

硝酸钇/硝酸镝/硝酸铽与组氨酸液-液反应的热动力学

陈三平¹ 李仲谨² 卞江³ 高胜利^{*1}⁽¹⁾ 陕西省物理无机化学重点实验室/西北大学化学系, 西安 710069)⁽²⁾ 西北轻工业学院化工系, 咸阳 712081)⁽³⁾ 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)关键词: 组氨酸 稀土硝酸盐 微热量法 热动力学
分类号: O614.33 O643.1

稀土氨基酸配合物具有消炎、杀菌、降血糖等作用^[1]。它们的晶体结构和相化学已有报道^[2,3]。前报^[4]曾详细报道了稀土硝酸盐与组氨酸配合行为的溶解度图和制备与表征。但文献中未见有关该类配合反应热动力学研究的报道。本文用微量热法对硝酸钇/硝酸镝/硝酸铽与组氨酸的液-液反应进行了热动力学研究。其结果可为这类配合物的反应机理研究和制备提供必要的技术参数。

1 实验部分

1.1 试剂

RE(NO₃)₃·6H₂O (RE = Sm, Dy, Er) 按文献^[5]的方法制备。L-α-组氨酸为 B. R. (上海康达氨基酸厂); 纯度 > 99.5%; 实验中两者均为 0.1000 mol·L⁻¹ 水溶液, 前者对后者物质的量比为 1:1。去离子水电导率为 5.48 × 10⁻⁶ S·m⁻¹。

1.2 仪器

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^[6]。采用试样分开装填的体积为 15 mL 的不锈钢试样^[7]。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。记录平行实验热效应曲线。操作温度分别为 (298.15 ± 0.005) K, (303.15 ± 0.005) K, (308.15 ± 0.005) K, (313.65 ± 0.005) K, (318.5 ± 0.005) K 和 (323.15 ± 0.005) K。实验温度下, 仪器

的量热常数和仪器的准确度与精密度确定方法与文献^[7]相同。结果表明所用量热系统准确可靠。

2 结果与讨论

稀土硝酸盐与组氨酸的液-液反应按 (1) 式进行。反应后体系浓缩、结晶得到的固态物质经元素分析及化学分析组成为 (%): Er 31.42, His 29.43, C 13.78, H 1.96, N 15.82; 计算值为: Er 31.77, His 29.47, C 13.69, H 2.11, N 15.96。同时 IR 分析证明组氨酸的羧基氧原子与铽(III)配位。因此, 该物质符合配合物 Er(His)(NO₃)₃·H₂O 的组成, 而非固态 Er(NO₃)₃·6H₂O 和 His 的混合物, 说明它是一不可逆反应。

$$\text{RE}^{3+}(\text{aq}) + \text{His}(\text{aq}) \xrightarrow{\Delta H_m^\ominus} \text{RE}(\text{His})^{3+}(\text{aq}) \quad (1)$$
在各实验温度下, 二次平行实验所得热动曲线重叠。298.15 K 时, Sm(NO₃)₃ 与 His 反应的热动力学曲线如图 1 所示, 其它温度下的曲线与之形似。Dy(NO₃)₃ 和 Er(NO₃)₃ 与 His 反应的热动力学曲线与其类似。3 个反应均为放热反应。从曲线得到的实验数据列于表 1 中, 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, 依文献^[8]推导的计算公式处理, 即可求出反应的动力学和热力学参数 (见表 2)。

$$\ln \left(\frac{1}{H} \frac{dH_i}{dt} \right) = \ln k + n \ln \left(1 - \frac{H_i}{H_0} \right) \quad (2)$$

收稿日期: 2002-06-25。收修改稿日期: 2002-10-21。

国家自然科学基金资助项目 (No. 29871023, 20171036) 和稀土材料化学及应用国家重点实验室资助项目。

* 通讯联系人。E-mail: gaoshli@nwu.edu.cn

第一作者: 陈三平, 男, 30 岁, 讲师; 研究方向: 配位化学与热化学。

表 1 标题反应的热力学数据

Table 1 Thermokinetical Data of the Title Reaction

RE	298.15K		303.15K		308.15K		313.15K		318.15K		323.15K	
	t/s	(H/H ₀), (dH/dt)10 ⁴ (J·s ⁻¹)	t/s	(H/H ₀), (dH/dt)10 ⁴ (J·s ⁻¹)	t/s	(H/H ₀), (dH/dt)10 ⁴ (J·s ⁻¹)	t/s	(H/H ₀), (dH/dt)10 ⁴ (J·s ⁻¹)	t/s	(H/H ₀), (dH/dt)10 ⁴ (J·s ⁻¹)	t/s	(H/H ₀), (dH/dt)10 ⁴ (J·s ⁻¹)
Sm	400	0.6524 1.1184	300	0.5346 1.6094	150	0.2424 2.939	320	0.5840 3.928	200	0.3518 6.837	140	0.2380 9.499
	405	0.6583 1.0899	350	0.6166 1.4063	200	0.3440 2.784	340	0.6167 3.664	220	0.3924 6.388	150	0.2594 9.329
	420	0.6752 1.0520	352	0.6196 1.3438	250	0.4375 2.301	350	0.6322 3.555	250	0.4504 5.426	180	0.3212 8.463
	424	0.6795 1.0331	396	0.6835 1.1250	300	0.5223 1.882	352	0.6352 3.524	260	0.4688 5.271	200	0.3602 7.890
	450	0.7061 0.9477	400	0.6889 1.0938	350	0.5977 1.633	360	0.6473 3.462	280	0.5039 4.791	220	0.3975 7.271
	462	0.7174 0.9193	440	0.7405 0.9688	400	0.6631 1.353	380	0.6759 3.198	300	0.5368 4.279	240	0.4333 6.854
	477	0.7308 0.8720	450	0.7525 0.8594	450	0.7201 1.151	385	0.6827 3.152	320	0.5677 4.171	250	0.4507 6.652
	495	0.7457 0.8435	484	0.7903 0.7656	500	0.7707 1.011	384	0.6813 3.074	340	0.5969 3.830	260	0.4678 6.405
	500	0.7496 0.8151	500	0.8064 0.7031	550	0.8142 0.7153	390	0.6894 3.105	350	0.6109 3.705	280	0.5009 5.894
	530	0.7715 0.7488	528	0.8318 0.6250	600	0.8507 0.6065	400	0.7025 2.934	360	0.6244 3.457	300	0.5324 5.446
	540	0.7783 0.7204	550	0.8497 0.5469	650	0.8823 0.4821	416	0.7223 2.763	450	0.7300 2.465	320	0.5620 5.043
	550	0.7849 0.7013	572	0.8659 0.5000	700	0.9096 0.3577	420	0.7271 2.624	500	0.7810 1.985	340	0.5900 4.734
			600	0.8842 0.4063			440	0.7499 2.468	550	0.8247 1.550		
							450	0.7606 2.282	480	0.7903 2.080		
							500	0.8081 1.925				
H ₀ = 0.1468J, 0.1465J, 0.1464J, 0.2900J, 0.2984J and 0.3155J												
Dy	100	0.1072 2.08	200	0.0881 2.99	200	0.1705 4.12	200	0.0628 6.16	150	0.2446 6.34	150	0.2310 6.73
	150	0.1800 1.94	250	0.1184 2.88	250	0.1860 4.05	250	0.1382 5.67	200	0.3442 5.70	200	0.3271 6.19
	200	0.2553 1.75	300	0.1482 2.78	300	0.1953 4.00	300	0.2136 5.17	250	0.4366 4.98	250	0.4140 5.55
	250	0.2913 1.63	350	0.1779 2.71	350	0.2139 3.91	350	0.2913 4.66	300	0.5207 4.31	300	0.4924 5.02
	300	0.3306 1.55	400	0.2072 2.63	400	0.2326 3.81	400	0.3643 4.18	350	0.5968 3.55	350	0.5628 4.40
	350	0.3608 1.48	450	0.2365 2.57	450	0.2574 3.69	450	0.4255 3.78	400	0.6616 2.87	400	0.6242 3.85
	400	0.3810 1.43	500	0.2651 2.44	500	0.2761 3.60	500	0.4797 3.42	450	0.7202 2.52	450	0.6784 3.37
			550	0.2916 2.33	550	0.3009 3.47	550	0.5221 3.14	500	0.7737 2.06	500	0.7245 2.73
			600	0.3159 2.22	600	0.3289 3.33	600	0.5645 2.86	550	0.8203 1.65	550	0.7616 2.16
							650	0.6045 2.60	600	0.8598 1.22	600	0.7916 1.76
								650	0.8912 0.90	650	0.8173 1.56	
										700	0.8393 1.27	
H ₀ = 0.2198J, 0.2570J, 0.3090J, 0.3147J, 0.3323J and 0.3506J												
Er	276	0.4607 1.797	180	0.4815 1.875	200	0.3623 2.441	276	0.5111 4.844	322	0.528 5.178	200	0.3468 12.04
	300	0.5014 1.625	200	0.5374 1.734	230	0.4245 2.270	300	0.5534 4.502	345	0.5621 4.853	250	0.4424 10.89
	322	0.5362 1.531	220	0.5897 1.531	250	0.4634 2.130	322	0.5897 4.207	350	0.5693 4.837	300	0.5273 9.638
	345	0.5700 1.422	240	0.6384 1.344	276	0.5112 1.959	350	0.6325 3.742	368	0.5943 4.450	350	0.6029 8.493
	350	0.5771 1.375	260	0.6833 1.219	300	0.5526 1.788	368	0.6580 3.555	400	0.6360 4.171	400	0.6691 7.163
	368	0.6013 1.313	280	0.7245 1.094	322	0.5882 1.648	400	0.6993 3.105	414	0.6531 3.876	450	0.7263 6.034
	400	0.6410 1.188	300	0.7622 0.9375	350	0.6300 1.493	414	0.7159 2.981	437	0.6797 3.597	500	0.7759 4.92
	414	0.6571 1.125	320	0.7962 0.7969	368	0.6546 1.368	437	0.7415 2.717	450	0.6938 3.426	550	0.8192 4.007
	437	0.6818 1.078	340	0.8270 0.6719	400	0.6951 1.213	450	0.7550 2.624	460	0.7042 3.318	600	0.8572 3.218
	450	0.6950 1.016	360	0.8546 0.5781	414	0.7117 1.151	460	0.7650 2.453	500	0.7428 2.884	650	0.8894 2.444
460	0.7048 0.0985	380	0.8792 0.5000	437	0.7379 1.042	500	0.8013 2.127	550	0.7846 2.465	700	0.9158 1.965	
H ₀ = 0.12169J, 0.1273J, 0.1253J, 0.2698J, 0.2719J and 0.4292J												

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

$$\ln \frac{k}{T} = -\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln \frac{k_B}{h} \quad (5)$$

$$\Delta G^\ddagger = RT \ln \frac{RT}{Nhk} \quad (4)$$

各式中符号与文献^[8]相同, 不再赘述。

3 讨论

(1) 由以上实验及计算结果可知: 在所研究的温度范围内, 3 个配合物的生成反应均为放热反应。反应温度越高, 反应速率越快, 此时所研究的反应均为一级反应, 反应的表现活化能值远小于室温下反应瞬间便能完成的活化能值 63kJ·mol⁻¹, 同时反应的活化焓较小, 而活化熵却较高, 表明反应易于

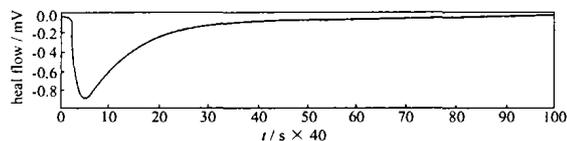


图 1 硝酸钐与组氨酸液-液反应热动力学曲线
Fig. 1 Thermokinetical curve of liquid-liquid reaction of samarium nitrate with histidine at 298.15K

表 2 标题反应的动力学和热力学参数
Table 2 Kinetic, Thermodynamic Parameters of the Title Reaction

RE	T/K	eq. (2)			eq. (3)			eq. (4)		eq. (5)	
		$k \cdot 10^3/s^{-1}$	n	r^*	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\ln A$	r^*	$\Delta G^\ominus/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta H^\ominus/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta S^\ominus/(J \cdot mol^{-1})$	r^*
Sm	298.15	2.099	0.960	0.998	21.92	2.66	0.998	88.31	19.34	-231.4	0.997
	303.15	2.364	0.975	0.997				89.53			
	308.15	2.775	1.001	0.998				90.64			
	313.15	3.136	0.939	0.996				91.84			
	318.15	3.582	1.121	0.993				92.99			
	323.15	4.161	1.149	0.999				94.09			
Dy	298.15	1.07	1.0406	0.997	33.68	6.73	0.989	89.90	31.20	-197.26	0.985
	303.15	1.27	0.9765	0.989				91.09			
	308.15	1.61	1.0046	0.999				92.03			
	313.15	2.09	0.9998	0.999				92.89			
	318.15	2.64	0.9999	0.997				93.79			
	323.15	2.86	1.0731	0.980				95.09			
Er	298.15	2.5415	0.974	0.997	18.14	1.32	0.995	87.83	15.56	-242.6	0.993
	303.15	2.7551	0.928	0.999				89.14			
	308.15	3.1042	0.977	0.998				90.35			
	313.15	3.51119	0.923	0.999				91.54			
	318.15	3.95807	0.963	0.999				92.72			
	323.15	4.41036	0.940	0.996				93.93			

r^* : The correlation coefficient.

进行。

(2) 由 298.15 K 时各反应的总反应热(各 6 次实验)可算出其 $\Delta_r H_m^\ominus$ 依次为 $(-1.269 \pm 0.001) kJ \cdot mol^{-1}$, $(-2.198 \pm 0.001) kJ \cdot mol^{-1}$, $(-1.460 \pm 0.001) kJ \cdot mol^{-1}$ 。应用 Hees 定律, 依据方程(1)可计算出 $RE(His)^{3+}(aq)$ 的标准生成焓:

$$\Delta_r H_m^\ominus [RE(His)^{3+}, aq] = \Delta_r H_m^\ominus + \Delta_r H_m^\ominus (RE^{3+}, aq) + \Delta_r H_m^\ominus (L-\alpha-His, aq) \quad (6)$$

计算结果依次为 $(-1117.279 \pm 2.294) kJ \cdot mol^{-1}$, $(-1123.008 \pm 3.196) kJ \cdot mol^{-1}$, $(-1134.370 \pm 1.540) kJ \cdot mol^{-1}$ 。这里 $\Delta_r H_m^\ominus (RE^{3+}, aq)$ 取自文献^[9], 依次为 $(-691.1 \pm 1.7) kJ \cdot mol^{-1}$, $(-695.9 \pm 2.8) kJ \cdot mol^{-1}$, $-708 kJ \cdot mol^{-1}$ 。 $\Delta_r H_m^\ominus (L-\alpha-His, aq)$ 为 $(-424.91 \pm 1.54) kJ \cdot mol^{-1}$ ^[10]。很小的反应热和较大的产物生成焓, 显然会促进生成反应进行。

(3) 从实验结果看, 3 个反应的实质及其动力学、热力学参数均较接近, 可认为它们属同类型反应, 并可预示, 除钐(轻稀土), 镝(中稀土)和铒(重稀土)外的其它稀土硝酸盐也会与 $L-\alpha-His$ 有同类的反应和接近的反应热。

参 考 文 献

- [1] DENG Ru-Wen (邓汝温), ZHANG Zhong-Li (张仲里) *Xitu (Rare Earths)*, **1987**, **8**(3), 37.
- [2] WANG Rui-Yao (王瑞瑶), GAO Feng (高峰), JIN Tian-Zhu (金天柱) *Huaxue Tongbao (Chemistry)*, **1996**, (10), 14.
- [3] GAO Sheng-Li, CHEN San-Ping, LI Huan-Yong et al *Chinese J. Rare Earths*, **2002**, **20**(1), 1.
- [4] GAO Sheng-Li (高胜利), JI Mian (冀棉), KIU Jian-Rui et al *Zhongguo Kexue (Science in China, Series B)*, **1999**, **29**(3), 16.
- [5] GAO Sheng-Li (高胜利), LIU Yi-Lun (刘翊纶), YANG Zu-Pei (杨祖培) *Xitu (Rare Earths)*, **1990**, **11**(4), 23.
- [6] JI Mian, LIU Ming-Yan, GAO Sheng-Li et al *Instrumentation Science & Technology*, **2001**, **29**(1), 53.
- [7] GAO Sheng-Li (高胜利), JI Mian (冀棉), CHEN San-Ping (陈三平) et al *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2001**, **17**(5), 456.
- [8] GAO Sheng-Li (高胜利), CHEN San-Ping (陈三平), HU Rong-Zu (胡荣祖) et al *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**, **18**(4), 362.
- [9] Marss L. R. *Chem. Rev.*, **1976**, **76**(6), 827.
- [10] GAO Sheng-Li (高胜利), HOU Yu-Dong (侯育东), CHEN San-Ping (陈三平) et al *Thermochimica Acta*, **2000**, **351**, 47.

The Thermokinetics of the Liquid-Liquid Reaction of Samarium Nitrate / Dysprosium Nitrate / Erbium Nitrate with Histidine

CHEN San-Ping¹ LI Zhong-Jin² BIAN Jiang³ GAO Sheng-Li^{*·1}

(¹ Shaanxi Key Laboratory of Physico-Inorganic Chemistry / Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069)

(² Department of Chemical Engineering, Northwest Institute of Light Industry, Xianyang 712081)

(³ College of chemistry and Molecular Engineering, State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, Peking University, Beijing 100871)

The thermokinetics of liquid-liquid reaction of samarium nitrate / dysprosium nitrate / erbium nitrate 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 rare earth nitrate microcalorimeter thermokinetics

《中国稀土学报》中、英文版 2003 年征订启事

《中国稀土学报》由中国稀土学会主办,北京有色金属研究总院承办,北京大学协办,中科院院士、北京大学徐光宪教授任主编,是报道稀土理论研究和应用技术的综合性学术刊物。《中国稀土学报》为美国《科学引文索引》(SCI-E、CCI)、《工程索引》(EI)、《化学文摘》(CA)、英国《科学文摘》(Inspec)、《金属文摘》(MA)、日本《科技文献速报》、美国《腐蚀文摘》、俄罗斯《文摘杂志》(Реферативный Журнал)、《中国学术期刊文摘》、“中国科学引文数据库”(CSCI)等国内外数据库、文摘刊物摘引。

《中国稀土学报》主要报道:稀土地球化学和矿物学、稀土化学、稀土金属学、稀土材料学及应用技术等方面的学术论文、综合评论、研究简报、快报和信息等。还辟有《中国稀土科技文献索引》专栏,系统汇集我国每年发表的稀土科研论文题录,以便国内外读者查阅。

《中国稀土学报》中、英文版为双月刊,国内外公开发行人。中文版 96 页,国内年定价 90.00 元;英文版 96 页,国内年定价 120.00 元。《中国稀土学报》及《Journal of Rare Earths》由邮局及编辑部发行,订阅者可通过邮局(邮发代号分别为 2-612(中)和 2-613(英))订阅或向北京新街口外大街 2 号(邮政编码 100088)《中国稀土学报》编辑部发行组索取订单(电话:010-62014832),亦可通过“全国非邮报刊联合证订”订阅。