

量热法测定氯化钆与甘氨酸配合物的标准生成焓

周传佩^{1,2} 陈文生^{1,3} 刘义^{*1} 章习哲² 屈松生¹

(¹ 武汉大学化学与环境科学学院, 武汉 430072)

(² 湖北药检高等专科学校, 武汉 430064)

(³ 湖北教育学院, 武汉 430060)

关键词: 稀土氯化物 氯化钆 甘氨酸 标准生成焓

分类号: O642.3

稀土在生命科学领域的研究日益受到人们关注, 稀土化合物所具有的抑菌、抑癌、消炎等作用及其作用机理的探讨已有报道^[1-3]。最近几年稀土在生物领域中的研究又有了新的突破和进展, 从稀土与氨基酸、蛋白质、膜脂及膜蛋白的作用到其对 DNA、RNA 的影响^[1,4], 从稀土的分子水平、细胞及亚细胞水平到动物整体实验的系统研究^[5,6]等, 分别从不同的层次、不同的水平研究了稀土的生物效应。但至目前为止, 稀土的生物效应机理及其对人体的影响尚未得到令人满意的解释。由于氨基酸是构成人体蛋白质的基本单位, 故研究稀土与氨基酸的相互作用可为探索稀土在生物体内的代谢及其生物及药理效应提供基础。自从 Anglileri 报道了 $\text{La}(\text{Gly})_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的抗肿瘤作用后^[7], 人们对稀土氯化物与甘氨酸的作用倍加注意, 但所见报道多是研究这类配合物的制备和性质^[8-10], 对其热化学性质的研究报道则较少见。由于稀土氨基酸配合物的热化学数据对从理论上深入开展稀土生物效应的研究是必要的, 因此稀土氨基酸配合物的热化学性质研究有重要的意义。

氯化钆与甘氨酸配位反应的热化学性质研究尚未见报道, 本实验用溶解量热法, 以 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 为量热溶剂, 在具恒温环境的反应热量计^[11]中, 于 298.2K 的恒温温度下, 分别测定了反应物 $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 3\text{Gly}(\text{s})$ 和产物 $\text{Sm}(\text{Gly})_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 的溶解焓, 根据热化学原理设计一个热化学循环, 可计算得到六水氯化钆和甘氨酸配位反应的反应焓, 并进一步估算出 $\text{Sm}(\text{Gly})_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的标准生成焓。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

日本岛津 UV-260 型紫外可见光谱仪; PRT-2 型热重差热分析仪; WZS-1 型阿贝折光仪; 参照英国伦敦大学皇家霍洛威和贝特福德学院 Finch 教授所提供的经改进研制的具恒温环境的反应热量计, 该热量计由以下几部分组成: DWT-702 型精密温度自动控制仪, SKB-A 型库伦仪, 恒温装置及 3056 型自动记录仪。

收稿日期: 2000-12-13。收修改稿日期: 2001-03-08。

国家自然科学基金资助项目(No. 29773033)和湖北省教委科研计划资助项目(No. 99CO44)。

* 通讯联系人。

第一作者: 周传佩, 女, 51 岁, 副教授, 武汉大学化学与环境科学学院访问学者; 研究方向: 生物热化学。

$\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A. R. 级), 含量大于 99.9%, 上海康达试剂厂生产; Glycine 为生化试剂, 华美生物工程公司分装; HCl (A. R. 级); 量热标准物质 KCl 高纯试剂, 含量高达 99.99%, 使用前在 135°C 下烘 6h; 实验用水均为二次蒸馏水。

1.2 $\text{Sm}(\text{Gly})_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 的制备

按文献^[12]提供的方法制备 $\text{Sm}(\text{Gly})_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 分别准确称取一定量已干燥至恒重的 $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 与 $\text{Gly}(\text{s})$, 二者物质的量的比为 $n(\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{s}) : n(\text{Gly}, \text{s}) = 1 : 3$, 加水溶解至清, 在 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 水浴上反应 5h 左右, 经冷却后析出浅黄色晶体, 过滤, 用少量乙醇洗涤, 置 P_2O_5 真空干燥器干燥至恒重, 经分析其组成为 $\text{Sm}(\text{Gly})_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

1.3 标定热量计

本实验所用热量计的恒温原理、构造及标定见文献^[11]所述, 实验前用高纯 KCl 对热量计进行标定, 测试温度为 298.2K , 标定时 KCl 与 H_2O 的物质的量之比为: $n(\text{KCl}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1110$, 经 5 次测定所得 KCl 的溶解焓为: $\Delta_f H_m^\ominus(298.2\text{K}) = 17567 \pm 21\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

同等测定条件下 KCl 的溶解焓的文献值为:

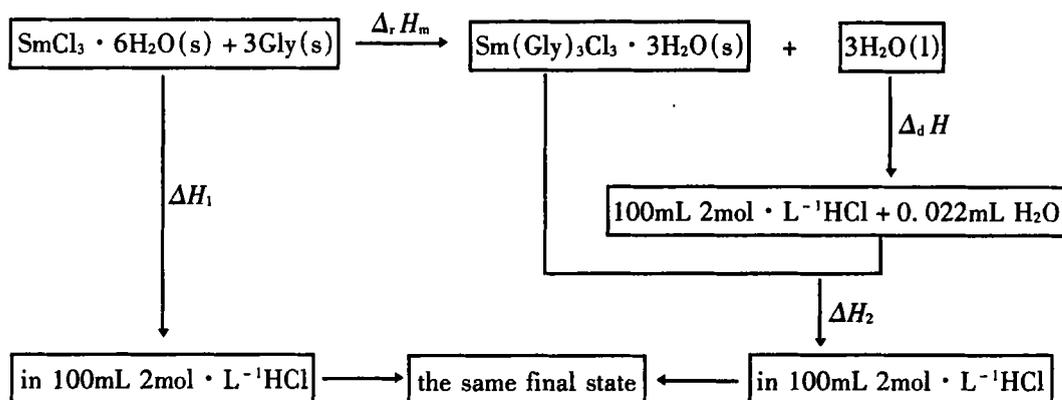
$$\Delta_f H_m^\ominus(298.2\text{K}) = 17536 \pm 9\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}[13]$$

标定结果与文献值误差小于 0.5%, 证明本热量计的准确度与精确度均合要求。

1.4 反应焓的测定

1.4.1 溶剂的选择及热循环设计

选择 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 作量热溶剂, 反应物与产物均能很快溶解, 分别测定反应物及产物溶解过程的热效应, 设计如下热循环, 即可测定 $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 Gly 生成 $\text{Sm}(\text{Gly})_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的反应焓。



根据 Hess 定律: $\Delta_r H_m = \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta_d H$

1.4.2 ΔH_1 的测定

按 1:3 的物质的量的比分别准确称取一定量的已研细的 $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 Glycine, 先将 $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 置于热量计的加样装置中, 再移取 $100\text{mL} 2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 于反应池内, 调整热量计至体系恒温为 298.2K 后将 $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入。测试完毕后, 将加样装置取出, 吹干, 再装入已称量好的 Glycine, 重新置于反应池内, 调整热量计至体系恒温为 298.2K 时将 Glycine 样品加入到已溶有 $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液中测试。经 5 次测试所得结果见表 1。

1.4.3 ΔH_2 的测定

准确称取物质的量与 $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等同的一定量的 $\text{Sm}(\text{Gly})_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 置于加样装置

中,用微量进样器取 0.022mL H₂O 加入已装有 100mL 2mol · L⁻¹ HCl 的反应池中,待体系恒温至 298.2K 时将样品加入,经 5 次测试所得实验结果见表 2。

表 1 $n(\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Gly}) = 1 : 3$ 时在 100mL 2mol · L⁻¹ HCl 中的溶解焓

Table 1 Dissolution Enthalpies of $n(\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Gly}) = 1 : 3$ in 100mL 2mol · L⁻¹ HCl(aq) (298.2K, $R = 1350.3\Omega$, $I = 9.997\text{mA}$)

No.	W/g	$\Delta E_s/\text{mV}$	$\Delta E_e/\text{mV}$	Q_e/J	Q_s/J	$\Delta_r H_m/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	t/s	$\Delta_r H_m(\text{total})/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
1	SmCl ₃ · 6H ₂ O	0.1457	1.6500	1.6700	7.6219	7.5306	(-)18855.5	56.48
	Gly	0.0903	2.0200	1.9250	8.8108	9.2456	(+)23057.8	65.29
2	SmCl ₃ · 6H ₂ O	0.1461	1.6600	1.6800	7.6921	7.6005	(-)18978.4	57.00
	Gly	0.0900	2.0100	1.9200	8.8257	9.2394	(+)23119.2	65.40
3	SmCl ₃ · 6H ₂ O	0.1459	1.6550	1.6900	7.7245	7.5645	(-)18914.4	57.24
	Gly	0.0904	2.0400	1.9500	8.8661	9.2753	(+)23106.3	65.70
4	SmCl ₃ · 6H ₂ O	0.1459	1.6550	1.6750	7.6449	7.5536	(-)18887.1	56.65
	Gly	0.0898	2.0000	1.9000	8.7366	9.1964	(+)23062.8	64.74
5	SmCl ₃ · 6H ₂ O	0.1463	1.6700	1.6900	7.6853	7.5944	(-)18937.2	56.95
	Gly	0.0900	2.0050	1.9100	8.7784	9.2380	(+)23141.3	65.05
ave								4183.0 ± 26

表 2 Sm(Gly)₃Cl₃ · 3H₂O(s) 在 100mL 1.999mol · L⁻¹ HCl 溶液中的溶解焓

Table 2 Dissolution Enthalpies of Sm(Gly)₃Cl₃ · 3H₂O(s) in 100mL 1.999mol · L⁻¹ HCl(aq) (298.2K, $R = 1350.3\Omega$, $I = 9.997\text{mA}$)

No.	$W_{\text{Sm}(\text{Gly})_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}/\text{g}$	$\Delta E_s/\text{mV}$	$\Delta E_e/\text{mV}$	Q_e/J	Q_s/J	t/s	$\Delta_r H_m/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
1	0.2149	0.9950	0.9975	4.6274	4.6158	34.29	(+)11511.9
2	0.2146	0.9875	1.0000	4.6638	4.6055	34.56	11502.4
3	0.2145	0.9925	0.9975	4.6369	4.6137	34.36	11528.0
4	0.2151	0.9950	1.0050	4.6719	4.6254	34.62	11525.2
5	0.2147	0.9750	0.9750	4.6220	4.6220	34.25	11538.1
ave							11521.1 ± 14

note: ΔE_s : the thermal electromotive force change of sample dissolve(mV);

ΔE_e : the thermal electromotive force change of electro-calibration(mV);

$Q_e = I R t$;

$Q_s = (\Delta E_s / \Delta E_e) Q_e$;

$\Delta_r H_m = Q_s (M / W)$

(M : apparent molecular weight; W : solute weight)

2 结果与讨论

2.1 测定数据和配位反应的标准反应焓的计算

从以上测试结果,可计算配位反应的反应焓:

$$\Delta_r H_m = \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta_d H = -7.3381 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

从文献^[14]可知:在实验条件下,0.022mL H₂O 加入到 100mL 2mol · L⁻¹ HCl 溶液中的稀释热 $\Delta_d H$ 数值极微小,可忽略不计。

2.2 Sm(Gly)₃Cl₃ · 3H₂O 标准生成焓的计算

根据热化学原理:

$$\Delta_f H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(\text{Sm}(\text{Gly})_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, \text{s}) + 3 \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{s}) - 3 \Delta_f H_m^\ominus(\text{Glycine}, \text{s})$$

其中, 从文献^[15]可知: $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298.2\text{K}) = -285.83\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{s}, 298.2\text{K}) = -2870.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

从文献^[16]可知: $\Delta_f H_m^\ominus(\text{Glycine}, \text{s}, 298.2\text{K}) = -537.23\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

故 298.2K 时 $\text{Sm}(\text{Gly})_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的标准生成焓为:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\ominus(\text{Sm}(\text{Gly})_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, \text{s}) &= \Delta_f H_m^\ominus - 3 \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{s}) \\ &+ 3 \Delta_f H_m^\ominus(\text{Glycine}, \text{s}) = -3631.74\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

2.3 讨论

(1) 在 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 量热溶剂中, $(\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 3\text{Gly}(\text{s}))$ 与 $\text{Sm}(\text{Gly})_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 均可快速溶解, 其量热效果准确。且通过测定二者在 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 中的溶解产物的吸收光谱和折光率, 发现二者吸收曲线几乎完全重叠(见图 1) ($\lambda_{m(\text{反})} = 212.4\text{nm}$; $\lambda_{m(\text{产})} = 212.4\text{nm}$; $A_{(\text{反})} = 2.799$, $A_{(\text{产})} = 2.784$), 折光率完全相同($\eta_D^{25^\circ\text{C}} = 1.3478$)。说明二者具相同的热力学状态。

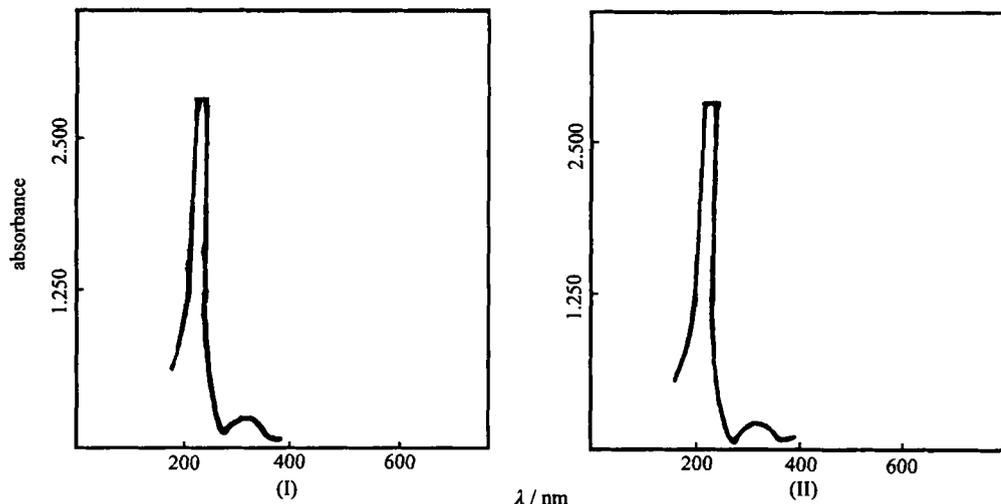


图 1 反应物(I)和产物(II)溶解产物的可见 - 紫外吸收光谱图

Fig. 1 UV-Vis spectra at the dissolution end point of the reactants (I) and products (II)

(2) 由于压力对凝固态物质的焓值影响很小, 故在计算时可将本实验结果视为标准态下的热化学数据, 由本实验所得结果, 推荐 $\text{Sm}(\text{Gly})_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在 298.2K 时的标准生成焓为 $-3631.74\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

参 考 文 献

- [1] ZHANG Hui(张 辉), FENG Jia(冯 嘉), ZHU Wei-Fang(朱为方) *Xitu(Chinese Rare Earths)*, 1999, 20(2), 23.
- [2] LI Xiao-Bin(李晓滨), ZHOU Ai-Ru(周爱儒), YU Wen-Hua(俞文华) et al *Zhongguo Xitu Xuebao(Journal of the Chinese Rare Earth Society)*, 2000, 18(2), 156.
- [3] LIU Xiao-Lei(刘晓雷), CHEN Chao-Jun(陈朝军), WANG Hong-Yu(王宏宇) et al *Xitu(Chinese Rare Earths)*, 1997, 18(5), 13.
- [4] YANG Wei-Dong(杨维东), WANG Ting(王 艇), LEI Heng-Yi(雷衡毅) et al *Xitu(Chinese Rare Earths)*, 2000, 21(3), 62.
- [5] SHEN Zhi-Guo(申治国), LEI Heng-Yi(雷衡毅), WEI Qing(魏 青) et al *Xitu(Chinese Rare Earths)*, 1999,

20(4), 42.

- [6] FENG Jia(冯嘉), ZHANG Hui(张辉), ZHU Wei-Fang(朱为方) et al *Zhongguo Xitu Xuebao*(*Journal of the Chinese Rare Earth Society*), **2000**, **18**(4), 356.
- [7] Anghileri L. J. *Arzneim-Forsch*, **1975**, **25**, 793.
- [8] GAO Sheng-Li(高胜利), XUE Hong-Fu(薛鸿福), ZHANG Wan-Long(张万龙) et al *Huaxue Xuebao*(*Acta Chimica Sinica*), **1994**, **52**, 693.
- [9] GAO Sheng-Li(高胜利), WANG Zhen-Jun(王振军), JIA Ying-Qi(贾婴琦) et al *Xitu*(*Chinese Rare Earths*), **1996**, **17**(1), 1.
- [10] CHEN Ju-Xiang(陈菊香), RAN Xing-Quan(冉新权), GUO Zhi-Zhen(郭志箴) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*(*Chemical Journal of Chinese Universities*), **1990**, **11**(6), 555.
- [11] WANG Cun-Xin(汪存信), SONG Zhao-Hua(宋昭华), XIONG Wen-Gao(熊文高) et al *Wuli Huaxue Xuebao*(*Acta Physico Chimica Sinica*), **1991**, **7**(5), 586.
- [12] WU Ji-Gui(吴集贵), DENG Ru-Wen(邓汝温), WANG Liu-Fang(王流芳) et al *Lanzhou Daxue Xuebao*(*Journal of Lanzhou University*), **1984**, **20**(3), 69.
- [13] Mnotgomery R. L. et al *J. Chem. Thermodynamics*, **1977**, **9**, 915.
- [14] Weast R. C. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press: Florida, **1989 ~ 1990**, D-121.
- [15] Wagman D. D., Erans W. H., Parker V. B. et al *The NBS tables of Chemical Thermodynamic Properties*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Suppl. 2, **1982**, **11**, 2.
- [16] Sober H. A., Harte R. A. *Handbook of Biochemistry, Selected Data for Molecular Biology, 2nd Edition*, The Chemical Rubber Co.: Ohio, **1971**, B-63.

The Determination of the Calorimetry of the Standard Molar Formation Enthalpy of Coordination Compound of Samarium Chloride with Glycine

ZHOU Chuan-Pei^{1,2} CHEN Wen-Sheng^{1,3} LIU Yi¹ ZHANG Xi-Zhe² QU Song-Sheng¹

(¹ College of Chemistry and Environment Science, Wuhan University, Wuhan 430072)

(² Hubei College of Pharmacy and Clinical Laboratory Science, Wuhan 430064)

(³ Hubei Education College, Wuhan 430060)

The molar dissolution enthalpy of the reactants and the products of the coordination reaction of Samarium Chloride with Glycine have been measured by isoperibol solution calorimetry, the calorimetric solvent is 2 mol · L⁻¹ HCl solution. The standard molar reaction enthalpy $\Delta_r H_m^\ominus(298.2\text{K})$ is -7.3381 kJ · mol⁻¹. From the results and other auxiliary quantities, the standard molar enthalpy of formation of the new coordination compound has been calculated to be $\Delta_f H_m^\ominus(\text{Sm}(\text{Gly})_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, \text{s}, 298.2\text{K}) = -3631.74 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Keywords: rare earth chloride samarium chloride glycine
standard molar formation enthalpy