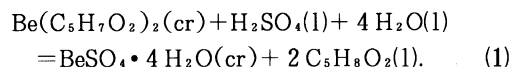


溶解反応熱測定による4種類の分子性ベリリウム錯体結晶の標準生成エンタルピーの決定

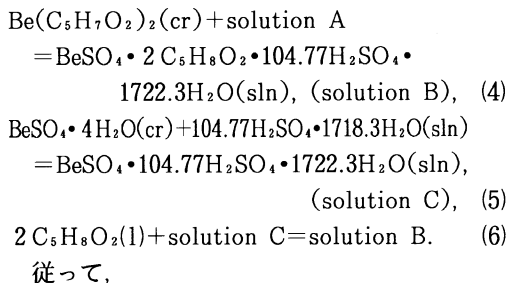
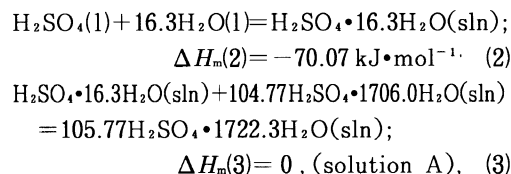
Be原子にO原子が四面体的に配位した分子性錯体が数多く知られています。今回はアセチルアセトン錯体の結晶2種、オキシプロピオン酸塩錯体結晶、オキシ硝酸塩錯体結晶について298.15Kでの標準生成エンタルピーをLKB8700熱量計による溶解反応熱測定で決定しました。

【アセチルアセトン錯体 $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ 】

この錯体は2座(bidentate)配位子の $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHCOCH}_3^-]$ が2個、O原子で Be^{2+} に四面体的に配位して出来た錯体です。この錯体には晶出の方法によって異なる2種類の結晶をつくります。すなわち石油エーテルとベンゼンの混合溶媒を用いて再結晶して得た結晶(α 相)は加熱すると358Kで別の結晶相(β 相)に転移($\Delta_{\text{tr}}H_m = 0.85\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)した後、377Kで融解($\Delta_{\text{fus}}H_m = 3.81\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)し、一方、真空昇華によって得た結晶(γ 相)は373Kで融解($\Delta_{\text{fus}}H_m = 4.60\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)します。今回は α 相と γ 相の結晶について、298.15Kでの標準生成エンタルピーを決定しました。標準生成エンタルピーの決定に用いた反応は次の反応です。



勿論、この反応をそのまま直接に実現することは不可能ですから、左右両辺それぞれ別々に適当な組成の溶媒を用意し、各辺の物質を順次これに溶解して、最終的に左右両辺で同じ化学組成の均一溶液をつくります。それらの溶液のエンタルピーは等しいので、左辺の溶解過程の ΔH の和から右辺のそれを差し引くと、上記の反応の $\Delta_r H_m^\circ$ が得られます。アセチルアセトン錯体にたいしては硫酸水溶液を溶媒に用いました。個別の溶解過程は次の通りです。



$$\text{従って,} \\ \Delta_r H_m^\circ(1) = \Delta H_m(2) + \Delta H_m(3) + \Delta H_m(4) - \Delta H_m(5) - \Delta H_m(6) \quad (7)$$

これらの内で、 $\Delta H_m(i)$ に数値を与えてあるものは文献値が利用できるもので、結局、過程(4)、(5)、(6)についてのみ測定を行いました。式(7)で求まる $\Delta_r H_m^\circ(1)$ から、関係式：

$$\Delta_r H_m[\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2, \text{cr}] = \Delta_r H_m[\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}, \text{cr}] \\ + 2\Delta_r H_m[\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2, 1] - \Delta_r H_m[\text{H}_2\text{SO}_4, 1] \\ - 4\Delta_r H_m[\text{H}_2\text{O}, 1] - \Delta_r H_m(1), \quad (8)$$

によって錯体の標準生成エンタルピーが求まります。

過程(7)について得た結果と最終結果を表1に示します。DSC測定の結果から融点の高い α 相が298.15Kでの安定相で、 γ 相が準安定相であると考えられますが、 α 相と γ 相の結晶の間には標準生成エンタルピーに、それぞれの不確定度(uncertainty)の和を越える有意の差は認められません。同じことが不確定度が小さい過程(4)についてもいえます。これは α 相の転移と β 相の融解の ΔH の和が γ 相の融解の ΔH にほぼ等しいというDSC測定の結果と整合しています。

アセチルアセトン錯体結晶の標準生成エンタルピーについては、最近 $-(1236.4 \pm 2.3)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ という値が報告されました。この値は一見我々の値とそれぞれの不確定度の和の範囲内で一致しているように見えますが、我々の値が補助データをNBS Tableから取ったのに対して、文献値は、補助データをソ連の熱力学データ集から取っており、文献値をNBS Tableのデータで再計算すると $-(1239.8 \pm 2.3)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ と

Table 1 Standard molar enthalpies of reaction and of formation at 298.15 K

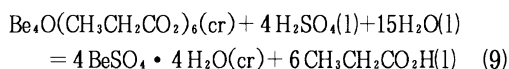
Compound	Reaction	$-\Delta_r H_m / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$-\Delta_f H_m / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{cr}, \alpha)$	(1)	83.54 ± 0.27	1233.2 ± 2.2
$\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{cr}, \gamma)$	(1)	83.59 ± 0.27	1233.1 ± 2.2
$\text{Be}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6(\text{cr})$	(9)	477.63 ± 0.84	4738.2 ± 2.4
$\text{Be}_4\text{O}(\text{NO}_3)_6(\text{cr})$	(10)	554.3 ± 4.2	2641.9 ± 7.7

なって我々の値に一致しくなくなります。ただし、その原因は不明です。

【オキシプロピオン酸錯体 $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2)_6$ 】

この錯体の分子構造は未決定ですが、中心部はオキシ酢酸錯体と同様の構造をもつと考えられます。すなわち、図 1 に示すように 4 個の Be 原子が正四面体の 4 個の頂点に、1 個の O 原子が正四面体の中心に位置し、2 座配位子である 6 個の $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2$ が正四面体の 6 稜に 2 個の O 原子で橋かけし、結局、各 Be 原子は中心の O 原子と 3 個の $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2$ に属する 3 個の O 原子で四面体的に配位されていると推定されます。

この錯体の標準生成エンタルピーの決定に用いた反応は次の通りです。



この物質は硫酸水溶液に対する溶解度が低いので、ジオキサンをこれに加えて、組成が $[\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot 123.1\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 1514.1\text{H}_2\text{O}]$ の溶媒にこの物質を溶解させました。得られた結果を表 1 に示します。

【オキシ硝酸錯体 $\text{Be}_4\text{O}(\text{NO}_3)_6$ 】

この物質の分子の中心部は、オキシ酢酸錯体と同様の構造をもつことが電子線回析の実験で確認されています。すなわち、中心部は Be_4O の正四面体構造で、 CH_3CO_2 の代わりに ONO_2 が 2 座配位子として Be に配位します。この錯体の測定に用いた反応は次のとおりです。

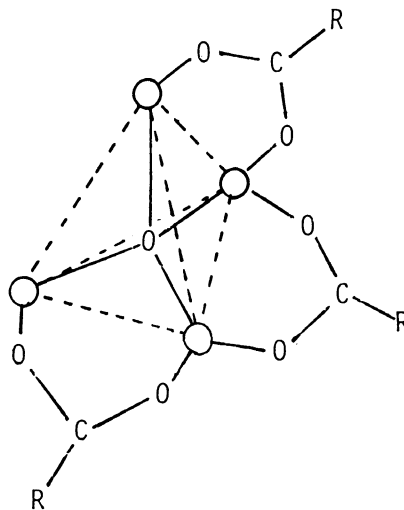
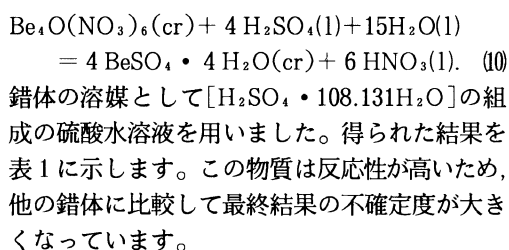


Fig. 1 Molecular structure of basic carboxylates $\text{Be}_4\text{O}(\text{RCOO})_6$. Open circles denote Be atoms. Only three RCOO groups are shown.



参考文献

S. Murata, M. Sakiyama, and S. Seki, *J. Chem. Thermodyn.* **20**, 1203(1988).