

## 高氯酸钆与脯氨酸形成配合物的反应热化学研究

张大顺<sup>1</sup> 刘平<sup>1</sup> 卢基林<sup>1</sup> 王春艳<sup>1</sup> 吴新明<sup>2</sup> 屈松生<sup>\*,2</sup>

(<sup>1</sup> 湖南常德师范学院化学系, 常德 415003)

(<sup>2</sup> 武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072)

关键词: 热化学 高氯酸钆 脯氨酸  $[\text{Gd}_2(\text{Pro})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6$  标准生成焓  
分类号: O614.33+9 0642.3

稀土氨基酸配合物具有许多特殊的性能。1975年 Anghileri 等报到了氯化镧与甘氨酸的配合物具有抗肿瘤作用<sup>[1]</sup>, 此后人们又陆续发现这类配合物在医药、防腐剂、动物饲料、农用微肥、钙离子探针、羊毛染色等方面具有广泛的实用价值<sup>[2,3]</sup>, 因而引起人们对研究稀土氨基酸配合物的兴趣。但目前这类配合物的制备和性质报道较多<sup>[4,5]</sup>, 基础热化学的研究尚待展开<sup>[6]</sup>。

本文采用具有恒温环境的反应热量计, 以  $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 作溶剂, 分别测定了配位反应的反应物  $[\text{Gd}_2\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{Pro} + 6\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  和生成物  $\{[\text{Gd}_2(\text{Pro})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 + 6\text{NaCl}\}$  的溶解焓, 通过设计的一个化学循环得到稀土高氯酸盐与脯氨酸配合物  $[\text{Gd}_2(\text{Pro})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6$  的反应焓, 进而计算出该配合物在 298.15K 时的标准生成焓。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与试剂

日本岛津 DT-20 热重分析仪; 美国 P. E. 公司 DTA-1700 型差热分析仪; 日本岛津 UV-240 型紫外可见光谱仪; WZS-1 型阿贝折光仪(上海市实验仪器厂); 武汉大学改进的具有恒温环境的反应热量计。

$\text{Gd}_2\text{O}_3$ , 含量 > 99.95%, 包头钢铁公司稀土研究室产品; Pro(脯氨酸), 生化试剂, 上海化学试剂公司生产, 含量 > 99%;  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 化学纯试剂;  $\text{NaCl}$ ,  $\text{HClO}_4$  分析纯试剂; HCl 优级纯试剂; 所有固体样品实验前均经真空干燥处理, 所有实验用水为二次蒸馏水。

#### 1.2 稀土高氯酸盐-脯氨酸配合物的合成及测定

按文献<sup>[7]</sup>合成方法合成了稀土高氯酸盐-脯氨酸配合物。用 EDTA 络合滴定确定了配合物中 Gd 的含量, 进一步用日本岛津 DT-20B 型热重分析仪和美国 P. E. 公司 DTA-1700 型差热分析仪对样品进行了热重和差热分析。

#### 1.3 $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的合成及测定

按文献<sup>[8]</sup>合成方法合成了  $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  配合物。用 EDTA 络合滴定和热分析仪等对其进

收稿日期 2001-05-16。收修改稿日期: 2001-07-13。

湖北省教委科研计划资助项目 (No. 99C044), 湖南省教育厅科研资助项目 (No. 00C282)。

\* 通讯联系人。E-mail: ipc@whu.edu.cn

第一作者: 张大顺, 男, 39岁, 硕士, 研究方向: 无机化学。

行了组成鉴定。

#### 1.4 溶解焓的测定

溶解焓的测定是在武汉大学热化学实验室改进的反应热量计上进行的。该仪器控温精度为  $\pm 1 \times 10^{-3} \text{K}$ , 测温灵敏度为  $\pm 1 \times 10^{-4} \text{K}$ 。用美国标准局标准物质 THAM(NBS-742a) 和 KCl 在 298.2K 下对仪器进行标定, 误差小于 0.5%<sup>[9]</sup>。电能标定装置经过校正, 恒流源的电流精度达 0.02%, 计时精度为 0.01 秒。

## 2 结果与讨论

### 2.1 稀土配合物、氯化物的含量、组成及结构确定

稀土配合物经 EDTA 化学滴定分析知组分 Gd 含量是 18.66%。由热重和差热分析知样品的分解过程有 3 步, TG 曲线显示: 393.1K(120℃) 前, 有二个失重峰, 二步共失重约 4%, 这与配合物失去 4 个配位水相当, 523.1 ~ 648.1K(250 ~ 375℃) 有一大的失重峰, 失重约 48.2%。DTA 曲线在 333.1K(60℃) 和 403.1K(130℃) 附近各有一吸热峰, 2 个峰的面积相当。第 3 个峰为一放热尖峰, 峰温 586.4K(313.3℃)。热重、差热分析表明, 样品的热分解可能是先依次分 2 步各失 2 个内配位水, 再失去氨基酸, 失去氨基酸的同时, 高氯酸盐与氨基酸的氧化反应也在进行。对照文献<sup>[8]</sup>知样品是结构式为  $[\text{Gd}_2(\text{Pro})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6$ 。根据 EDTA 络合滴定的结果, 样品  $[\text{Gd}_2(\text{Pro})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6$  的纯度是 99.0%。

稀土氯化物经 EDTA 化学滴定和热重等分析证明其结构是  $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

### 2.2 样品的标准生成焓

实验采用的具有恒温环境的反应热量计, 实验前用量热标准物质 KCl 对其进行标定。测试温度 298.15K, KCl 与水的物质的量之比为 1:1110, 经多次测试 KCl 的溶解焓为  $17560 \pm 29 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 结果与相同条件下的文献值  $17536 \pm 9 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$  相符, 证实本热量计的准确度与精确度均符合要求。量热标准物质 KCl 为含量达 99.99% 的高纯试剂, 使用前在 408.1K(135℃) 下烘 6h。

#### 2.2.1 设计辅助化学反应式

为求出样品  $[\text{Gd}_2(\text{Pro})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6$  的标准生成焓, 在常压、298.15K 下设计一如下辅助化学反应式:  $2\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 6\text{Pro}(\text{s}) + 6\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow [\text{Gd}_2(\text{Pro})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6(\text{s}) + 6\text{NaCl}(\text{s}) + 14\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ , 实验发现  $2 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 能将反应物、产物溶解到相同终态, 测出反应物和产物在  $2 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 的溶解焓, 则可通过设计一化学循环求出该反应的反应焓和样品  $[\text{Gd}_2(\text{Pro})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6$  的标准生成焓。

#### 2.2.2 设计热化学循环

设计图 1 热化学循环即可求出化学反应的反应焓  $\Delta_r H^\ominus$ 。

根据 Hess 定律:  $\Delta_r H^\ominus = \Delta_s H_1 - \Delta_s H_2 - \Delta_d H$ ,  $\Delta_d H$  为 0.0226g  $\text{H}_2\text{O}$  加入 100mL  $2 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 中的稀释焓, 其值极小, 可以忽略不计。测出溶解焓  $\Delta_s H_1$  和  $\Delta_s H_2$  即可算出  $\Delta_r H^\ominus$ ,  $\Delta_r H^\ominus = \Delta_s H_1 - \Delta_s H_2$ 。

#### 2.2.3 $\Delta_s H_1$ 、 $\Delta_s H_2$ 的测定

溶解焓  $\Delta_s H_1$ 、 $\Delta_s H_2$  是在常压、298.15K 下按图 1 热化学循环图, 将反应物、产物按化学反应方程式的配比, 分别称取  $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : 0.0666g, Pro: 0.0619g,  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : 0.0755g 和  $[\text{Gd}_2(\text{Pro})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6$ : 0.1500g, NaCl: 0.0314g 装入样品池, 通过溶解过程测出。溶解介质

是 100mL  $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HCl 溶液。实验温差靠热敏电阻通过直流惠斯顿电桥配合记录仪跟踪, 能当量通过电标定方法经雷诺图校正给出。加热电阻  $R = 1350.3\Omega$ , 电流  $I = 9.997 \times 10^{-3}\text{A}$ 。实验分别平行测定 5 次, 实验数据及平均结果分别列于表 1、表 2。电标定热  $Q_e = I^2 R t$ , 溶解热  $Q_s = (E_s/E_e) Q_e = \Delta_s H$ ,  $E_s$ 、 $E_e$  已经过校正。

表 1 反应物  $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Pro,  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  在 100mL  $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液中的溶解焓

**Table 1 Dissolution Enthalpies of the Reactants:  $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Pro,  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$**   
( $n_{\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{Pro}} : n_{\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 2 : 6 : 6$ ) in 100mL  $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl

No.	$W_1/\text{g}$	$W_2/\text{g}$	$W_3/\text{g}$	$\Delta E_s/\text{mV}$	$\Delta E_e/\text{mV}$	$t/\text{s}$	$\Delta_s H_1/\text{J}$
1	0.0665	0.0618	0.0756	0.4920	0.5764	35.0	4.032
2	0.0665	0.0619	0.0755	0.5120	0.6275	36.2	3.986
3	0.0667	0.0619	0.0756	0.4854	0.5122	29.9	3.824
4	0.0667	0.0619	0.0755	0.5106	0.5604	34.0	4.181
5	0.0666	0.0618	0.0756	0.5028	0.5526	32.0	3.929
average	$\Delta_s H_1 = 3.990 \pm 0.059$						

note:  $W_1$ :  $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $W_2$ : Pro,  $W_3$ :  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

表 2 产物  $[\text{Gd}_2(\text{Pro})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6$ , NaCl 在 100mL  $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl + 0.0226g  $\text{H}_2\text{O}$  溶液中的溶解焓

**Table 2 Dissolution Enthalpies of the Products:  $[\text{Gd}_2(\text{Pro})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6$ , NaCl**  
( $n_{[\text{Gd}_2(\text{Pro})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6} : n_{\text{NaCl}} = 1 : 6$ ) in 100mL  $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl + 0.0226g  $\text{H}_2\text{O}$

No.	$W_4/\text{g}$	$W_5/\text{g}$	$\Delta E_s/\text{mV}$	$\Delta E_e/\text{mV}$	$t/\text{s}$	$\Delta_s H_2/\text{J}$
1	0.1501	0.0314	1.102	0.9902	55.3	8.305
2	0.1500	0.0314	0.9942	0.8042	50.1	8.358
3	0.1499	0.0313	1.036	0.9080	51.6	7.945
4	0.1501	0.0314	0.9784	1.116	68.0	8.045
5	0.1500	0.0314	1.062	0.9194	53.1	8.277
average	$\Delta_s H_2 = 8.186 \pm 0.081$					

note:  $W_4$ :  $[\text{Gd}_2(\text{Pro})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6$ ,  $W_5$ : NaCl

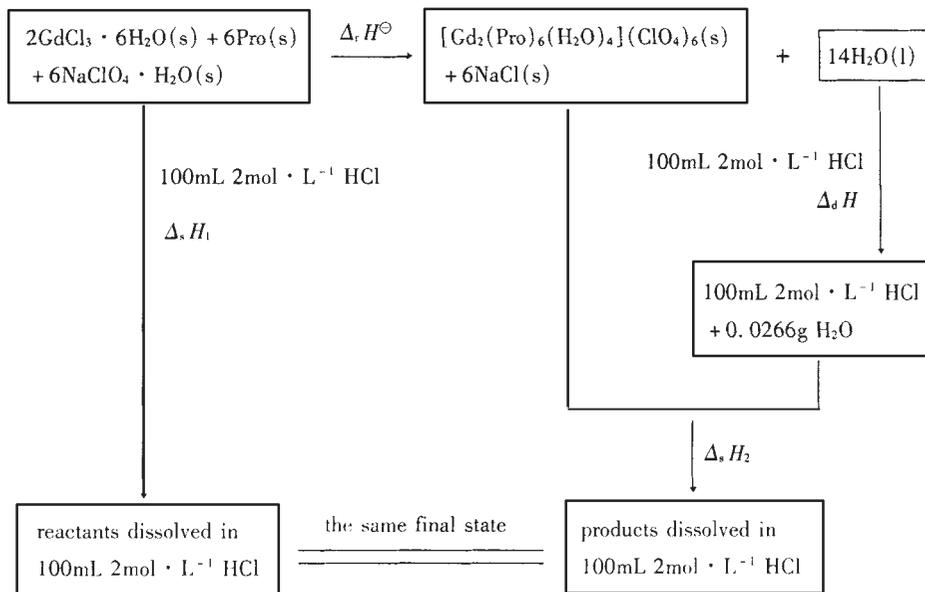


图 1 求化学反应焓  $\Delta_r H^\ominus$  的热化学循环

Fig. 1 Thermochemical cycle for measure of chemical reaction enthalpy  $\Delta_r H^\ominus$

### 2.2.4 反应焓变和 $[\text{Gd}_2(\text{Pro})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6$ 的标准生成焓计算

根据热力学原理知:

反应焓变:  $\Delta_r H^\ominus = \Delta_s H_1 - \Delta_s H_2 - \Delta_d H = \Delta_s H_1 - \Delta_s H_2 = \Delta_s H_1 - \Delta_s H_2 = 3.990\text{J} - 8.186\text{J} = -4.196\text{J}$ , 以  $0.1500\text{g} [\text{Gd}_2(\text{Pro})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6$  为标准, 将其换算成摩尔焓, 则  $\Delta_r H_m^\ominus = -46.829\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus \{[\text{Gd}_2(\text{Pro})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6, \text{s}, 298.15\text{K}\} + 6 \Delta_f H_m^\ominus (\text{NaCl}, \text{s}, 298.15\text{K}) + 14 \Delta_f H_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298.15\text{K}) - 2 \Delta_f H_m^\ominus (\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{s}, 298.15\text{K}) - 6 \Delta_f H_m^\ominus (\text{Pro}, \text{s}, 298.15\text{K}) - 6 \Delta_f H_m^\ominus (\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{s}, 298.15\text{K})$ 。

由文献<sup>[10]</sup>查得  $\text{NaCl}(\text{s})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ,  $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ,  $\text{Pro}(\text{s})$ ,  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$  的标准生成焓, 代入上式, 得  $[\text{Gd}_2(\text{Pro})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6$  的标准生成焓是:

$\Delta_f H_m^\ominus \{[\text{Gd}_2(\text{Pro})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6, \text{s}, 298.15\text{K}\} = -6532.745\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

## 2.3 讨论

### 2.3.1 稀释焓 $\Delta_d H$ 的计算

$0.0226\text{g H}_2\text{O}$  加入  $100\text{mL } 2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  (换算成质量摩尔浓度为  $2.1573\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 溶液中的稀释焓, 可将文献<sup>[11]</sup>提供的数据, 在  $m = 1.5 \sim 2.5\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  之间进行最小二乘法拟合, 经计算处理得出:

$\Delta_d H_{2.1573 \rightarrow 2.1567} = \Delta_d H_{2.1573 \rightarrow 0} - \Delta_d H_{2.1567 \rightarrow 0} = -1.075 \times 10^{-4}\text{kJ}$

计算表明, 在反应焓中忽略稀释焓的值是可行的。

### 2.3.2 相同热力学终态验证

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  $[2\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{Pro} + 6\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  和产物  $\{[\text{Gd}_2(\text{Pro})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 + 6\text{NaNO}_3 + 14\text{H}_2\text{O}\}$  在  $100\text{mL } 2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  溶液中均匀溶解的折光率  $\eta_D^{25^\circ\text{C}} = 1.3478$  和紫外光谱  $\lambda_{m1} = 222.00\text{nm}$ ,  $A_1 = 2.264$ ,  $\lambda_{m2} = 288.00\text{nm}$ ,  $A_2 = 0.6762$ , 发现二者的折光率和紫外光谱吻合。

测定表明, 所测终态具有相同的热力学状态 从而支持了所设计的热化学循环。

## 参 考 文 献

- [1] Anghileri L. J. *Arzneim Forsch*, **1975**, **25**, 793.
- [2] GUO Bo-Sheng (郭伯生) *Xitu (Chinese Rare Earth)*, **1999**, **20**(1), 64.
- [3] JIN Tian-Zhu (金天柱), YANG Chang-Qing (杨常青), YANG Qing-Chuan (杨清传) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chemical Journal of Chinese Universities)*, **1989**, **10**(2), 118.
- [4] GAO Sheng-Li (高胜利), JIANG Xiang-Wu (姜相武), SONG Di-Sheng (宋迪生) et al *Kexue Tongbao (Chinese Science Bulletin)*, **1990**, **35**(11), 828.
- [5] WANG Ze-Min (王则民) *Xitu (Chinese Rare Earths)*, **1992**, **13**(3), 39.
- [6] CHEN Wen-Sheng (陈文生), ZHOU Chuang-Pei (周传佩), LIU Yi (刘义) et al *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2000**, **16**(6), 983.
- [7] WANG Zeng-Lin (王增林), NIU Chun-Ji (牛春吉), HU Ning-Hai (胡宁海) et al *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **1993**, **51**, 257.
- [8] LI Gui-Zhi (李桂枝), LIU Yong-Ming (刘永明) *Xitu (Chinese Rare Earths)*, **1999**, **20**(4), 4.
- [9] 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 Senica*), **1991**, **7**(5), 586.

[10] Dean J. A. *Lange's Handbook of Chemistry*, 12th Ed., McGraw Hill Book Co.: New York, **1979**, p9-2.

[11] Weast R. C. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press: Florida, **1989**, D-121.

## Thermochemical Study of the Reaction of Gadolinium Perchlorate Coordinated with Proline

ZHANG Da-Shun<sup>1</sup> LIU Ping<sup>1</sup> LU Ji-Lin<sup>1</sup> WANG Chun-Yan<sup>1</sup>

WU Xin-Ming<sup>2</sup> QU Song-Sheng<sup>\*·2</sup>

(<sup>1</sup> Department of Chemistry, Changde Normal college, Changde 415003)

(<sup>2</sup> College of Chemistry and Molecular Science, Wuhan University, Wuhan 430072)

Crystal of rare-earth perchlorate complex compound with proline was synthesized. By using TG, DTA and chemical analytic method, and comparing with relative literatures, its structure was characterized as  $[\text{Gd}_2(\text{Pro})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6$ , and it has a purification of 99.0%. A thermochemical cycle was designed at 298.15K, measurements of solution calorimetry of the reactants  $[2\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{Pro} + 6\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  and the products  $\{[\text{Gd}_2(\text{Pro})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 + 6\text{NaCl}\}$  were carried out in an isoperibol reaction calorimeter, respectively. The calorimetric solvent used was  $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl. The chemical reaction and standard enthalpy of formation were calculated as:

$$\Delta_r H_m^\ominus = -46.829\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta_f H_m^\ominus([\text{Gd}_2(\text{Pro})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6, \text{s}, 298.15\text{K}) = -6532.745\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

**Keywords:** thermochemistry      gadolinium perchlorate proline  
 $[\text{Gd}_2(\text{Pro})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6$       standard enthalpy of formation