伯胺 N₁₉₂₃ 氯仿萃取盐酸振荡反应的量热法研究

于秀芳¹, 张洪林¹, 李向阳²

(1. 曲阜师范大学化学系, 山东 曲阜 273165;

2. 山东威海进出口商品检验检疫局, 山东 威海 26400)

摘要: 在不同温度和酸度时, 利用滴定微量量热法测定了伯胺 N₁₉₂₃ 氯仿液萃取盐酸的振荡反应体系的热功率—时间曲线, 根据获得的振荡诱导期(t_{in}), 第一振荡周期($t_{p,1}$)的数据, 计算了表现活化能和反应级数, 建立了下列关系式:

$$t_{in} \propto c^{0.1472} \exp\left(\frac{1348.6}{T}\right) \quad t_{p,1} \propto c^{0.2413} \exp\left(\frac{4331.4}{T}\right)$$

关键词: 萃取振荡反应; 伯胺 N₁₉₂₃; 盐酸; 滴定微量量热法

中图分类号: 0654 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-858X(2003)01-0059-03

自从苏联化学家贝洛索夫发现在酸性介质中溴酸盐在铈离子催化下氧化柠檬酸的振荡反应之后, 化学振荡引起了许多研究者的关注。高执棣^[1]、许海涵^[2]、贺占博^[3]等对化学振荡都进行了深入研究, 取得了一些突破性进展。

前文^[4,5]曾报道了 B-Z 振荡反应体系的量热曲线和生物振荡体系的微量量热法研究结果。在此基础上, 作者发现了一种新的振荡体系, 即溶剂萃取振荡体系, 测定了伯胺 N₁₉₂₃ 氯仿萃取盐酸的热功率—时间曲线, 把开始反应到第一次出现振荡峰所需要的时间为诱导期(t_{in}), 把第 1 个峰与第 2 个峰间所需时间为第 1 振荡周期($t_{p,1}$), 从而得到了诱导期(t_{in})、第 1 振荡周期($t_{p,1}$)的数据, 计算出了表现活化能和反应级数, 从而建立了诱导期、振荡周期与温度、盐酸的起始浓度间的关系式。

1 实验部分

1.1 仪器

滴定微量量热计由瑞典 Themometric AB 公司生产。恒温槽的恒温工作范围在 10~90℃ 之间, 温度精度 $\pm 2 \times 10^{-4}$ ℃。该仪器灵敏度高, 其最小检测值为 0.15 μW, 24h 基线飘移不大于 0.2 μW。

1.2 试剂

伯胺 N₁₉₂₃ 由上海有机化学研究所提供, 经文献方法提纯, 伯胺质量分数 > 99.8%, 含氮 3.61×10^{-3} mol/g, 平均分子量 277。氯仿, 分析纯, 进口分装(中国医药上海化学试剂站)。盐酸, 分析纯, (南京化学试剂厂)。

1.3 溶液

称取计算量的伯胺 N₁₉₂₃, 配成浓度为 0.500 mol/L 的氯仿溶液。

用二次蒸馏水配制浓度为 0.100 mol/L 的盐酸溶液。

1.4 实验方法

本实验采用 4 mL 不锈钢安瓶滴定微量量热计,取伯胺 N₁₉₂₃ 氯仿液 1 mL 放入不锈钢安瓶中,把滴定微量量热计的连杆上绕细塑料管,管中盛有一定浓度的盐酸溶液,作为反应体系;安瓶放入仪器预热处预热 1h 后,将反应体系的安瓶放到仪器测量处,继续预热塑料管中的酸溶液 1h,当温度恒定后,并将反应体系的搅拌系统打开,使转速为 120 r/min,迅速把预热好的塑料管中的盐酸溶液 1mL 注入安瓶中,进行萃取振荡体系的热功率—时间曲线的测定,当记录笔画出平行与基线的直线时即认为实验结束。然后把测量的反应体系换成参比液,在安瓶中

放入 1 mL 氯仿,同法进行实验,以便修正由于搅拌引起的误差。

2 结果与讨论

2.1 温度对萃取振荡体系的影响

本实验首先测定了在不同温度时,0.500 mol/L 伯胺 N₁₉₂₃ 氯仿液萃取 0.100 mol/L 盐酸体系的热功率—时间曲线,每个温度测定 3 次,曲线基本相同,对 t_{in} 及 $t_{p,1}$ 取平均值,得到了诱导期(t_{in})、第一振荡周期($t_{p,1}$)的数据,其数据见表 1。

表 1 在不同温度时萃取盐酸振荡反应的 t_{in} 和 $t_{p,1}$ 值

Table 1 Values of t_{in} and $t_{p,1}$ at different temperatures for the extraction hydrochloric acid.

temperature/K	298	303	308	313
induction period/min	485	450	420	390
first oscillation period/min	360	280	220	180

按照文献的方法,根据 $\ln \frac{1}{t} = -\frac{E}{RT} + C$ 式,由

$$E_{p,1} = 36.011 \text{ kJ/mol} \quad (2)$$

t_{in} , $t_{p,1}$ 的数据可建立 $\ln \frac{1}{t} \sim \frac{1}{T}$ 的关系式,从而得出表现活化能 E,其方程式为:

$$\ln \frac{1}{t_{in}} = -1.6591 - \frac{1348.6}{T} \quad r = -0.9998$$

$$E_{in} = 11.212 \text{ kJ/mol} \quad (1)$$

$$\ln \frac{1}{t_{p,1}} = 8.6560 - \frac{4331.4}{T} \quad r = -0.9993$$

2.2 起始盐酸浓度对萃取振荡体系的影响

测定了 0.5 mol/L 伯胺 N₁₉₂₃ 氯仿溶液萃取不同起始浓度的盐酸体系的热功率—时间曲线,得到了诱导期(t_{in})、第 1 振荡周期($t_{p,1}$)的数据,见表 2。

表 2 308K,不同起始浓度的盐酸振荡反应的 t_{in} 和 $t_{p,1}$ 的数据

Table 2 Values of t_{in} and $t_{p,1}$ at different concentrations of hydrochloric acid and 308K

acid's concentration / mol · L ⁻¹	0.025	0.05	0.10	0.20
induction period/min	340	375	420	460
first oscillation period/min	150	180	220	245

按照文献的方法,由表 2 中的数据,可建立 $\ln t - \ln c$ 的关系式,其方程式为

根据不同温度和不同起始浓度盐酸萃取体系的热功率—时间曲线,计算了表观活化能和起始浓度盐酸体系的反应级数,从而建立了下列关系式

$$\ln t_{in} = 6.3717 + 0.1472 \ln c \quad n_{in} = 0.1472$$

$$r = 0.9992$$

$$\ln t_{p,1} = 5.9139 + 0.2413 \ln c \quad n_{p,1} = 0.2413$$

$$r = 0.9929$$

$$t_{in} \propto c^{0.1472} \exp\left(\frac{1348.6}{T}\right)$$

$$t_{p,1} \propto c^{0.2413} \exp\left(\frac{4331.4}{T}\right)$$

萃取振荡体系是在测定萃取反应热效应时发现的,该萃取体系在氯仿作溶剂时表现出振荡,从不同温度时的萃取振荡反应热功率—时间曲线可得到诱导期(t_{in})和第 1 振荡周期($t_{p,1}$),由表 1 可见, t_{in} 、 $t_{p,1}$ 的数值都随着温度的升高而降低;在相同温度下, t_{in} 、 $t_{p,1}$ 的数值是随着盐酸浓度的增加而增加。

萃取振荡体系的热功率—时间曲线反映出萃取振荡反应的许多信息,如振荡周期,表现活化能,反应级数等,这些数据对于研究萃取振荡体系的性质是很有意义的。

参考文献:

- [1] 高执棣,刘君利,韩德刚,等. 间二苯酚—KBrO₃—H₂SO₄ 体系化学振荡的研究[J]. 物理化学学报, 1993, 9(2): 218—223.
- [2] 李和兴,蒋萍初,许海涵. 3,4-二羟基苯甲酸—BrO₃⁻—Fe(phen)₃²⁺—H₂SO₄ 体系中的振荡现象[J]. 高等学校化学学报, 1991, 12(10): 1400—1402.
- [3] 贺占博,黄智,顾惕人. 聚乙二醇对振荡反应的影响[J]. 物理化学学报, 1995, 11(8): 741—745.
- [4] Sun Haitao, Wang Xuezhong, Liu Yongjin, et al. Calorimetric curves of B—Z oscillation reaction systems at different temperatures[J]. J. Therm. Anal. Cal., 1999, (58): 117—120.
- [5] Zhang Honglin, Yu Xiufang, Yu Li, et al. Study of a biological oscillation system by a microcalorimetric method[J]. J. Therm. Anal. Cal., 2001, (65): 755—760.

Microcalorimetric Study of the Extraction Oscillation System for the Extraction of Hydrochloric Acid With Primary Amine N₁₉₂₃ in Chloroform

YU Xiu-fang¹, ZHANG Hong-lin¹, LI Xiang-yang²

(1. Department of Chemistry, Qufu Normal University, Qufu Shandong 273165, China;

2. Shandong Weihai Commodity Inspection and Testing Bureau Weihai 264400, China)

Abstract: The power-time curves of the extraction oscillation system were determined at different temperatures for the extraction of hydrochloric acid with primary amine N₁₉₂₃ in chloroform, using the titration microcalorimetric method. The apparent activation energy and reaction orders were calculated, from the induction period (t_{in}) and the first oscillation period ($t_{p,1}$). The following relationship were established: $t_{in} \propto c^{0.1472} \exp\left(\frac{1348.6}{T}\right)$, $t_{p,1} \propto c^{0.2413} \exp\left(\frac{4331.4}{T}\right)$.

Key words: Extraction oscillation system; Primary amine N₁₉₂₃; Hydrochloric acid; Titration microcalorimetric method.