

研究简报 ·

Zn(Leu) SO₄ · 0.5 H₂O 在丙酮 - 水混合溶剂中的结晶动力学

高胜利* 房 艳 陈三平 胡荣祖 史启祯*

(陕西省物理无机化学重点实验室/ 西北大学化学系 西安 710069)

摘要 确定了 Zn(Leu) SO₄ · 0.5 H₂O 在水 - 丙酮中结晶生长的最佳体积比为 1 : 5, 用微量热法测定了该结晶生长过程在 298.15 K 时的放热量及产热速率, 计算了动力学常数, 认为结晶过程符合 Burton-Cabrera-Crank 位错理论. 同时测定了 Zn(Leu) SO₄ · 0.5 H₂O 在 298.15 K 时在纯水中的溶解焓为 (3.17 ± 0.09) kJ · mol⁻¹, 计算了 Zn(Leu)²⁺ (aq) 的标准生成焓为 (-1088.26 ± 4.28) kJ · mol⁻¹.

关键词 Zn(Leu) SO₄ · 0.5 H₂O, 混合溶剂, 结晶动力学, 微量热法, 溶解焓

Crystallization Kinetics of Zn(Leu) SO₄ · 0.5 H₂O in Mixed Solvent of Water and Acetone

GAO, Sheng-Li* FANG, Yan CHEN, San-Ping HU, Rong-Zu SHI, Qi-Zhen

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

Abstract The optimum volume ratio for Zn(Leu) SO₄ · 0.5 H₂O crystallizing from mixed solvent of water and acetone has been determined to be 1 : 5 of water : acetone. The crystal growth process of the compound at 298.15 K was investigated by microcalorimetry. The experimental results show that it follows Burton-Cabrera-Crank dislocation theory. Moreover, the enthalpy of solution of Zn(Leu) SO₄ · 0.5 H₂O in water has been measured at 298.15 K to be (3.17 ± 0.09) kJ · mol⁻¹. The standard enthalpy of formation of Zn(Leu)²⁺ (aq) has been calculated to be (-1088.26 ± 4.28) kJ · mol⁻¹.

Key words Zn(Leu) SO₄ · 0.5 H₂O, mixed solvent, crystallization kinetics, microcalorimetry, enthalpy of solution

-氨基酸锌作为添加剂在药物、食品和化妆品中有广阔的应用前景^[1~3]. 有关氨基酸锌的合成方法已有综述性报道^[4,5], 前报^[6]曾用半微量相平衡法研究了 ZnSO₄·Leu·H₂O (Leu = Leucine) 在 298.15 K 时的溶度性质, 所得相图是一简单相图, 不存在配合物的相区; 并用给 ZnSO₄·Leu 反应后的液相体系中加入丙酮的方法制得 Zn(Leu) SO₄ · 0.5 H₂O 固态配合物, 并详细报道了它的理化性质、结构和热稳定性. 文献[7]报道了该化合物的标准生成焓. 但是该化合

物的结晶动力学和在水中的溶解焓尚未见文献.

本文用实验方法确定了 Zn(Leu) SO₄ · 0.5 H₂O 固态配合物在水 - 丙酮中结晶生长的最佳体积比, 用微量热法测定了结晶生长过程的放热量及产热速率, 计算了动力学参数, 认为该结晶过程符合 Burton-Cabrera-Crank (BCG) 位错理论^[8]. 同时, 测定了配合物 298.15 K 时在水中的溶解焓, 计算了 Zn(Leu)²⁺ (aq) 的标准生成焓.

* E-mail: gaoshli@nwnu.edu.cn

Received June 6, 2002; revised August 14, 2002; accepted September 17, 2002.

国家自然科学基金(Nos. 29871032, 20171036)资助项目.

1 晶体生长过程动力学方程的导出

为了分析 Zn²⁺ 与 Leu 形成配合物晶体的动力学过程,使用了下面晶体生长过程的一般形式

$$\begin{array}{cccc} \text{A (aq)} & \text{A (s)} & + & \text{heat} \\ t=0, & c_0 & 0 & 0 \\ t=t, & c & m & Q \\ t=, & c & m & Q \end{array}$$

这里, c 为 t 时溶质的浓度; m 为时间 t 内沉淀物的质量; Q 为时间 t 内的产热量. 当 $t=0$ 时, $c=c_0$, $m=0$, $Q=0$; 当 $t=$ 时, $c=c$, $m=m$, $Q=Q$. 反应体系的能量变化(即产热量)和反应的进度(即质量或反应分数或浓度)之间的关系可用下式表示:

$$\frac{Q}{Q} = \frac{m}{m} = \frac{c_0 - c}{c_0 - c} \quad (1)$$

和

$$\frac{c - c_0}{c - c_0} = \frac{m - m}{m} = \frac{Q - Q}{Q} \quad (2)$$

由(1)式知 $\frac{m}{Q} \cdot Q = m$ 和

$$\frac{dm}{dt} = \left(\frac{m}{Q} \right) \frac{dQ}{dt} \quad (3)$$

由(2)式得

$$c - c_0 = (c_0 - c) \left(1 - \frac{Q}{Q} \right) \quad (4)$$

依 BCG 位错理论, 对过饱和溶液体系, 晶体生长速率 (dm/dt) 可用下式表示

$$\frac{dm}{dt} = k_1 m (c - c_0) \quad (5)$$

这里, k_1 为晶体生长速率常数.

联立方程(3), (4)和(5), 得

$$\frac{dQ}{dt} = k_1 Q (c_0 - c) \left(1 - \frac{Q}{Q} \right) = k_2 \left(1 - \frac{Q}{Q} \right) \quad (6)$$

这里 $k_2 = k_1 Q (c_0 - c)$

用最小二乘法, 由 $\left(\frac{dQ}{dt} \right)_i - \left(1 - \frac{Q}{Q} \right)_i$ 直线关系的斜率求 k_2 , 由截距得方程(7)中的 a .

$$\frac{dQ}{dt} = k_1 Q (c_0 - c) \left(1 - \frac{Q}{Q} \right) + a$$

$$= k_2 \left(1 - \frac{Q}{Q} \right) + a \quad (7)$$

这里

$$k_1 = \frac{k_2}{Q (c_0 - c)} \frac{c_0 - c}{Q c_0} \quad (8)$$

联立方程(3), (4)和(7), 得

$$\begin{aligned} \frac{dm}{dt} &= \left(\frac{m}{Q} \right) \frac{dQ}{dt} = \frac{m}{Q} \left[k_1 Q (c_0 - c) \left(1 - \frac{Q}{Q} \right) + a \right] \\ &= \frac{m}{Q} [k_1 Q (c - c_0) + a] \\ &= k_1 m (c - c_0) + \frac{am}{Q} \end{aligned} \quad (9)$$

同理, 方程(5)也可表示为:

$$\frac{dm}{dt} = k_1 m (c - c_0) + b \quad (10)$$

这里 b 是方程(10)的截距.

比较方程(9)和(10), 得 a 与 b 的关系式:

$$b = \frac{am}{Q} \quad (11)$$

若 a 和 b 值与 k_2 和 k_1 相比足够小, 则晶体生长过程的动力学可用方程(5)和(6)来表示. 方程(5)和(6)称晶体生长过程的热动力学方程.

2 实验部分

2.1 试剂

ZnSO₄ · 7H₂O, A. R. (西安化学试剂厂); L- Leu 为生化试剂 (上海康达氨基酸厂), 含量 > 99.9%; 丙酮, A. R. (西安化学试剂厂), 298.15 K 时密度为 0.79 g · mL⁻¹; 二次去离子水电导率为 5.48 × 10⁻⁸ S · cm⁻¹, 298.15 K 时密度取 0.99705 g · mL⁻¹, 其余试剂为 A. R. 级.

2.2 分析方法

Zn²⁺ 含量用 EDTA 滴定法测定; Leu 含量用甲醛碱量法测定, 滴定前以 K₂C₂O₄ 溶液除去 Zn²⁺; SO₄²⁻ 用 BaSO₄ 重量法测定.

2.3 仪器及实验方法

量热实验在 RD496 型微量热计^[9]上进行. 实验前用焦耳效应确定热量计在 298.15 K 的量热常数为 (63.994 ± 0.042) μV · mW⁻¹. 测定 298.15 K 下特纯 KCl 在去离子水中的溶解焓为 (17.238 ± 0.048) kJ · mol⁻¹, 与文献值 (17.241 ± 0.018) kJ · mol⁻¹^[10] 十

分接近,因此,热量计准确度为 0.02%,精密密度为 0.3%,表明量热系统准确可靠.量热实验采用试样分开填装在体积 15 mL 的不锈钢试样池中(图 1),热平衡后,推下试样管,使反应物混合,记录量热曲线.

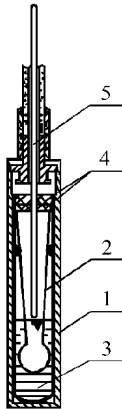


图 1 用于研究生成反应的装置

1—量热反应池; 2—ZnSO₄ 与 Leu 反应液; 3—丙酮; 4—硅橡皮垫圈; 5—玻璃棒

Figure 1 Sketch of apparatus used for study of the formation reaction

1—calorimetric cell; 2—solution of ZnSO₄ and Leu; 3—acetone; 4—silicone rubber cover; 5—glass rod

3 结果与讨论

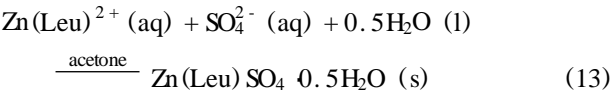
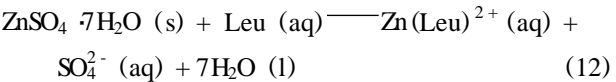
3.1 混合溶剂中水与丙酮体积比的选择

在水中 ZnSO₄ 已与 Leu 反应生成了配离子 Zr(Leu)²⁺(aq) (lg K 为 4.51^[11]),只是溶解度太大而不能形成固态配合物.若给体系中加入丙酮,改变了溶剂,就会减小配合物的溶解度,使溶液成为高度过饱和体系,反映在相图中,酸区减小,与盐区分开产生配合物相区.基于该原理,按反应液与丙酮体积比为 1 5 加入丙酮,就得到白色固态物,抽滤,少量丙酮洗涤,真空干燥至恒重得白色粉末,产率 90%.组

成分析证明产物为 Zn(Leu)SO₄·0.5H₂O,与文献[6]一致.改变水与丙酮体积比的实验结果见表 1.

3.2 稀释/结晶动力学

结晶过程是在给 ZnSO₄·Leu 液相反应体系中加入丙酮后发生的:



典型的稀释/结晶过程热动谱如图 2 所示.从曲线得到的实验数据列于表 2.由表 2 数据,依方程 (7), (8) 和 (11) 可得到结晶过程的动力学数据(表 3).

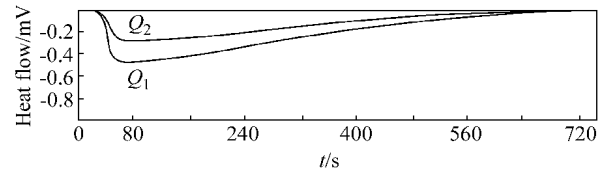


图 2 典型的稀释/结晶过程热动谱 (298.15 K)

Figure 2 Typical thermokinetical graph of the dilution/crystallization

实验结果是通过图 3 的方框图原理进行计算的.在图 3 中,(dQ/dt)_{1i}是 t 时的总产热速率,包括溶剂和稀释剂混合的产热速率 (dQ/dt)_{2i}和 t 时晶体结晶的产热速率 (dQ/dt)_{3i}. Q_{1i}, Q_{2i}和 Q_{3i}分别为上面 3 个对应过程的产热量.298.15 K 时结晶过程产生的总热量以及速率常数汇列于表 2.由于 BCG 常数 a 和 b 的值远小于 k₁ 和 k₂,所以,Zn(Leu)SO₄·0.5H₂O 晶体生长过程动力学可用方程 (5) 和 (6) 表示.这一事实表明 Zn(Leu)SO₄·0.5H₂O 的稀释/结晶过程符合 BCG 位错理论模型.

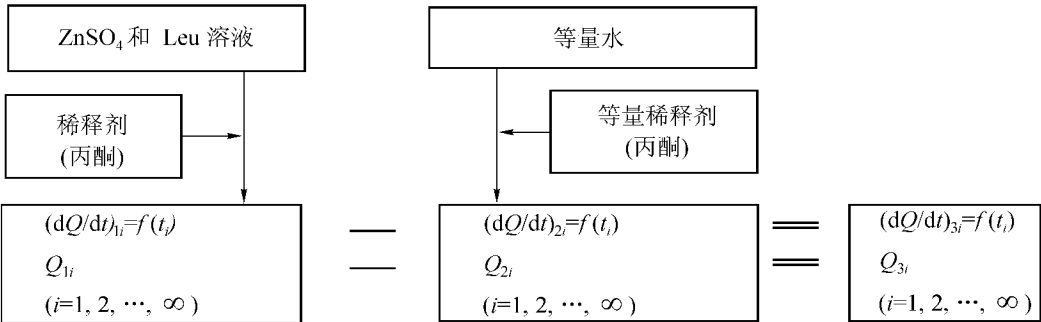


图 3 研究稀释/结晶动力学过程的方框图

Figure 3 Block diagram for studying the process of dilution/crystallization kinetics

表 1 水与丙酮不同体积比的实验结果

Table 1 Experimental results of water and acetone with different volume ratios

体积比	1 1	1 2	1 3	1 4	1 5	1 6	1 7
现象	浑浊	浑浊	沉淀生成	沉淀量增多	大量沉淀	沉淀量逐渐减少	
产率/ %	—	—	—	85	90	88	65

表 2 标题反应的热力学数据

Table 2 Thermokinetical data of the title reaction

t/ s	总反应过程		稀释过程		结晶过程		
	Q_{1i}/mJ	$(\text{d}Q/\text{d}t)_{1i} \cdot 10^3/(\text{J} \cdot \text{s}^{-1})$	Q_{2i}/mJ	$(\text{d}Q/\text{d}t)_{2i} \cdot 10^4/(\text{J} \cdot \text{s}^{-1})$	Q_{3i}/mJ	$(\text{d}Q/\text{d}t)_{3i} \cdot 10^3/(\text{J} \cdot \text{s}^{-1})$	Q_{3i}/Q_3
230	- 1257.90	- 4.43	- 408.86	- 6.03	- 849.04	- 3.825	0.6108
235	- 1279.44	- 4.34	- 428.43	- 5.25	- 851.01	- 3.813	0.6122
240	- 1300.56	- 4.25	- 448.31	- 4.48	- 852.25	- 3.805	0.6131
245	- 1321.27	- 4.17	- 468.28	- 3.72	- 852.99	- 3.800	0.6136
250	- 1341.58	- 4.09	- 486.86	- 3.00	- 854.72	- 3.789	0.6148
255	- 1361.48	- 4.01	- 506.02	- 2.23	- 855.46	- 3.785	0.6154
260	- 1380.98	- 3.93	- 524.04	- 1.55	- 856.94	- 3.775	0.6164
265	- 1400.08	- 3.85	- 541.17	- 0.86	- 858.91	- 3.763	0.6179
270	- 1418.80	- 3.77	- 557.91	- 0.19	- 860.89	- 3.750	0.6193
660	- 1963.74	- 0.42	- 574.47	- 0.16	- 1389.27	- 0.406	0.9994
670	- 1964.49	- 0.41	- 574.66	- 0.12	- 1389.82	- 0.402	0.9998
677	- 1964.99	- 0.40	- 574.85	- 0.02	- 1390.14	- 0.400	1

$Q_1 = - 1964.99 \text{ mJ}$, $Q_2 = - 574.85 \text{ mJ}$, $Q_3 = - 1390.14 \text{ mJ}$.

表 3 稀释/ 结晶动力学实验结果

Table 3 The experimental results of the dilution/ crystallization kinetics

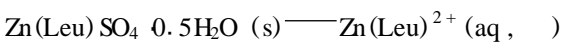
$m(\text{溶质})/\text{g}$	$m(\text{溶剂})/\text{g}$	$m(\text{稀释剂})/\text{g}$	$- Q / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$\frac{\text{d}Q}{\text{d}t} = k_2 \left(1 - \frac{Q}{Q_0} \right) + a$		$\frac{\text{d}m}{\text{d}t} = k_1 m (c - c_0) + b$		
				$k_2 \times 10^3 / (\text{J} \cdot \text{s}^{-1})$	$a \times 10^4 / (\text{J} \cdot \text{s}^{-1})$	r	$k_1 \times 10^3 / \text{s}^{-1}$	$b \times 10^5 / (\text{g} \cdot \text{s}^{-1})$
Zn(Leu) SO ₄ · 0.5H ₂ O (0.0905)	H ₂ O (0.2991)	丙酮 (1.1850)	17.1	8.80	4.00	0.999	1.04	2.34
			17.5	8.84	3.60	0.997	1.02	2.06
			17.4	8.81	2.00	0.998	1.02	1.15
			17.6	8.79	3.80	0.996	1.01	2.16
			17.6	8.82	5.00	0.997	1.01	2.84
			17.0	8.85	4.40	0.998	1.05	2.59
			平均	17.4	8.82	3.80	1.25	2.19

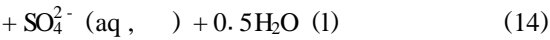
Q_0 ,总产热量; $\text{d}Q/\text{d}t$,时刻 t 的产热速率 ($\text{J} \cdot \text{s}^{-1}$) ; k_2 ,晶体生长速率常数; Q ,时刻 t 的产热量 (J) ; a ,BCG 常数; $\text{d}m/\text{d}t$,时刻 t 的晶体生长速率 ($\text{J} \cdot \text{s}^{-1}$) ; k_1 ,晶体生长速率常数; m 固体沉淀总质量 (g) ; c ,溶液中溶质的浓度 ($\text{g}/100 \text{ g}$ 溶剂) ; c_0 ,平衡饱和浓度 ($\text{g}/100 \text{ g}$ 溶剂) ; b ,BCG 常数.

测量过程中 ,不单有结晶热和稀释热 ,还包括有其他所有的热量 (如撞击热等) . 相对于结晶热和稀释热 ,他们都小到可以忽略不计 ,而且两次测量遇到的情况一样 ,互相抵消 . 因此 ,计算按图 3 的方框图原理进行是允许的 .

3.3 Zn(Leu) SO₄ · 0.5H₂O 的溶解焓

测定配合物溶解焓的样品池与图 1 略有不同 (图 4) . 配合物在水中的溶解反应如方程 (14) 所示 :





298.15 K时,配合物在去离子水中的溶解焓经6次测定为(3.17 ±0.09) kJ ·mol⁻¹.在实验条件下,溶解后终态溶液的pH值为5~6,水与样品的摩尔比值介于5136~16955之间,因此,可视_{sol} H_m为无限稀释状态下的溶解焓.

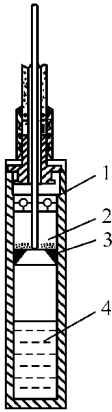


图4 样品池结构

1—量热池; 2—固体样品; 3—垫圈; 4—溶液

Figure 4 The structure of the sample cell

1—calorimetric cell; 2—solid sample; 3—spacer; 4—solution

依据盖斯定律,可由下式计算 Zn(Leu)²⁺ (aq) 的标准生成焓:

f,Zn(Leu)²⁺ (aq) H_m =
sol H_m + f,Zn(Leu)SO₄ · 0.5H₂O (s) H_m - f,SO₄²⁻ (aq) H_m -
0.5 f,H₂O (l) H_m = (- 1088.26 ±4.28) kJ ·mol⁻¹ (15)

这里, f,Zn(Leu)SO₄ · 0.5H₂O (s) H_m = (- 2286.86 ±4.26) kJ ·

mol⁻¹[7], f,SO₄²⁻ (aq) H_m = (- 909.60 ±0.40) kJ ·
mol⁻¹[12], f,H₂O (l) H_m = (- 285.830 ±0.042) kJ ·
mol⁻¹[12].

References

1 Mahmoud, M.; Abdel-monem, S.; Paul, M. *US* 4 039 681, **1977** [*Chem. Abstr.* **1977**, 87, 157196].
2 Taguchi, S.; Inokuchi, M.; Nakajima, N.; Inomata, M.; Natitoh, Y. *WO*10178, **1992** [*Chem. Abstr.* **1992**, 117, 258218].
3 Harvey, H. A. *US* 4 830 716, **1989** [*Chem. Abstr.* **1989**, 110, 219070].
4 Gao, S.-L.; Liu, J.-R.; Ji, M.; Zhang, F.-X.; Li, Z.-J. *Chin. Sci. Bull.* **1998**, 43, 1527.
5 Gao, S.-L.; Hou, Y.-D.; Liu, J.-R.; Chen, S.-P.; Ji, M.; Zhang, X.-Y. *Huaxue Tongbao* **1999**, 11, 30 (in Chinese).
(高胜利, 侯育冬, 刘建睿, 陈三平, 冀棉, 张晓玉, 化学通报, **1999**, 11, 30.)
6 Zhang, X.-Y.; Yang, X.-W.; Ji, M.; Gao, S.-L. *Chin. J. Appl. Chem.* **2000**, 17, 243 (in Chinese).
(张晓玉, 杨旭武, 冀棉, 高胜利, 应用化学, **2000**, 17, 243.)
7 Gao, S.-L.; Zhang, X.-Y.; Yang, X.-W.; Ji, M.; Chen, S.-P.; Shi, Q.-Z. *Chem. J. Internet* **2000**, 2, 12.
8 Burton, W. K.; Cabrera, N.; Grank, E. C. *Trans. R. Soc. London, Ser. A* **1951**, 243, 299.
9 Ji, M.; Liu, M.-Y.; Gao, S.-L.; Shi, Q.-Z. *Instrumentation Sci. Technol.* **2001**, 29, 53.
10 Marthada, V. K. *J. Res. NBS Standards* **1980**, 85, 467.
11 Fan, C.-M.; Ma, S.-L.; Gao, D.-W. *Chem. J. Chin. Univ.* **1986**, 7, 546 (in Chinese).
(樊春明, 马盛林, 郭德威, 高等学校化学学报, **1986**, 7, 546.)
12 CODATA *J. Chem. Thermodyn.* **1978**, 10, 903.

(A0206064 PAN, B. F.; DONG, H. Z.)