

硫酸锌与组氨酸固液反应的热动力学研究

高胜利* 冀 棉 陈三平 胡荣祖 史启祯
(西北大学化学系, 西安 710069)

用微热量计对硫酸锌与组氨酸在水中的固液反应进行了热动力学研究。通过实验和计算得出了该反应的热动力学参数(活化焓、活化熵及活化自由能)、速率常数和动力学参数(活化能、指前因子及反应级数)。并对温度改变对该反应的影响及配合物的合成条件进行了讨论。

关键词: 组氨酸 硫酸锌 微热量法 热动力学
分类号: O614.24 O643.1

生物体内含锌酶和锌脂蛋白中均存在锌与组氨酸残基的配位作用。*L*- α -组氨酸与锌的配合物作为添加剂在药品、食品和化妆品中有广阔的应用前景^[1,2]。本研究小组为了找出锌盐与*L*- α -His配合物的存在形式,曾用半微量相平衡法研究了 $ZnSO_4$ -*L*- α -His(组氨酸)- H_2O 三元体系在25℃的溶度图^[3]。实验结果表明,在体系中存在 $Zn(His)SO_4 \cdot H_2O$ 的相区,新化合物为水中固液同成分溶解的化合物,这为其制备提供了热力学依据。但文献中未见有关该化合物生成反应热动力学研究的报道。本文用微热量法对硫酸锌与组氨酸的固液反应进行了热动力学研究。其结果可为该配合物的制备提供最佳合成条件和技术参数。

1 实验部分

1.1 试剂

$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 为A.R.(西安化学试剂厂);*L*- α -组氨酸为B.R.(上海康达氨基酸厂),纯度>99.5%;去离子水电导率为 $5.48 \times 10^{-6} S \cdot m^{-1}$ 。

1.2 仪器及分析方法

量热实验在RD496-III型微热量计(中国工程物理研究院西南电子工程研究所)上进行^[4]。采用固样和溶液分开装填的体积为15mL的不锈钢试样池(图1)。热平衡后,用快门线同时推开参考和测量单元的试样皿,使反应物混合。操作温度分别为:(298.15 ± 0.005)K, (300.65 ± 0.005)K, (303.15 ± 0.005)K和(305.65 ± 0.005)K。实验温度下,仪器的量热常数由焦耳效应实验确定。测定结果分别为:(63.994 ± 0.042) $\mu V \cdot mW^{-1}$,

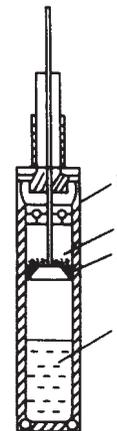


图1 样品池的构造
Fig. 1 Sketch of the sample cell
(1) Calorimetric cell, (2) solid sample, (3) spacer, (4) solution

收稿日期 2001-05-21。收修改稿日期:2001-07-03。

国家自然科学基金资助项目(No. 29871023)。

* 通讯联系人。

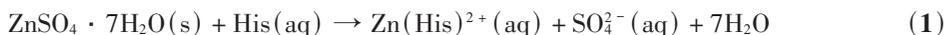
第一作者:高胜利,男,55岁,教授,研究方向:无机物的相化学与热化学。

(64.000 ± 0.034) μV · mW⁻¹, (64.308 ± 0.027) μV · mW⁻¹, (64.412 ± 0.064) μV · mW⁻¹。仪器的准确度与精密度通过测定 298.15K 下特纯 KCl 在去离子水中的溶解焓来确定。实验值为 (17.24 ± 0.05) kJ · mol⁻¹, 与文献值^[5] (17.241 ± 0.018) kJ · mol⁻¹ 十分接近, 表明所用量热系统准确可靠。

Zn²⁺ 含量用 EDTA 容量法测定。His 含量用甲醛碱量法测定, 测定前用 K₂C₂O₄ 掩蔽 Zn²⁺, 并做空白对照。SO₄²⁻ 用 BaSO₄ 重量法测定。C、H、N 分析在 2400 型 (P. E. 公司) 元素分析仪上进行。

2 结 果

硫酸锌与组氨酸的固液反应按 (1) 式进行。反应后体系浓缩、结晶得到的是固态配合物 Zn(His)SO₄ · H₂O 而非固态 ZnSO₄ · 7H₂O 和 His 的混合物, 说明它是一不可逆反应。



在实验温度下, 所得 298.15K 热动力学曲线如图 2 所示, 其它温度下的曲线与之形似。该反应为一吸热反应。从曲线得到的实验数据列于表 1 中, 可知反应体系的能量变化随反应进程的不同而不同, 由表 1 数据, 用最小二乘法回归, 即可依方程 (2) 求出反应速率常数 k (截距) 和反应级数 n (斜率)。

$$\ln\left(\frac{1}{H_0} \frac{\text{d}H_t}{\text{d}t}\right) = \ln k + n \ln\left(1 - \frac{H_t}{H_0}\right) \quad (2)$$

式中 H_0 为总反应热 (对应于曲线下的曲面面积), H_t 为一定时间段的反应热 (对应于 t 时刻曲线下的部分区域), $\text{d}H_t/\text{d}t$ 为 t 时刻的放热速率。

表 1 标题反应的热动力学数据

Table 1 Thermokinetical Data of the Titled Reaction

t/s	298.15K		300.65K		303.15K		305.65K	
	$(\text{d}H/\text{d}t) \times 10^4 / (\text{J} \cdot \text{s}^{-1})$	$(H_t/H_0)_t$	$(\text{d}H/\text{d}t) \times 10^4 / (\text{J} \cdot \text{s}^{-1})$	$(H_t/H_0)_t$	$(\text{d}H/\text{d}t) \times 10^4 / (\text{J} \cdot \text{s}^{-1})$	$(H_t/H_0)_t$	$(\text{d}H/\text{d}t) \times 10^4 / (\text{J} \cdot \text{s}^{-1})$	$(H_t/H_0)_t$
100			32.12	0.148			37.44	0.139
150	15.34	0.182	27.11	0.218	35.02	0.146	30.83	0.230
200	13.88	0.226	23.82	0.277	30.71	0.204	26.28	0.310
250	12.93	0.266	21.49	0.329	27.43	0.256	22.77	0.383
300	12.14	0.302	19.69	0.375	24.82	0.304	19.89	0.450
350	11.46	0.335	18.22	0.417	22.73	0.349	17.36	0.479
400	10.99	0.366	16.96	0.455	21.02	0.390	15.11	0.572
450	10.60	0.394	15.91	0.490	19.59	0.428	13.09	0.627
500	10.32	0.422	15.00	0.522	18.46	0.464	11.30	0.679
550	10.09	0.447	14.21	0.552	17.46	0.497	9.83	0.725
600	9.84	0.472	13.52	0.579	16.59	0.532	8.56	0.769
650	9.70	0.496	12.92	0.604	15.83	0.559	7.53	0.803

$H_0 = 1.275, 1.984, 2.021$ and 1.333J .

根据方程式 (2) 得到的 n 、 k 数据, 由不同 T 下的 k 值, 经 Arrhenius 方程 (3), 可得到表观活化能 E 和指前因子 A 的值。活化自由能可由方程 (4) 得到, 式中 R 为气体常数, T 为绝对温度, N 为阿佛加德罗常数, h 为普朗克常数。最后以 $\ln \frac{k}{T} \sim \frac{1}{T}$ 为关系经方程 (5), 仍用最小二乘法回归, 即可求出活化焓 ΔH^\ddagger (斜率) 和活化熵 ΔS^\ddagger (截距)。式中 k_B 为波耳兹曼常数, 其余符号

意义同(4)式。以上所得参数汇列于表2。

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

$$\Delta G_{\text{m}}^{\ominus} = RT \ln \frac{RT}{Nhk} \quad (4)$$

$$\ln \frac{k}{T} = - \frac{\Delta H_{\text{m}}^{\ominus}}{RT} + \frac{\Delta S_{\text{m}}^{\ominus}}{R} + \ln \frac{k_{\text{B}}}{h} \quad (5)$$

表2 反应的动力学和热力学参数

Table 2 Kinetics and Thermodynamic Parameters of the Titled Reaction

T/K	eq. (2)			eq. (3)			eq. (4)		eq. (5)	
	$k \cdot 10^3$ /s ⁻¹	n	r*	E/(kJ · mol ⁻¹)	log(A/s ⁻¹)	r*	$\Delta G_{\text{m}}^{\ominus}$ /(kJ · mol ⁻¹)	$\Delta H_{\text{m}}^{\ominus}$ /(kJ · mol ⁻¹)	$\Delta S_{\text{m}}^{\ominus}$ /(J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	r*
298.15	1.36	0.92	0.974	1.04	9.75	0.970	89.39	69.50	-66.86	0.968
300.65	1.77	1.14	0.989				89.49			
303.15	1.94	1.18	0.988				90.03			
305.65	2.92	1.06	0.992				89.76			

r*: The correlation coefficient

将多次实验反应后的溶液于70~80℃水浴上蒸发浓缩近干,真空干燥至恒重,得固体配合物。经分析确定其组成为Zn(His)SO₄·H₂O,与文献^[3]所得配合物组成一致。分析结果列于表3。

表3 配合物组成分析结果

Table 3 Results of Composition Analysis for the Complex(%)

	Zn ²⁺	His	C	H	N	SO ₄ ²⁻
exp.	19.28	46.23	21.42	3.40	12.66	28.60
cal.	19.54	46.37	21.54	3.31	12.56	28.69

3 讨论

由以上实验及计算结果可知:在所研究的温度范围内,配合物的生成为一吸热反应。反应温度越高,反应速率越快,此时所研究的反应为一级反应。反应的活化能很小,反应的活化焓较小,而活化熵却较高,表明该反应易于进行。在水浴条件下所得配合物组成与相平衡结果一致,表明该配合物可于水溶液中在较温和条件下制备得到。这也是该配合物的标准生成焓较大^[6](-1750.30±3.43 kJ·mol⁻¹)的原因。

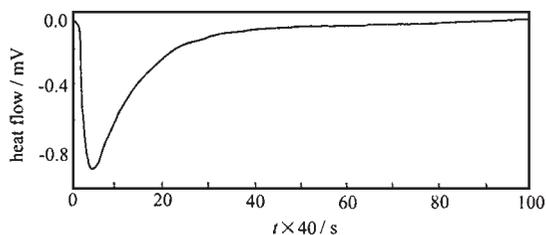


图2 硫酸锌与组氨酸固液反应的热动力学曲线
Fig. 2 Thermokinetic curve of solid-liquid reaction of zinc sulfate with histidine at 298.15K

参 考 文 献

- [1] Taguchi M., Inokuchi M., Nakajima N. et al *WO Patent* 10 178, 1992-06-25.
[2] Jean-Noel T. *FR Patent* 2 649 692, 1992-08-03.

- [3] LIU Jian-Rui(刘建睿), HOU Yu-Dong(侯育冬), GAO Sheng-Li(高胜利) et al *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **1999**, **57**(4), 485.
- [4] JI Mian, LIU Ming-Yan, GAO Sheng-Li et al *Instrumentation Science and Technology*, **2001**, **29**(1), 53.
- [5] Marthala V. Kiday *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **1980**, **85**(6), 467.
- [6] LIU Jian-Rui, YAN Xu-Wu, HOU Yu-Dong et al *Thermochimica Acta*, **1999**, **329**, 123.

Study on the Thermokinetics of the Solid-Liquid Reaction of Zinc Sulfate with Histidine

GAO Sheng-Li JI Mian CHEN San-Ping HU Rong-Zu SHI Qi-Zhen
(Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069)

The thermokinetics of solid-liquid reaction of zinc sulfate with histidine are studied using a microcalorimeter. On the basis of experimental and calculated results, three thermodynamic parameters (the activation enthalpy, the active entropy and the activation free energy), the rate constant, three kinetic parameters (the activation energy, the pre-exponential constant and the reaction order) are obtained. The influence of temperature on the titled reaction and the synthetic condition of the complex have been discussed.

Keywords: histidine zinc sulfate microcalorimeter thermokinetics