



氯化钐与甘氨酸配合物 $\text{Sm}(\text{Gly})_2\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 热化学研究

卢基林¹ 刘北平¹ 谭志诚^{*2} 张大顺¹ 陈远道¹ 李琳¹

(¹湖南文理学院化学化工系, 常德 415000)

(²中国科学院大连化学物理研究所热化学实验室, 大连 116023)

关键词: 热化学; 低温热容; 标准生成焓; 氯化钐-甘氨酸配合物

中图分类号: O614.33⁷; O642.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)09-1639-05

Thermochemical Study on Complex of Samarium Chloride with Glycine, $\text{Sm}(\text{Gly})_2\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

LU Ji-Lin¹ LIU Bei-Ping¹ TAN Zhi-Cheng^{*2} ZHANG Da-Shun¹ CHEN Yuan-Dao¹ LI Lin¹

(¹Department of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Arts and Science, Changde, Hunan 415000)

(²Thermochemistry Laboratory, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, Dalian, Liaoning 116023)

Abstract: A complex of samarium with glycine, $[\text{Sm}(\text{Gly})_2\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, was synthesized and characterized by DSC, TG and DTG. A possible mechanism of thermal decomposition of this complex was suggested. The heat capacities of the complex were measured by a precision adiabatic calorimeter over the temperature range from 82 to 375 K. The solution enthalpies of reactants $[\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{Gly}]$ and the products $[\text{Sm}(\text{Gly})_2\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}]$ were determined by an isoperibol solution-reaction calorimeter at 298.15 K, respectively; the standard molar enthalpy of formation of $[\text{Sm}(\text{Gly})_2\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ was calculated through a designed thermochemical cycle.

Key words: thermochemistry; low temperature heat capacity; standard enthalpy of formation; samarium chloride-glycine complex

稀土氨基酸配合物是一类具有特殊性质和功能的生物无机化合物,在生物、医药、动物饲料、农用微肥等许多领域都具有广泛的应用前景^[1-3]。在生物体内,稀土离子和钙离子常常与构成蛋白质的氨基酸残基(氨基、羧基等)结合,形成活性体。因此,对稀土氨基酸配合物的深入研究,有助于了解生物体的一些复杂生理和生命现象,从而引起人们对研究稀土氨基酸配合物的兴趣。目前这类配合物的制备和性质报道较多^[4],但基础热化学的研究报道较少,为此,我们进行了这方面的研究工作。

氯化钐与甘氨酸配合物, $\text{Sm}(\text{Gly})_2\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 的合成和结构已有报道^[4],但其热化学研究未见报道。

本文采用具有恒温环境的精密溶解-反应量热仪测定了 $\text{Sm}(\text{Gly})_2\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的标准生成焓,并用精密绝热量热仪测定了该配合物在 82~375 K 温区内的热容,通过 TG 分析推测了该固态配合物的热分解机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Sm_2O_3 纯度为 99.99%(湖南省稀土研究所),甘氨酸(Gly)为生化试剂(上海康达试剂厂),实验用 EDTA、NaOH、HCl、 HClO_4 等均为分析纯试剂,实验用水均为二次蒸馏水。主要仪器有:PE-2400 II 型元素分析

收稿日期:2007-03-26。收修改稿日期:2007-06-20。

国家自然科学基金资助项目(No.20373072)。

*通讯联系人。E-mail: tzc@dicp.ac.cn

第一作者:卢基林,男,46岁,副教授;研究方向:生物无机化学。

仪(PE 公司, USA), SRC-100 精密溶解-反应热量仪(武汉大学), AVATAR370 型红外光谱仪(NICOLET 公司, USA), ZRY-2P 型综合热分析(上海精密仪器公司), α WA 型阿贝折光仪(上海光学仪器厂), DSC-141 型示差扫描量热仪(SETARAM, France)。

1.2 配合物的合成

参照文献^[4]的方法, 将 21 g Sm_2O_3 溶于 100 mL 浓盐酸(分析纯)中, 在 60 °C 水浴上蒸发浓缩 2~3 h 后, 置于盛有硅胶的干燥器中结晶, 抽滤并用无水乙醇洗涤后, 得 $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体。用该晶体配制 50 mL 0.5 mol·L⁻¹ 的 SmCl_3 水溶液, 与 50 mL 1 mol·L⁻¹ 的甘氨酸水溶液混合, 用稀盐酸调节 pH 值至 2.5 左右, 在 60~65 °C 水浴上加热搅拌, 反应 7~8 h, 加热浓缩后在室温下缓慢挥发, 得到淡黄色棱状的氯化钐-甘氨酸配合物晶体, 用少量无水乙醇洗涤 3 次后, 置于盛有硅胶的干燥器中至恒重。

用 EDTA 滴定法确定配合物中稀土离子含量, 莫尔法确定配合物中氯含量, 用 PE-2400II 型元素分析仪测定 C、H、N 元素含量, 结果见表 1, 与文献^[4]报道的结果一致。

表 1 配合物的主要化学成分分析

Mass fraction	Sm	Cl	C	H	N
Found / %	32.51	22.56	10.85	3.26	6.12
Calcd ^[4] / %	32.62	23.08	10.42	3.50	6.08

用 AVATAR 370 型红外光谱仪分别测定了配合物和甘氨酸的红外光谱(KBr 压片法), 比较两者的红外光谱, 可知氯化钐与甘氨酸发生配位作用, 形成了氯化钐-甘氨酸配合物。

1.3 低温热容测定与热分析

应用高精度全自动绝热量热计^[5]测量该配合物的热容。量热计由样品池、内绝热屏、外保护屏、两组示差热电偶和高真空室组成, 用液氮作为冷媒, 样品池是一容积为 6 cm³ 的紫铜镀金容器。在测试时高真空室内保持 1×10^{-3} Pa 的高真空, 以防止对流传热。绝热量热计用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 标定, 在 78~400 K 温区, 热容测试值与美国标准局(NBS)的推荐值^[6]比较, 其误差小于 $\pm 0.2\%$ 。

绝热量热采用间歇式通入电能并随后测定平衡温度的方法, 加入能量与测定平衡温度交替进行。每次加入能量的时间约 10 min, 每个热容测试点的温升约 3 K。温度平衡期控制样品温度变化小于 1×10^{-3} K·min⁻¹。热容测定所用 $\text{Sm}(\text{Gly})_2\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 样品

量为 1.7941 g。

DSC 实验采用 DSC-141 型差式扫描量热仪, 在高纯氮(99.999%)气氛中进行, 流速 50 mL·min⁻¹, 升温速率 10 K·min⁻¹, 样品用量 3.16 mg。样品测试前, 在不同的加热速率下用 Hg、In、Sn、Pb 和 Zn 的熔点对差示扫描量热仪的温标进行校准, 测定标准物苯甲酸的熔点和熔化焓, 对差示扫描量热仪的热流速率进行校准。

用 ZRY-2P 型综合热分析进行热重分析。测试条件为: 样品质量为 8.93 mg, 在高纯氮(99.999%)气氛中进行, N_2 流速为 60 mL·min⁻¹, 升温速度为 10 °C·min⁻¹。

1.4 溶解焓测定

实验用 SRC-100 精密溶解-反应热量仪的原理、构造及标定方法参见文献^[7,8]。实验前用量热标准物质高纯 KCl 对热量计进行标定: KCl 与水的质量比为 1:1110, 测试温度为 298.15 K, 经 5 次平行测定得 KCl 在水中的溶解焓为 $(17\ 215 \pm 12)$ J·mol⁻¹, 与文献值^[9]比较, 误差小于 0.5%。

2 结果与讨论

2.1 低温热容的测定

实验测得的摩尔热容如表 2。将表 2 中的摩尔热容 $C_{p,m}$ 对绝对温度 T 作图, 见图 1。参照文献^[10], 摩尔热容 $C_{p,m}$ 与 T 的关系, 用最小二乘法拟合得如下多项式:

在 82~162 K 温区:

$$C_{p,m}/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) = 256.3153 + 73.6365 X + 5.6739 X^2 + 6.3796 X^3 \quad (1)$$

其中: $X = (T - 122)/40$ 。拟合函数的相关系数 $R^2 = 0.9997$ 。

在 248~375 K 温区:

$$C_{p,m}/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) = 755.1480 + 231.9868 X + 202.7064 X^2 + 148.4055 X^3 \quad (2)$$

其中: $X = (T - 311.5)/63.5$ 。拟合函数的相关系数 $R^2 = 0.9989$

由图 1 可知, 样品在 82~162 K 和 248~375 K 温区, 热容均随温度升高而增加, 且曲线光滑, 这表明在以上温区内, 样品是稳定的, 没有相变和热异常现象。但在 163~185 K 和 211~248 K 温区内, $C_{p,m}$ - T 曲线各有 1 个较小和较大的尖峰, 其峰值分别为 176.861 K 和 242.066 K, 表明在这 2 个温区内有热异常。在相同条件下对样品重复测试, 其热力学特性

表 2 $\text{Sm}(\text{Gly})_2\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 样品实验摩尔热容数据($M=460.89 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Table 2 Experimental molar heat capacity of $\text{Sm}(\text{Gly})_2\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($M=460.89 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

T / K	$C_{p,m} / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	T / K	$C_{p,m} / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	T / K	$C_{p,m} / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	T / K	$C_{p,m} / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
82.017	182.41	156.478	330.07	232.764	916.82	307.55	9 740.95
86.209	190.16	159.658	333.90	235.866	969.26	310.65	7 752.64
89.231	196.15	162.812	342.29	239.021	1 050.07	313.73	7 765.06
92.349	202.01	165.932	354.64	242.066	1 129.86	316.802	7 77.54
95.376	207.75	169.020	369.84	245.334	767.47	319.846	789.01
98.323	213.35	172.072	388.62	248.737	603.28	322.86	9 804.40
101.369	219.14	175.210	410.88	251.883	601.61	325.960	823.31
104.514	224.71	178.512	414.50	254.923	601.70	329.120	839.66
107.588	230.25	181.883	398.09	257.948	606.49	332.254	858.26
110.599	235.65	185.297	392.35	261.049	613.21	335.364	882.61
113.553	240.90	188.663	403.35	264.219	621.17	338.444	906.38
116.608	246.57	191.965	412.26	267.323	633.04	341.498	928.69
119.763	252.44	195.212	426.06	270.401	641.87	344.608	951.25
122.864	258.69	198.419	440.53	273.490	652.01	347.765	976.33
125.920	264.52	201.590	456.91	276.575	661.75	350.892	1 006.47
128.927	268.24	204.842	482.61	279.662	669.27	353.982	1 037.22
131.892	274.47	208.109	511.90	282.738	676.86	357.036	1 071.23
134.960	281.26	211.215	538.67	285.789	686.28	360.125	1 109.00
138.129	287.24	214.392	572.31	288.809	696.74	363.239	1 152.55
141.257	292.55	217.596	615.84	291.889	705.31	366.302	1 200.56
144.343	299.82	220.629	694.89	295.033	714.33	369.379	1 249.04
147.396	306.61	223.707	742.39	298.179	721.27	372.467	1 302.23
150.412	314.24	226.798	790.86	301.323	726.57	375.551	1 361.71

表现出可逆性和可重复性。在热容测试结束后观察样品发现没有熔化现象,表明热异常为样品的固-固相变所致。

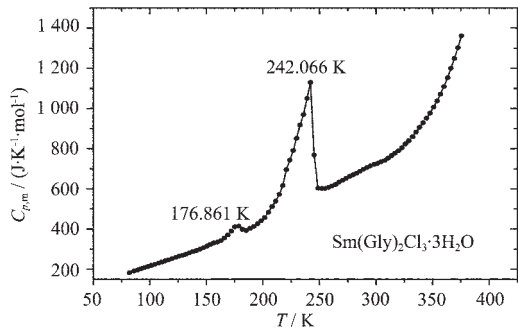


图 1 配合物样品的 $C_{p,m}$ - T 曲线
Fig.1 $C_{p,m}$ - T curves of the complex

2.2 配合物的热分析

配合物样品的热分析结果如图 2 和图 3。
DSC 曲线(图 3)表明,配合物在 141.5 $^{\circ}\text{C}$ 和

264.2 $^{\circ}\text{C}$ 时有 2 个吸热峰,这与 TG-DTG(图 2)分析结果一致。TG-DTG 分析结果的 2 个吸热峰分别为 139.7 $^{\circ}\text{C}$ 和 266.1 $^{\circ}\text{C}$ 。结合 TG 分析结果,可知第 1 个吸热峰是 $\text{Sm}(\text{Gly})_2\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 热分解脱去 3 个水分子所致,第 2 个吸热峰是 $\text{Sm}(\text{Gly})_2\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 热分解

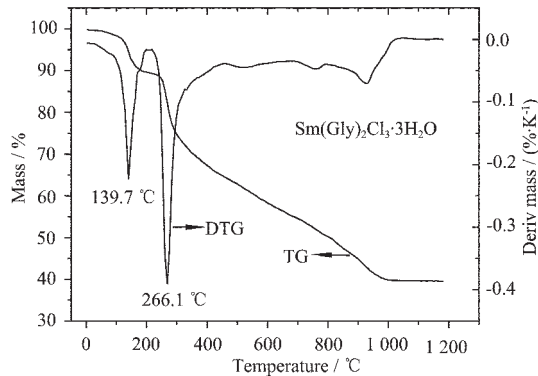


图 2 配合物的 TG-DTG 曲线
Fig.2 TG-DTG curves of the complex

形成 SmCl_3 和 Sm 所致。 $\text{Sm}(\text{Gly})_2\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的热分解分 2 步完成。根据每步失重的百分率(括号内为理论失重率),推知其分解过程如下:

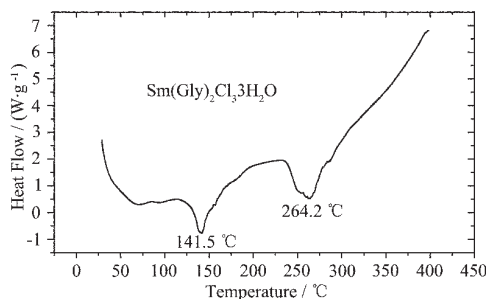
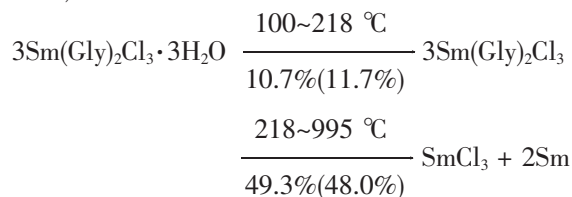


图 3 配合物的 DSC 曲线

Fig.3 DSC curve of the complex under high purity N_2 atmosphere

2.3 溶解焓的测定与生成焓的计算

为求出样品的标准摩尔生成焓,根据盖斯定律设计如下热化学循环(如图 4 所示)。

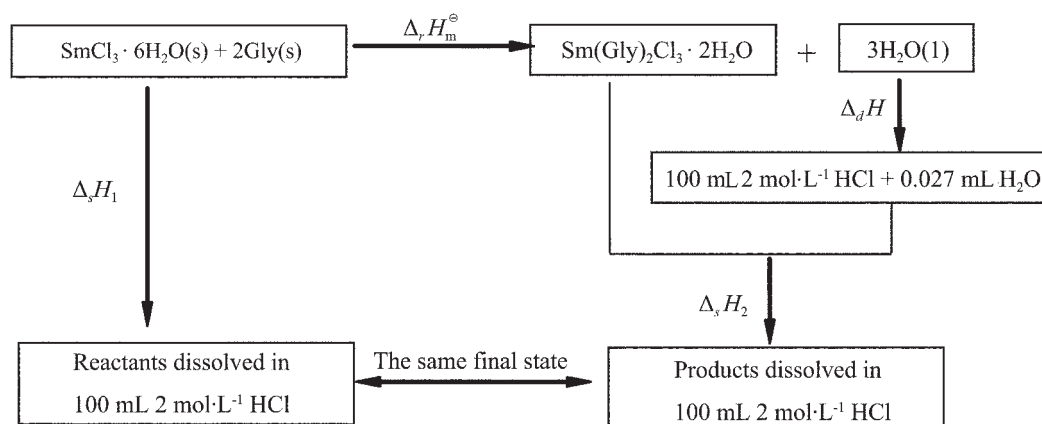


图 4 热化学循环

Fig.4 Thermochemical cycle for measurement of chemical reaction enthalpy

表 4 $\Delta_s H_1$ 和 $\Delta_s H_2$ 的测定结果

Table 4 Determination results of the $\Delta_s H_1$ and $\Delta_s H_2$

	1	2	3	4	5	Average values
$\Delta_s H_1 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-4.5298	-4.7254	-4.3564	-4.4486	-4.2986	-4.4718±0.1454
$\Delta_s H_2 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	10.3709	10.3722	10.3699	10.3678	10.3731	10.3707±0.0018

2.3.2 标准摩尔生成焓的计算

将 $\Delta_s H_1$ 和 $\Delta_s H_2$ 的数据代入式(3),可得:

$$\Delta_f H_m^\ominus = \Delta_s H_1 - \Delta_s H_2 = -4.4718 - 10.3707$$

2.3.1 溶解焓的测定

将反应物和产物分别溶解于 100 mL $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 中,由于产物水量极少,其稀释焓 $\Delta_d H$ 可忽略不计^[11]。由图 4 可知,298 K 时合成反应的标准焓变:

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{Sm}(\text{Gly})_2\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, \text{s}) + 3\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \\
 &\quad \Delta_f H_m^\ominus(\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{s}) - 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{Gly}, \text{s}) \\
 &= \Delta_s H_1 - \Delta_s H_2 - \Delta_d H \\
 &\approx \Delta_s H_1 - \Delta_s H_2
 \end{aligned} \quad (3)$$

即有:

$$\begin{aligned}
 \Delta_f H_m^\ominus(\text{Sm}(\text{Gly})_2\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, \text{s}) &= \Delta_s H_1 - \Delta_s H_2 + \\
 &\quad \Delta_f H_m^\ominus(\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{s}) + \\
 &\quad 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{Gly}, \text{s}) - \\
 &\quad 3\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l})
 \end{aligned} \quad (4)$$

用 SRC-100 精密溶解-反应热量仪,按各反应物的物质质量配比配制混合物样品,准确称取反应物样品,放入反应器的样品池,平行 5 次测定其溶解焓 $\Delta_s H_1$ (见表 4)。同理,平行 5 次测定产物溶解焓 $\Delta_s H_2$,结果见表 4。

$$= -14.8425 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

由文献^[12]查得:

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = -2867.5 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.8(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{Gly}, \text{s}) = -528.5(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

将上述数据代入式 (4), 可得样品的标准摩尔生成焓:

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{Sm}(\text{Gly})_2\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = -3\,081.9(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

2.2.3 相同终态的验证

为了说明图 4 所设计的热化学循环的科学合理性, 用紫外可见光谱仪和阿贝折光仪, 分别测定了图 4 所列的反应物和产物溶于 $2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 中溶解液的吸收光谱, 发现二者吸收曲线几乎完全重叠, 而且折光率也完全相同, 这表明二者具有相同的热力学状态。虽然整个实验过程是在常压下而非标准态压力下进行, 但由于压力对凝聚态物质的焓值影响甚微, 在偏离标准态压力较小的情况下, 实验结果可作为标准状态下的热力学数据^[11]。

参考文献:

- [1] DU Jun(杜俊), ZHANG Jun-Hao(张俊豪), FANG Bin(方宾), *Huaxue Jinzhang (Progress in Chemistry)*, **2003**, **15** (4):288~294
- [2] ZHANG Man-Bo(张漫波), SU Fan(苏凡), MA Lu-Fang(马录芳), *Xiyou Jinshu (Chinese Journal of Rare Metals)*, **2002**, **26**(2):196~199
- [3] YU Hua-Guang, LIU Yi, TAN Zhi-Cheng, et al. *Thermochimica Acta*, **2003**, **401**:217
- [4] JIN Tian-Zhu(金天柱), SUN Xiao-Dong(孙晓东), XU Guang-Xian(徐光宪), et al. *Zhongguo Xitu Xuebao (Journal of Rare Earths)*, **1990**, **8**(3):193~196
- [5] TAN Zhi-Cheng(谭志诚), ZHOU Li-Xing(周立幸), CHEN Shou-Xia(陈淑霞), et al. *Zhongguo Kexue (Science in China (Series B))*, **1983**, **6**:497~503
- [6] Ditmars D A, Ishihara S, Chang S S, et al. *J. Res. Natl. Bur. Stands.* **1982**, **87**(2):159~163
- [7] WANG Cun-Xin(汪存信), SONG Zhao-Hua(宋昭华), *Wuli Huaxue Xuebao (Acta Phys.-Chim. Sin.)*, **1991**, **7** (5):586~588
- [8] ZHAO Yan-Ru(赵艳如), HOU An-Xin(侯安新), LONG QI(隆琪), et al. *Wuhan Daxue Xuebao (J. Wuhan Univ)*, **2004**, **50**(4):415~418
- [9] Mantgomevy R L, Melangh R A, Lan C C, et al. *J. Chem. Thermodynamic*, **1966**, **9**:915~918
- [10] LIU Bei-Ping(刘北平), TAN Zhi-Cheng(谭志诚), ZHANG Da-Shun(张大顺), et al. *Thermochim. Acta*, **2001**, **375**:125~131
- [11] ZHANG Da-Shun(张大顺), LIU Ping(刘平), LU Ji-Lin(卢基林), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2000**, **16**(6):125~131
- [12] Weast R. C. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Florida: CRC Press. **1990**, D-121