

溶解反応熱測定による $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ 結晶の標準生成エンタルピーの決定

本レポートNo.6 (1985) に紹介した気-固反応熱測定システムで反応： $\text{NiCl}_2(\text{cr}) + 6\text{NH}_3(\text{g}) = [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2(\text{cr})$ の $\Delta H^\circ(298.15\text{K})$ を最初に測定した時、この反応方程式に出て来る化合物の標準生成エンタルピーの文献値(The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties, 1982)からの計算値より 10kJmol^{-1} (2.5%)も大きい値が得られました

(その後、較正法を改善に正確な結果を得ています)。 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2(\text{cr})$ の文献値は、 $\text{NiCl}_2 - \text{NH}_3$ 系の化学平衡データの解析から得られたものですが、その信頼性をテストするため、全く別の方法である溶解反応熱測定でこの物質の標準生成エンタルピーを決めました。

用いた反応は図1のスキームにある仮想的反応(A)で、この反応の標準反応エンタルピー

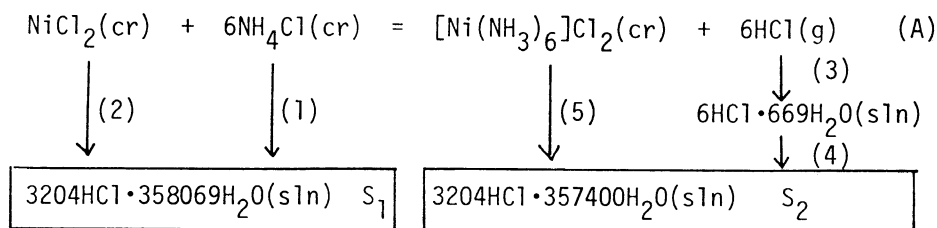


Fig. 1 Scheme of solution-reaction calorimetry.

を決定するため、水溶液 S_1 に $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{cr})$ と $\text{NiCl}_2(\text{cr})$ を化学量論的に正確に、逐次的に溶解させ、別に $\text{HCl}(\text{g})$ を水に溶解させて得た $\text{HCl} \cdot 111.55\text{H}_2\text{O}(\text{sln})$ と $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2(\text{cr})$ を S_2 に順次溶解させると、溶液の最終組成は同一になり、反応(A)の ΔH は次式で与えられます。

$$\Delta H^\circ(\text{A}) = \Delta H(1) + \Delta H(2) - \Delta H(3) - \Delta H(4) - \Delta H(5) \dots (\text{a})$$

$\Delta H(3)$ には文献値を用い、 $\Delta H(4)$ は過程(4)が同一濃度の水溶液の混合なのでゼロになります。結局、過程(1)、(2)、(5)に対し

LKB8700熱量計で熱量測定を行ないました。

所が困ったことに、用いた試料を分析すると、 NiCl_2 は不純物として $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を少量含有し、組成は $[0.9537\text{NiCl}_2 + 0.0463\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ で表わされることがわかりました。従って、過程(2)の ΔH の実測値は2水和物の寄与を含み、上記の組成の物質1モル当りで $\Delta H(2) = -78.66\text{kJmol}^{-1}$ ということになります。

純粋な NiCl_2 に対する $\Delta H(2)$ を求めるには $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ の S_1 に対する溶解の ΔH を知らなければなりません。それには図2のスキームを用います。上と同様の方法で、反応(B)

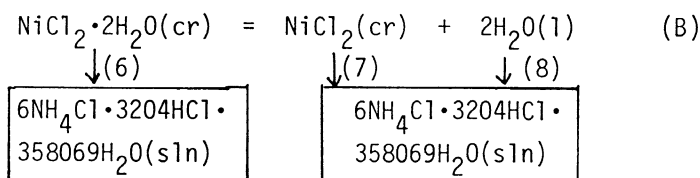


Fig. 2 Scheme for the correction of the effect of $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$.

でのみの ΔH は

$$\Delta H^\circ(\text{B}) = \Delta H(6) - \Delta H(7) - \Delta H(8) \dots (\text{b})$$

で与えられます。一方、図1のスキームの過程

(2)の ΔH の実測値は十分に良い近似で次の関係を満足します。

$$-78.66 = 0.537\Delta H(2) + 0.0463\Delta H(6)$$

.....(c)

式(b)では $\Delta_f H^\circ(B)$ に文献値を用い,十分に良い近似で $\Delta H(8)=0$ とおけます。式(b)と式(c)を連立させて解き, $\Delta H(2)=-80.75 \text{ kJmol}^{-1}$, $\Delta H(7)=-30.54 \text{ kJmol}^{-1}$ という結果を得ました。 $\Delta H(2)$ の補正量は 2.09 kJmol^{-1} に達します。

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2(\text{cr})$ についても,分析の結果,正しい組成が $\{0.9948[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 + 0.0052\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3\}$ であることがわかりました。 $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3(\text{cr})$ の $3210\text{HCl} \cdot 358069 \text{H}_2\text{O}(\text{sln})$ への溶解の ΔH は図3のスキームを用いて推定しました。

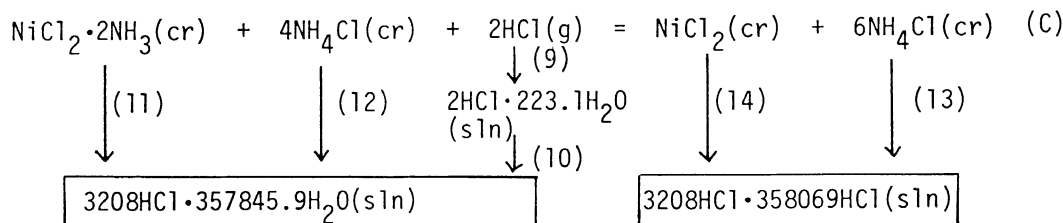


Fig. 3 Scheme for the correction of the effect of $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{O}$.

反応(C)の ΔH は次式のようになります。

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}) = \Delta H(9) + \Delta H(10) + \Delta H(11) + \Delta H(12) - \Delta H(13) - \Delta H(14) \quad \cdots \cdots (d)$$

$\Delta_f H^\circ(\text{C})$ と $\Delta H(9)$ は文献値を用い, $\Delta H(10)=0$ です。残りの ΔH についても, $\Delta H(12)=(2/3)\Delta H(2)$, $\Delta H(13)=\Delta H(1)$, $\Delta H(14)=\Delta H(2)$ の関係が近似的に成り立ちます。結局, $\Delta H(11)=-83.55 \text{ kJmol}^{-1}$ となり,これを用いて $\Delta H(5)=-185.11 \text{ kJmol}^{-1}$ を得ました。補正量は 0.53 kJmol^{-1} です。

再び反応(A)に戻って $\Delta_f H^\circ(\text{A})$ を計算すると $\Delta_f H^\circ(\text{A})=(642.52 \pm 0.78) \text{ kJmol}^{-1}$ とな

り,ここから求めた $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2(\text{cr})$ の標準生成エンタルピーは, $\Delta_f H^\circ(\text{cr})=-(995.55 \pm 0.98) \text{ kJmol}^{-1}$ となりました。これはThe NBS Tableの値 $-994.1 \text{ kJmol}^{-1}$ とよい一致を示しました。

本研究は地味なものです,熱化学測定の実測値に対する補正法の一つの典型を示す目的でややくわしく紹介しました。

参考文献

N.Kuriyama and M.Sakiyama, *J. Chem. Thermodyn.* 印刷中。