

高氯酸铈与 L-谷氨酸的反应热及标准生成焓的测定

吴新民¹ 戚传松¹ 龚良发¹ 刘太奇¹ 陈 力² 屈松生³

(1. 北京石油化工学院 化学工程系, 北京 102617; 2. 湖北省医药学校, 湖北 武汉 430064;

3. 武汉大学 化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072)

摘 要: 合成了稀土高氯酸铈-谷氨酸配合物晶体。经热重、差热、化学分析及对比有关文献, 确定了其组成是 $\text{Dy}_2(\text{Glu})_2(\text{ClO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 纯度是 96.54%。选用 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, L-Glu , $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 NaNO_3 作辅助物, 使用具有恒温环境的反应热量计和热化学手段, 以 2 mol/L HCl 作溶剂, 分别测定了 $[2\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{Glu} + 6\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 和 $[\text{Dy}_2(\text{Glu})_2(\text{ClO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 6\text{NaNO}_3]$ 在 25 °C 时的溶解焓。通过设计热化学循环求得化学反应的反应焓 $r H_{m, 25} = 234.300 \text{ kJ/mol}$, 计算得到配合物 $\text{Dy}_2(\text{Glu})_2(\text{ClO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 在 25 °C 时的标准生成焓 $f H_{m, 25} = -6476.116 \text{ kJ/mol}$ 。

关键词: 高氯酸铈; L-谷氨酸; $\text{Dy}_2(\text{Glu})_2(\text{ClO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; 热化学; 标准生成焓

中图分类号: O642.3

我国是稀土大国, 专家预测, 我国将于 21 世纪中叶成为世界稀土工业生产和应用中心^[1]。与此相适应, 分离提纯、医学、农业微肥、杀菌、制革、羊毛织物染色、尖端科技等领域取得了可喜的进展^[2-3]。稀土氨基酸配合物的研究, 人们已合成和研究过的新型固态配合物近 300 种, 已测定过晶体结构的稀土氨基酸配合物已达到 50 多个^[4], 许多稀土氨基酸配合物已被做过热重、差热^[5]实验。作为基础热化学研究, 稀土氨基酸配合物重要热力学性质的报道不多^[6], 因此, 系统的开展这方面的研究工作是很有必要的。

本文合成了高氯酸铈与 L-谷氨酸的稀土氨基酸配合物, 分析确定其结构为 $\text{Dy}_2(\text{Glu})_2(\text{ClO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。用溶解量热法, 设计热化学循环, 测定并结合计算得到了化学反应的反应焓和配合物 $\text{Dy}_2(\text{Glu})_2(\text{ClO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 在 25 °C 时的标准生成焓。

1 实验部分

1.1 试剂

Dy_2O_3 : 质量分数 > 99.95%; 包头钢铁公司稀土研究院; Glu (L-谷氨酸): 生化试剂, 上海化学试剂

公司; $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 化学纯, 上海化学试剂二厂; NaNO_3 , 分析纯, 北京红星化工厂; HClO_4 , 质量分数: 70.0% ~ 72.0%, 天津市东方化工厂; 所有固体样品实验前均经真空干燥处理, 所有实验用水均为二次蒸馏水。

1.2 稀土高氯酸铈-谷氨酸配合物的合成及测定

按文献合成方法^[7], 取 20 mmol 的稀土氧化物 Dy_2O_3 , 用 HClO_4 溶解, 加蒸馏水至 100 mL, 搅匀。加入 L-谷氨酸 20 mmol, 在 $\text{pH} = 3.5$ 的条件下充分搅拌使其溶解; 置于 40 ~ 50 °C 的水浴中搅拌反应 3 h; 水浴加热浓缩, 冷却、过滤, 在室温下自然蒸发, 一个月左右析出乳白色晶体。将晶体置于干燥器中干燥至恒质量, 得晶体样品 5.5 g。

用意大利 1106 型元素分析仪测定配合物 C, H, N 的相对含量, 用 EDTA 络合滴定测定配合物中 Dy 的含量, 用日本岛津 DT-20B 型热重分析仪和北京光学仪器厂 PCT-2 型差热天平对样品进行热重和差热分析。

1.3 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的合成及测定

按文献[8]报道的合成方法, 取 2.192 g Dy_2O_3 溶于加热的浓 HNO_3 溶液中 (Dy_2O_3 稍稍过量), 反应结束后过滤, 分离去掉未反应的氧化物, 溶液经冷却结晶, 得硝酸盐晶体。将晶体置于 40 °C 真空干燥器中干燥 48 h, 然后置于以 50% 的 H_2SO_4 作干燥剂的干燥器中干燥至恒质量, 得淡黄色硝酸盐晶体。用北京光学仪器厂 PCT-2 型热分析仪和 EDTA 等

收稿日期: 2004-10-08

基金项目: 北京市组织部优秀人才培养专项资助(Z-03-23-04)

第一作者: 男, 1957 年生, 博士, 教授

E-mail: wuxinmin@bupt.edu.cn

鉴定其成分。

1.4 溶解焓的测定

采用武汉大学热化学实验室改进过的具有恒温环境的反应热量计进行溶解焓测定。该仪器控温精度为 $\pm(1 \times 10^{-3})$ K, 测温灵敏度为 $\pm(1 \times 10^{-4})$ K。用美国标准局标准物质 THAM (NBS-742a) 和 KCl 在 25 °C 下对仪器进行标定, 误差小于 0.5 %^[9]。

溶解终态液经阿贝折光仪和紫外光谱仪进行对比测定。

2 结果与讨论

2.1 稀土氨基酸配合物和稀土硝酸盐的组成、含量及结构确定

经 EDTA 化学滴定和元素分析确定稀土氨基酸配合物样品各组分质量分数为: Dy 25.75 %, C 10.18 %, H 3.11 %, N 2.33 %, 同配合物 $\text{Dy}_2(\text{Glu})_2(\text{ClO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的相应理论计算值 Dy 27.61 %, C 10.20 %, H 2.91 %, N 2.38 % 吻合。根据热重和差热分析结果确定样品的分解过程包含三步: 在 60 ~

110 °C (峰温 87 °C) 和 110 ~ 190 °C (峰温 162.4 °C) 各出现一吸热峰, 两峰面积前者略小于后者, 两步失质量共约 14.2 %, 对应于失去 9 个结晶水的脱水峰, 第一步可能先失去 4 个结晶水, 第二步再失去 5 个结晶水; 在 220 ~ 280 °C (峰温 262.5 °C) 出现一放热峰, 失质量约 46.4 %, 显示配合物在失去氨基酸的同时, 高氯酸盐与氨基酸同时发生了复杂的氧化反应, 作用机理较复杂。对照文献[7]可以确定样品的结构为 $\text{Dy}_2(\text{Glu})_2(\text{ClO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。根据 EDTA 络合滴定测定的样品中稀土离子 Dy 的含量可计算得到样品的纯度为 96.54 %。

热重和 EDTA 分析结果证明稀土硝酸盐样品含约 23.7 % 的结晶水, 其结构式为 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

2.2 热循环设计

为了求得样品 $\text{Dy}_2(\text{Glu})_2(\text{ClO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的标准生成焓, 根据 Hess 定律, 设计如图 1 所示的化学反应式和热化学循环。

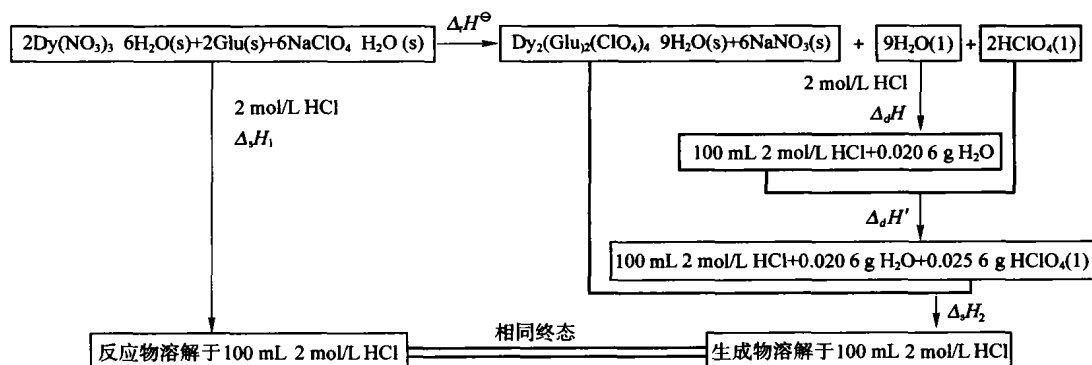


图 1 测定化学反应热 $r H_m$ 的热化学循环

Fig. 1 Thermochemical cycle for measurement of chemical reaction enthalpy $r H_m$

根据 Hess 定律: $r H_m = s H_1 - s H_2 - d H - d H$, $d H$ 为 0.0206 g H_2O 加入 100 mL 2 mol/L HCl 中的稀释焓。 $d H$ 为 0.0256 g HClO_4 加入到 100 mL 2 mol/L HCl + 0.0206 g H_2O 溶液中的溶解焓, $d H$, $d H$ 计算过程分述如下。

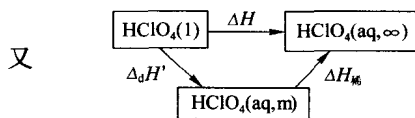
2.2.1 稀释焓 $d H$ 的计算 为了求得 0.0206 g H_2O 加入 100 mL 2 mol/L HCl (换算成质量摩尔浓度为 2.1573 mol/kg) 溶液中的稀释焓, 可将文献[10]提供的数据, 在 $m = 1.5 \sim 2.5$ mol/kg 之间进行最小二乘法拟合, 得线性方程 $\phi_L = 198.11 + 214.04 m$, 相关因数 $R = 0.99991$ 。

经计算处理得到

$$\begin{aligned} d H_{2.1573} - 2.1568 &= d H_{2.1573} - 0 - d H_{2.1568} - 0 = \\ &= [-\phi_{L(2.1573)} + \phi_{L(2.1568)}] \times 0.2 \times 4.184 \text{ J} = \\ &= -(659.8585 - 659.7483) \times 0.2 \times 4.184 \text{ J} = \\ &= -0.092 \text{ J} \end{aligned}$$

2.2.2 溶解焓 $d H$ 的计算 将 0.0256 g HClO_4 溶于 100 mL 2 mol/L HCl + 0.0206 g H_2O 的溶液中, HClO_4 的质量摩尔浓度是 0.00275 mol/kg, 根据[10], 将 HClO_4 相关数据在 $m = 5.55 \times 10^{-4} \sim 7.93 \times 10^{-3}$ mol/kg 区间内进行拟合, 得非线性方程 $\phi_L = 5.918 + 8099.484 m - 958758.581 m^2 + 5.044 \times 10^7 m^3$, 相关因数 $R = 0.99984$ 。采用类似于求 $d H$ 的计算方法得到 0.00275 mol/kg 的 $\phi_L =$

- 21.989 6 \times 4.184 J/mol = - 92.004 J。



根据文献[11], ${}_f H_m(\text{HClO}_4, 1298.15 \text{ K}) = -40.585 \text{ kJ/mol}$, ${}_f H_m(\text{HClO}_4, \text{aq}, 298.15 \text{ K}) = -129.327 \text{ kJ/mol}$

则 $H = {}_f H_m(\text{HClO}_4, \text{aq}, 298.15 \text{ K}) - {}_f H_m(\text{HClO}_4, 1298.15 \text{ K}) = (-129.327 + 40.858) \times 10^3 \text{ J} = -88.469 \times 10^3 \text{ J}$

${}_d H = H - H_{\text{稀}} = (-88.469 \times 10^3 + 92.004) \times 0.0256 / 100.4586 = -22.521 \text{ J}$

据此,测量图1中的 ${}_s H_1$ 和 ${}_s H_2$ 即可计算得到 ${}_r H_m$ 。

2.3 ${}_s H_1$ 的测定

在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下,根据图1所示化学反应式,按化学反应方程式的配比分别称取 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 0.1162 g, Glu : 0.0374 g, $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 0.1072 g, 装入样品池,通过溶解过程测得反应物溶解焓

H_1 ,溶解介质是 100 mL 2 mol/L 的 HCl 溶液。用热敏电阻,和惠斯顿电桥仪跟踪试验温差,通过电标定方法经雷诺图校正给出能当量。加热电阻 $R = 1350.3 \Omega$, 电流 $I = 9.997 \times 10^{-3} \text{ A}$ 。平行测定 5 次,试验数据及测定结果列于表1。其中,电标定热 $Q_e = I^2 R t$, 溶解热 $Q_s = (E_s / E_e) Q_e = {}_s H$, E_s , E_e 均经过雷诺图校正。

表1 反应物 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Glu , $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}^*$ 在 100 mL 2 mol/L HCl 溶液中的溶解焓 *

Table 1 Dissolution enthalpies of the reactants: $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and Glu , $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 100 mL 2 mol/L HCl

W_1/g	W_2/g	W_3/g	E_s/mV	E_e/mV	t/s	${}_s H_1/\text{J}$
0.1162	0.0374	0.1071	4.638	3.822	124.1	20.323
0.1162	0.0375	0.1072	4.674	3.865	125.5	20.481
0.1161	0.0373	0.1072	4.692	3.536	114.2	20.449
0.1162	0.0374	0.1073	4.701	3.183	102.9	20.509
0.1162	0.0374	0.1072	4.652	3.684	120.1	20.466
平均焓变/J						${}_s H_1 = 20.446 \pm 0.032$

注: W_1 , W_2 , W_3 分别是 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Glu , $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的质量; $n_{\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{Glu}} = n_{\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 。

2.4 ${}_s H_2$ 的测定

同 2.3 取 $\text{Dy}_2(\text{Glu})_2(\text{ClO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 0.1500 g, NaNO_3 : 0.0649 g, 装入反应池,于 100 mL 2 mol/L HCl 溶液 + 0.0206 g H_2O + 0.0256 g HClO_4 中测定 ${}_s H_2$, 相应的试验数据及测定结果列于表2。

表2 产物 $\text{Dy}_2(\text{Glu})_2(\text{ClO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 在 100 mL 2 mol/L HCl + 0.0206 g H_2O + 0.0256 g HClO_4 溶液中的溶解焓

Table 2 Dissolution enthalpies of the products: $\text{Dy}_2(\text{Glu})_2(\text{ClO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 in 100 mL 2 mol/L HCl + 0.0206 g H_2O + 0.0256 g HClO_4

W_4/g	W_5/g	E_s/mV	E_e/mV	t/s	${}_s H_2/\text{J}$
0.1501	0.0649	3.126	4.626	150.1	13.688
0.1499	0.0649	3.146	4.352	141.0	13.755
0.1500	0.0649	3.070	4.296	139.6	13.463
0.1500	0.0648	3.130	4.503	147.1	13.798
0.1501	0.0649	3.127	4.784	155.1	13.681
平均焓变/J					${}_s H_2 = 13.677 \pm 0.058$

注: W_4 , W_5 分别是 $\text{Dy}_2(\text{Glu})_2(\text{ClO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 的质量;

$n_{\text{Dy}_2(\text{Glu})_2(\text{ClO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{NaNO}_3} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 。

考虑到样品 $\text{Dy}_2(\text{Glu})_2(\text{ClO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的纯度只有 96.54%, 则 ${}_s H_2$ 可近似为: ${}_s H_2 = 13.677 \text{ J} \times 96.54\% = 13.204 \text{ J}$ 。

2.5 反应焓变和 $\text{Dy}_2(\text{Glu})_2(\text{ClO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的标准生成焓

根据热力学原理,反应焓变: ${}_r H = {}_s H_1 - {}_s H_2 - {}_d H - {}_d H = 20.446 \text{ J} - 13.204 \text{ J} + 0.092 \text{ J} + 22.521 \text{ J} = 29.855 \text{ J}$, 以 0.1500 g $\text{Dy}_2(\text{Glu})_2(\text{ClO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为标准,将其换算成摩尔焓,则 ${}_r H_m = 234.300 \text{ kJ/mol}$ 。

标态下: ${}_r H_m = {}_f H_m(\text{Dy}_2(\text{Glu})_2(\text{ClO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}, \text{s}) + 6 {}_f H_m(\text{NaNO}_3, \text{s}) + 9 {}_f H_m(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + 2 {}_f H_m(\text{HClO}_4, \text{l}) - 2 {}_f H_m(\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{s}) - 2 {}_f H_m(\text{Glu}, \text{s}) - 6 {}_f H_m(\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{s})$ 。

根据文献[11],在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下

${}_f H_m(\text{NaNO}_3, \text{s}) = -467.85 \text{ kJ/mol}$

${}_f H_m(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.83 \text{ kJ/mol}$

${}_f H_m(\text{HClO}_4, \text{l}) = -40.585 \text{ kJ/mol}$

${}_f H_m(\text{L-Glu}, \text{s}) = -1009.68 \text{ kJ/mol}$

${}_f H_m(\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{s}) = -677.766 \text{ kJ/mol}$

根据文献[9]

$${}_f H_m(\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = -3042.6 \text{ kJ/mol}$$

将有关数据代入上式求得 $\text{Dy}_2(\text{Glu})_2(\text{ClO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的标准生成焓为

$${}_f H_m(\text{Dy}_2(\text{Glu})_2(\text{ClO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}, \text{s}, 25^\circ\text{C}) = -6476.116 \text{ kJ/mol}.$$

2.6 讨论

反应物和产物的溶解终态是否相同是试验和设计的关键。采用 WZS-1 型阿贝尔折光仪和 UV-16 型紫外可见光谱仪分别测定了反应物在 100 mL 2 mol/L HCl 溶液溶解的折光率和紫外光谱, 发现二者折光率和紫外光谱一致, 这表明所测终态是同一热力学状态, 设计的热化学循环及有关计算成立。

参 考 文 献

- [1] 姚 钰, 曹富伟, 尤彩虹. 对我国稀土企业营销战略问题的思考[J]. 稀土, 2000, 21(5): 71 - 75
- [2] 慕康国, 张福锁, 王成菊, 等. 稀土元素防治植物病害的研究进展[J]. 中国稀土学报, 2003, 21(1): 1 - 5
- [3] 梁福沛, 马录芳, 黄世稳, 等. Nd, Gd, Er 与 L-丙氨酸配合物的合成、晶体结构及抑菌活性[J]. 应用化学, 2004, 21(1): 58 - 63
- [4] 李洪光, 张华杰, 刘 晖, 等. 稀土对氨基酸旋光度的影响[J]. 高等学校化学学报, 1999, 20(2): 190 - 192
- [5] 高胜利, 冀 棉, 刘建睿, 等. 稀土硝酸盐与组氨酸配合物的研究[J]. 中国科学(B), 1999, 29(3): 264 - 272
- [6] 吴新民, 刘 义, 李 琳, 等. 稀土高氯酸配合物 $[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 单晶体的低温热容及标准生成焓[J]. 化学学报, 2001, 59(9): 1396 - 1400
- [7] Csöregi I, Czugler M, Kierkegaard P, *et al.* Crystal structure, absorption and fluorescence spectra of lanthanides glutamate perchlorate monohydrates, $\text{Ln}_2(\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_4)_2(\text{ClO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [J]. Acta Chem Scand, 1989, 43: 735 - 747
- [8] 高胜利, 刘翊纶, 杨祖培. 稀土硝酸盐的制法、性质及结构[J]. 稀土, 1990, 11(4): 23 - 28
- [9] 吴新民, 刘义, 屈松生, 等. 稀土脯氨酸配合物 $[\text{RE}_2(\text{L-Pro})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6$ 的标准生成焓测定[J]. 物理化学学报, 2000, 17(10): 956 - 960
- [10] Weast R C. CRC Handbook of Chemistry and Physics [M]. 66th ed. Florida: CRC Press, 1989, 121
- [11] Dean J A. Lange's Handbook of Chemistry [M]. 12th ed. New York: McGraw-Hill Book Co., 1979

Reaction heat and standard enthalpy of formation of dysprosium perchlorate coordinated with L-glutamic acid

WU Xin-min¹ QI Chuan-song GONG Liang-fa¹ LIU Tai-qi¹ CHEN Li² QU Song-sheng³

(1. Department of Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China;

2. Hubei Pharm School, Hubei Wuhan 430064; 3. College of Chemistry and Molecular Science, Wuhan University, Hubei Wuhan 430072, China)

Abstract: Rare-earth perchlorate complex compound coordinated with L-glutamic acid, $\text{Dy}_2(\text{Glu})_2(\text{ClO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, was synthesized. By using TG, DTA and chemical analytic method and comparing with the literatures related, its structure was characterized with a purity of 96.54%. A thermochemical cycle was designed at 25 °C, the chemical reaction and standard enthalpy of formation were measured by a solution calorimeter, and the solution reaction of $[\text{2Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{Glu} + 6\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ and $[\text{Dy}_2(\text{Glu})_2(\text{ClO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 6\text{NaNO}_3]$ were carried out in an isoperibol reaction calorimeter, respectively. The calorimetric solvent used was 2 mol/L HCl. According to the results, the following data were obtained

$${}_f H_m = 230.588 \text{ kJ/mol}, \quad {}_f H_m(\text{Dy}_2(\text{Glu})_2(\text{ClO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}, \text{s}, 25^\circ\text{C}) = -6479.828 \text{ kJ/mol}.$$

Key words: dysprosium perchlorate; L-glutamic acid; $\text{Dy}_2(\text{Glu})_2(\text{ClO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; thermochemistry; standard enthalpy of formation

(责任编辑 曾宪玉)