phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 混合配体的镧系配合物已被用作制备镧系元素硫化物薄膜的挥发性前驱体; 文献[4]报道了这类配合物在润滑脂中的摩擦特性; NaEt_2dtc 和 $o\text{-phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与稀土配合物的合成及性质文献也有报道^[5], Su 等^[6]还进行了 $\text{Eu}(\text{Et}_2\text{dtc})_3(\text{phen})$ 晶体结构和光谱性质的研究. 但有关该类配合物的热化学行为尚未见文献报道.

量热法最大的优点是可以从实验中直接获得体系的能量数据, 根据这些数据可以计算出所需要的各种热力学参数(例如 n 、 k 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 和 E 等), 这将会为认识反应体系的本质提供更好的解释.

本文以无水乙醇为溶剂, 合成了 $\text{TbCl}_3 \cdot 3.75\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{NaEt}_2\text{dtc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $o\text{-phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混配的固态配合物 $\text{Tb}(\text{Et}_2\text{dtc})_3(\text{phen})$, 用化学分析和元素分析、IR 对其组成和成键进行了表征; 用微热量计测定了 298.15 K 下液相生成反应的焓变 $\Delta_r H_m^\ominus(1)$, 计算了固相生成反应焓变 $\Delta_r H_m^\ominus(s)$, 并研究了它的液相生成反应的热力学; 用精密转动弹热

量计测定了其恒容燃烧能, 计算了其标准摩尔燃烧焓和标准摩尔生成焓. 研究结果将为扩大这类化合物的深入研究和应用提供热力学依据.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

水合氯化铽按文献[7]制备, $\text{NaEt}_2\text{dtc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, A. R. (军事医学科学院药材供应站); $o\text{-phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$, A. R. (上海三浦化工有限公司); 无水乙醇和三氯甲烷均为 A. R. (西安化学试剂厂), 使用前经除水处理. 德国 BEQ VZNDX-550 傅立叶红外分光光度计(KBr 压片); RD496-III 型微热量计^[8]; RBC-II 型精密转动弹热量计^[9]. 美国 Thermo Elemental 公司 IRIS Advantage 全谱直读电感耦合等离子发射光谱仪.

1.2 分析方法

Tb^{3+} 主含量用 EDTA 滴定法测定, 微量 Tb^{3+} 用 ICP-AES 方法测定; C、H、N、S 含量用德国 Vario EL III CHNOS 元素分析仪测定.

1.3 实验方法

化合物的溶解焓及反应焓变用 RD496-III 微热量计测定, 有关仪器的技术参数及量热池的结构构造参见文献[8]. 实验前对热量计分别在 292.15、

2003-12-09 收到初稿, 2004-03-16 收到修改稿. 联系人: 高胜利 (E-mail: gaoshli@nwu.edu.cn; Tel: 029-8302604; Fax: 029-8303798).

*国家自然科学基金(20171036)和陕西省教育厅专项基金(01JK229)资助项目

295.15、298.15 和 301.15 K 下的灵敏度进行了电标定, 焦耳池的电阻在 298.15 K 时为 1 000 Ω , 100 mW 恒功率加热时间为 100 s, 得相应的标定参数为 (63.691 \pm 0.035)、(63.799 \pm 0.042)、(63.901 \pm 0.030) 和 (64.000 \pm 0.026) $\text{mV} \cdot \text{W}^{-1}$. 在 298.15 K 时测定了光谱纯 KCl 在去离子水中的溶解焓为 (17.581 \pm 0.039) $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与文献[10]的值 (17.584 \pm 0.007) $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 一致. 配合物的恒容燃烧能测定的主要实验过程与文献[9]相同. 精密转动弹热量计的能当量标定结果为 (17.584 \pm 0.007) $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$.

终态产物(气体、液体和固体)的分析方法与文献[9]相同. 其分析结果显示燃烧反应是完全的.

1.4 配合物的合成

将 $\text{TbCl}_3 \cdot 3.75\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaEt}_2\text{dtc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 按摩尔比(1:3:1)分别溶于尽量少的无水乙醇中, 铜试剂醇溶液与 1, 10-邻菲咯啉醇溶液先混和, 再在电磁搅拌下缓慢滴加氯化铽的醇溶液于其中, 滴加完后再搅拌 30 min, 固体产物用无水乙醇洗涤数次后, 再经 CHCl_3 处理, 产物置干燥器中用 P_4O_{10} 干燥至恒重备用.

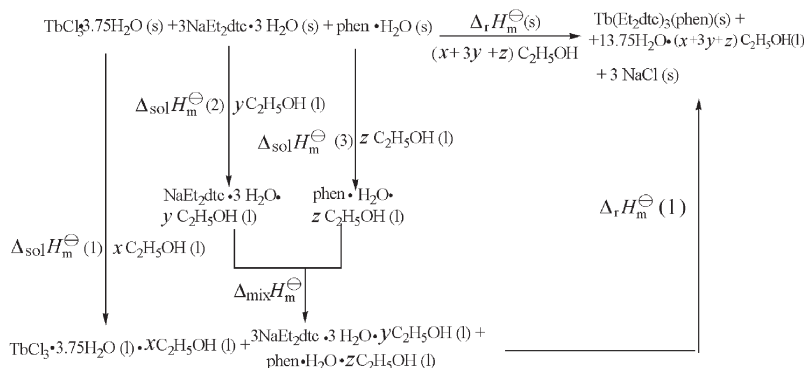
2 结果与讨论

2.1 配合物的组成分析

配合物组成分析结果如下, $w\%$ (Calc.): Tb 20.27, C 41.37, H 4.89, N 8.93, S 24.54; $w\%$ (Exp.): Tb 20.28, C 41.29, H 4.92, N 8.99, S 24.52. 可推测其化学组成确为 $\text{Tb}(\text{Et}_2\text{dtc})_3(\text{phen})$.

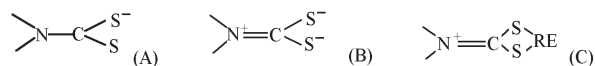
2.2 配合物的 IR 光谱分析

对盐、配体及配合物的 IR 光谱依文献^[11-12]分析



其中 $\Delta_{\text{sol}} H_m^\ominus(1)$, $\Delta_{\text{sol}} H_m^\ominus(2)$ 和 $\Delta_{\text{sol}} H_m^\ominus(3)$ 是 $\text{TbCl}_3 \cdot 3.75\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaEt}_2\text{dtc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $o\text{-phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的标准摩尔溶解焓, 其实验值列于表 1. $\Delta_{\text{mix}} H_m^\ominus$ 是 $\text{NaEt}_2\text{dtc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $o\text{-phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的醇合物按 3:1

可知: 3390、3388 和 3366 cm^{-1} 处的特征吸收峰可归属为 $\text{TbCl}_3 \cdot 3.75\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaEt}_2\text{dtc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $o\text{-phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的水羟基振动, 而配合物在该范围内未见此振动峰, 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 1617、1587、1561 和 1504 cm^{-1} , C-H 面外弯曲振动峰为 854 和 739 cm^{-1} . 配合物中这些峰分别位移至 1624、1589、1572、1516 cm^{-1} 和 852、730 cm^{-1} , 说明 $o\text{-phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 上的 2 个氮原子与 Tb^{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 (1477 cm^{-1}) 在配合物中位移至 1482 ~ 1516 cm^{-1} , 该变化可解释为, NCS_2^- 基团有两种主要的振动形式^[13](A) 和 (B):



当配体以两个硫原子配位形成四元螯合环(C)时, 振动形式(B)对结构的贡献增大, 碳氮键的双键性增强, ν_{CN} 吸收向高波数移动. 配合物中 ν_{CS} 键的波数和配体的 (986 cm^{-1}) 相比位移至 1002 cm^{-1} , 这是因为羧酸类配体若以两个硫原子配位时, 配体中的碳硫键将趋于均等, 导致 ν_{CS} 振动向高波数移动^[12]. ν_{CN} 和 ν_{CS} 波数的变化说明配体铜试剂中的两个硫原子参与配位.

2.3 $\text{Tb}(\text{Et}_2\text{dtc})_3(\text{phen})$ 固相生成反应焓变计算

标题物的生成反应在无水乙醇中进行. 根据 Hess 定律, 固相生成反应焓变 $\Delta_r H_m^\ominus(\text{s})$ 可按如下设计的热化学循环计算得到.

摩尔比的混合焓(包含两者的稀释热), $\Delta_r H_m^\ominus(1)$ 是 $\text{TbCl}_3 \cdot 3.75\text{H}_2\text{O} \cdot \text{x C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 与配体醇合物混合物的反应焓变, 结果见表 2.

收集液相反应的产物, 将该产物离心处理, 固

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

No	m/mg	Q/mJ	$\frac{\Delta_{sol}H_m^\ominus(1)}{kJ \cdot mol^{-1}}$	m/mg	Q/mJ	$\frac{\Delta_{sol}H_m^\ominus(2)}{kJ \cdot mol^{-1}}$	m/mg	Q/mJ	$\frac{\Delta_{sol}H_m^\ominus(3)}{kJ \cdot mol^{-1}}$
1	79.93	-7117.958	-29.641	36.07	7935.321	49.566	31.71	3351.540	20.950
2	79.85	-6868.900	-28.633	36.02	7916.679	49.518	31.77	3393.602	21.173
3	79.88	-7056.672	-29.402	36.09	8010.432	50.007	31.76	3343.271	20.866
4	79.86	-6921.273	-28.845	36.02	7911.509	49.485	31.73	3356.008	20.965
5	79.87	-6898.114	-28.748	36.05	7968.605	49.801	31.68	3315.208	20.746
6	79.85	-6803.592	-28.361	36.04	7972.883	49.842	31.73	3379.615	21.123
Ave.			-28.938 ± 0.217			49.703 ± 0.094			20.970 ± 0.071

表 2 $\Delta_{mix}H_m^\ominus$ 和 $\Delta_rH_m^\ominus(1)$ 的实验数据Table 2 Experimental data of $\Delta_{mix}H_m^\ominus$ and $\Delta_rH_m^\ominus(1)$

No	Q_1/mJ	$\Delta_{mix}H_m^\ominus/kJ \cdot mol^{-1}$	Q_2/mJ	$\Delta_rH_m^\ominus(1)/kJ \cdot mol^{-1}$
1	73.360	9.170	-174.191	-21.774
2	74.266	9.283	-175.043	-21.880
3	72.746	9.093	-173.568	-21.696
4	73.096	9.137	-174.572	-21.822
5	74.097	9.262	-176.214	-22.027
6	71.842	8.980	-173.732	-21.717
Ave.	73.234 ± 0.401	9.154 ± 0.050	-174.553 ± 0.437	-21.819 ± 0.055

体产物处理后目标物经滴定分析和元素分析,即得与 2.1 节相同的结果;将离心之液相产物用 ICP-AES 方法检测,结果液相中 Tb^{3+} 的浓度为 $6 \times 10^{-3} mg \cdot L^{-1}$,即液相中几乎无 Tb^{3+} 剩余,该结果可以说明液相反应是完全进行的;由 ICP-AES 的结果计算可知目标物在该溶剂中的溶解度为 $7.85 \times 10^{-9} mol \cdot L^{-1}$,特别小,可以认为产物的析出是定量的.从上述两方面可以得出:热化学循环中固相反应的产物和液相反应的产物“殊途同归”,热化学循环是成立的.

因此,标题物固相生成反应焓变

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus(s) &= \Delta_{sol} H_m^\ominus(1) + 3 \Delta_{sol} H_m^\ominus(2) + \\ &\quad \Delta_{sol} H_m^\ominus(3) + \Delta_{mix} H_m^\ominus + \Delta_r H_m^\ominus(1) \\ &= [(-28.938 \pm 0.217) + 3(49.703 \pm 0.094) + \\ &\quad (20.970 \pm 0.071) + (9.154 \pm 0.050) + \\ &\quad (-21.819 \pm 0.055)] kJ \cdot mol^{-1} \\ &= (128.476 \pm 0.675) kJ \cdot mol^{-1} \end{aligned}$$

2.4 $Tb(Et_2dtc)_3(phen)$ 液相生成反应热力学参数计算

收集液相反应的沉淀,经处理分析,可确定其为标题配合物而非反应物的简单混合物,说明该反应为一不可逆反应.由实验可知,反应为放热反应.实验数据列于表 3.依文献[14]推导的计算公式处理表 3 数据,即可求出该液相反应的动力学和热力学参数.计算结果见表 4.

2.5 $Tb(Et_2dtc)_3(phen)$ 恒容燃烧能测定和标准

摩尔生成焓计算

2.5.1 $Tb(Et_2dtc)_3(phen)$ 的恒容燃烧能测定

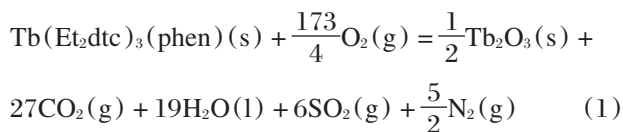
标题物的恒容燃烧能的测定方法与用苯甲酸标定热量计的方法相同.试样的燃烧能使用下式进行计算:

$$\Delta_c U = \frac{W\Delta T - aG - 5.97b}{m}$$

式中, $\Delta_c U$ 为试样的恒容燃烧能 ($J \cdot g^{-1}$), W 是 RBC-II 热量计的能当量 ($J \cdot K^{-1}$), ΔT 是热交换校正正值, a 是实际消耗 Ni-Cr 点火丝的长度 (cm), G 是 Ni-Cr 点火丝的燃烧焓 ($0.9 J \cdot cm^{-1}$), 5.97 是相当于消耗 $1 mL 0.1000 mol \cdot L^{-1} NaOH$ 溶液的硝酸的生成焓和溶解焓 ($J \cdot mL^{-1}$), b 是终态弹液消耗 $0.1000 mol \cdot L^{-1} NaOH$ 溶液的体积 (mL), m 是试样的质量.试样的燃烧能计算结果列于表 5, 转换单位后即为 $(-17646.95 \pm 8.64) kJ \cdot mol^{-1}$.

2.5.2 $Tb(Et_2dtc)_3(phen)$ 的标准燃烧焓

标题配合物的标准燃烧焓为 $\Delta_c H_m^\ominus 298.15 K$ 和 $100 kPa$ 下,下列理想燃烧反应的焓变:



配合物的标准燃烧焓依下式求得:

$$\Delta_c H_m^\ominus = \Delta_c U + \Delta nRT \quad (2)$$

$$\Delta n = n_g(\text{产物}) - n_g(\text{反应物}) \quad (3)$$

式中, Δn 为产物与反应物气态物质的量之差, $R =$

表3 液相生成反应的热力学数据

Table 3 Thermokinetic data of formation reaction of liquid-phase

292.15 K			295.15 K			298.15 K			301.15 K		
<i>t</i> /s	<i>H_i</i> / <i>H₀</i>	$\frac{10^{-4}(dH_i/dt)}{J \cdot s^{-1}}$	<i>t</i> /s	<i>H_i</i> / <i>H₀</i>	$\frac{10^{-4}(dH_i/dt)}{J \cdot s^{-1}}$	<i>t</i> /s	<i>H_i</i> / <i>H₀</i>	$\frac{10^{-4}(dH_i/dt)}{J \cdot s^{-1}}$	<i>t</i> /s	<i>H_i</i> / <i>H₀</i>	$\frac{10^{-4}(dH_i/dt)}{J \cdot s^{-1}}$
160	0.4789	1.0206	115	0.3843	9.2164	170	0.5258	7.8246	155	0.6913	3.1719
165	0.4954	1.0001	120	0.4021	9.0754	175	0.5424	7.6681	160	0.7117	3.0781
170	0.5117	9.8287	125	0.4197	8.9030	180	0.5586	7.4960	165	0.7314	2.9531
175	0.5276	9.6403	130	0.4370	8.7305	185	0.5746	7.3238	170	0.7503	2.8438
180	0.5432	9.4519	135	0.4540	8.5738	190	0.5902	7.1830	175	0.7684	2.7344
185	0.5586	9.2635	140	0.4707	8.4014	195	0.6055	7.0108	180	0.7858	2.5938
190	0.5736	9.0751	145	0.4870	8.2603	200	0.6205	6.8544	185	0.8023	2.4688
195	0.5883	8.8710	150	0.5030	8.1036	205	0.6351	6.6979	190	0.8180	2.3438
200	0.6026	8.6825	155	0.5187	7.9312	210	0.6493	6.5414	195	0.8329	2.2344
205	0.6167	8.4784	160	0.5341	7.7901	215	0.6632	6.3849	200	0.8470	2.1094
210	0.6304	8.2900	165	0.5491	7.6333	220	0.6768	6.2284	205	0.8603	1.9844

$H_0 = 0.3123$ J(292.15 K), 0.2103 J(295.15 K), 0.1742 J(298.15 K) and 0.0750 J(301.15 K)

H_0 , the total heat; H_i , the reaction heat in a certain time; dH_i/dt , the exothermic rate at time t

表4 液相生成反应动力学和热力学参数

Table 4 Kinetic, thermodynamic parameters of liquid-phase reaction of formation

<i>T</i> /K	$10^3 k/s^{-1}$	<i>n</i>	<i>R</i> ^a	<i>E</i> /kJ·mol ⁻¹	ln <i>A</i>	<i>R</i> ^a	$\Delta G_m^\ominus/kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta H_m^\ominus/kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta S_m^\ominus/J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	<i>R</i> ^a
292.15	4.8484	0.6032	0.9995				84.45			
295.15	5.8918	0.6084	0.9998	46.87	13.9630	0.9977	84.86	44.4034	-137.0864	0.9975
298.15	7.0017	0.5948	0.9999				85.32			
301.15	8.6890	0.6008	0.9986				85.66			

^a linear correlation coefficient

表5 Tb(Et₂dtc)₃(phen)的恒容燃烧能实验结果Table 5 Experimental results for the combustion energy of the Tb(Et₂dtc)₃(phen)

No.	Mass of sample <i>m</i> /g	calibrated heat of combustion <i>q_c</i> /J	calibrated heat of acid <i>q_N</i> /J	calibrated ΔT /K	combustion energy of sample $-\Delta_c U/J \cdot g^{-1}$
1	0.72684	11.70	1477.31	1.0037	22497.18
2	0.73013	11.70	1484.06	1.0093	22522.89
3	0.72755	12.60	1478.84	1.0069	22550.06
4	0.73002	12.60	1483.86	1.0070	22469.32
5	0.72545	12.60	1474.57	1.0026	22515.87
6	0.72589	12.60	1475.46	1.0028	22505.89
Ave.					22510.20 ± 11.02

8.314 J·K⁻¹·mol⁻¹, $T = 298.15$ K. 计算结果为 (-17666.16 ± 8.64) kJ·mol⁻¹.

2.5.3 Tb(Et₂dtc)₃(phen)的标准生成焓

依化学反应式(1),用 Hess 定律可计算出化合物的标准生成焓:

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{Tb}(\text{Et}_2\text{dtc})_3(\text{phen}), \text{s}) = [(1/2)\Delta_f H_m^\ominus(\text{Tb}_2\text{O}_3, \text{s}) + 27\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) + 19\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + 6\Delta_f H_m^\ominus(\text{SO}_2, \text{g}) + (5/2)\Delta_f H_m^\ominus(\text{N}_2, \text{g})] - \Delta_c H_m^\ominus(\text{Tb}(\text{Et}_2\text{dtc})_3(\text{phen}), \text{s}) \quad (4)$$

其中, $\Delta_f H_m^\ominus(\text{Tb}_2\text{O}_3, \text{s}) = (-1827.6 \pm 2.0)$ kJ·mol⁻¹, $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) = (-393.51 \pm 0.13)$ kJ·mol⁻¹, $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = (-285.830 \pm 0.042)$ kJ·mol⁻¹ 和

$\Delta_f H_m^\ominus(\text{SO}_2, \text{g}) = (-296.81 \pm 0.20)$ kJ·mol⁻¹ 分别取于文献[15]. 计算结果为

$$\Delta_f H_m^\ominus[\text{Tb}(\text{Et}_2\text{dtc})_3(\text{phen}), \text{s}] = (-1084.04 \pm 9.49) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

3 结论

实验结果说明,标题固态配合物 Tb(Et₂dtc)₃·(phen)完全可以在无水乙醇中通过低水合氯化铽与 NaEt₂dtc·3H₂O 和 *o*-phen·H₂O 反应制得,比文献[5]中用无水稀土盐制备方便得多. 它是一含有 1 个五员环和 3 个四员环的八配位化合物,其标准摩尔生成焓说明固态配合物有相当的稳定性;而得到

的热力学参数可为标题固态配合物的大量生产提供必要的基础信息。

References

- 1 Maestro, P.; Huguenin, D. *J. Alloys Compd.*, **1995**, 225: 520
- 2 Kuzmina, N. P.; Ivanov, R. A.; Paramonov, S. E.; Martynenko, L. I. *Electrochem. Soc. Pro. Electrochem. Soc.*, **1997**, 97: 25
- 3 Ivanov, R. A.; Korsakov, I. E.; Kuzmina, N. P.; Kaul, A. R. *Mendeleev. Commun.*, **2000**, 3: 98
- 4 Zhang, Z. F.; Su, C. Y.; Liu, W. M.; Xue, Q. Tan, M. Y. *Wear*, **1996**, 192: 6
- 5 Zhou, R.; Sun, Y. H. *J. Xinjiang Univ. (Natural Science Edition)*, **1997**, 14: 67 [周蓉, 孙月华. 新疆大学学报(自然科学版)(*Xinjiang Daxue Xuebao(Ziran Kexue Ban)*), **1997**, 14(4): 67]
- 6 Su, C. Y.; Tan, M. Y.; Tang, N.; Gan, X. M.; Liu W. S. *J. Coord. Chem.*, **1996**, 38(3): 207
- 7 Su, M. Z.; Li, G. P. *Chemistry*, **1979**, 43: 34 [苏勉曾, 李根培. 化学通报(*Huaxue Tongbao*), **1979**, 43: 34]
- 8 Ji, M.; Liu, M. Y.; Gao S. L.; Shi, Q. Z. *Instrumentation Science & Technology*, **2001**, 29(1): 53
- 9 Yang, X. W.; Chen, S. P.; Gao, S. L.; Li, H. Y.; Shi, Q. Z. *Instrumentation Science & Technology*, **2002**, 30(3): 311
- 10 Marthada, V. K. *Journal of Research of the National Bureau of Standard*, **1980**, 85(6): 467
- 11 Dong, Q. N. IR spectroscopy. Beijing: Chemical Industry Press, 1979: 102 [董庆年. 红外光谱法. 北京: 化学工业出版社, 1979: 102]
- 12 Nakamoto, K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Trans. Huang, D. R.; Wang, R. Q. Beijing: Chemical Industry Press(4th Edn.), 1991: 253 [无机和配位化合物的红外和拉曼光谱. 第四版. 黄德如, 汪仁庆译. 北京: 化学工业出版社, 1991: 253]
- 13 Nakamoto, K.; Fujita J., Condrate, R. A.; Morimoto, Y. *J. Chem. Phys.*, **1963**, 39: 423
- 14 Gao, S. L.; Chen, S. P.; Hu, R. Z. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2002**, 18(4): 362 [高胜利, 陈三平, 胡荣祖. 无机化学学报(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2002**, 18(4): 362]
- 15 Cox J. D. *J. Chem. Thermodyn.*, **1978**, (10): 903

Thermochemistry of the Ternary Complex $\text{Tb}(\text{Et}_2\text{dtc})_3(\text{phen})^*$

Jiao Bao-Juan Zhu Li Yang Xu-Wu Chen San-Ping Gao Sheng-Li Shi Qi-Zhen

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

Abstract The ternary solid complex, $\text{Tb}(\text{Et}_2\text{dtc})_3(\text{phen})$, has been synthesized with sodium diethyldithiocarbamate(NaEt_2dtc), 1, 10-phenanthroline ($o\text{-phen}\cdot\text{H}_2\text{O}$) and low hydrated terbium chloride in absolute ethanol. IR spectrum of the complex showed that the Tb^{3+} coordinated with six sulfur atoms of three NaEt_2dtc and two nitrogen atoms of phen. The enthalpies change of liquid-phase reaction of formation, $\Delta_f H_m^\ominus(1)$, was determined as $(-21.819 \pm 0.055) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ at 298.15 K by a microcalorimeter, the enthalpies change of the solid-phase reaction of formation, $\Delta_f H_m^\ominus(s)$, was calculated as $(128.476 \pm 0.675) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ on the basis of a thermochemical cycle. The thermodynamic of reaction of formation was studied by changing the temperature of liquid-phase reaction. The constant-volume combustion energy of the complex, $\Delta_c U$, was determined as $(-17646.95 \pm 8.64) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ by a precise rotating-bomb calorimeter at 298.15 K. Its standard enthalpies of combustion, $\Delta_c H_m^\ominus$, and standard enthalpies of formation, $\Delta_f H_m^\ominus$, were calculated as $(-17666.16 \pm 8.64) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $(-1084.04 \pm 9.49) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectively.

Keywords: $\text{Tb}(\text{Et}_2\text{dtc})_3(\text{phen})$, Microcalorimeter, Thermodynamics, Constant-volume combustion energy, Standard mole enthalpy of formation