

## ZnSO<sub>4</sub> - Thr - H<sub>2</sub>O 体系(25 ) 的相平衡及配合物的合成与性质

高胜利<sup>\*</sup> 张晓玉 杨旭武 史启祯  
(西北大学化学系 西安 710069)

**摘要** 用半微量相平衡方法研究了硫酸锌 - 苏氨酸 - 水体系在 25 及全浓度范围内的溶度性质,绘制了体系的相图和饱和溶液折光率曲线,体系中不存在新化合物.在水 - 丙酮混合溶剂中合成了未见文献报道的 Zn(Thr)SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 三元固态化合物,通过化学分析、元素分析、IR、XRD、XPS 和 TG-DTG 等对其组成、结构及热稳定性进行了研究.用精密转动弹热量计测定了配合物的标准燃烧能 ( $-11848.76 \pm 17.76$ ) J·g<sup>-1</sup>,求得它的标准燃烧焓 ( $-3534.82 \pm 5.30$ ) kJ·mol<sup>-1</sup>,标准生成焓 ( $-256.37 \pm 5.69$ ) kJ·mol<sup>-1</sup>.

**关键词** 三元体系, 硫酸锌, 苏氨酸, 表征, 标准生成焓

## Synthesis, Properties and Phase Equilibrium of ZnSO<sub>4</sub> - Thr - H<sub>2</sub>O System (25 )

GAO Sheng - Li<sup>\*</sup> ZHANG Xiao - Yu YANG Xu - Wu SHI Qi - Zhen  
(Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an, 710069)

**Abstract** The solubility of ZnSO<sub>4</sub> - Thr - H<sub>2</sub>O system at 25 in the entire concentration range has been investigated by phase equilibrium method. The corresponding phase diagram and refractive index diagram have been constructed. The results indicate that system is a simple one, which does not have any new compounds. The compound of Zn(Thr)SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, which is not reported in the literature, has been prepared in acetone - water mixture solvent. The compound is characterized by IR spectra, XRD, XPS and TG-DTG, as well as chemical and elemental analyses. The constant volume combustion energy of the complex,  $c_{\text{,coor}}E$ , has been determined by a precision rotating bomb calorimeter at 298.15K. The standard enthalpy of combustion,  $c_{\text{,coor}}H$ , and standard enthalpy of formation,  $f_{\text{,coor}}H$ , are calculated for the complex.

**Key words** ternary system, zinc sulfate, threonine, characterization, standard enthalpy of formation

锌是生命元素,缺锌引起的各种疾病已引起全世界的共同注意. L - 氨基酸是人体蛋白质的基本结构单元. - 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<sup>[1~3]</sup>. L - 苏氨酸(Thr)是人体必需但在人体内又不能合成的氨基酸

之一,必须从食物中得到.文献中尚未见有关苏氨酸锌相化学研究的报道.本文用半微量相平衡方法<sup>[4]</sup>研究了 ZnSO<sub>4</sub> - Thr - H<sub>2</sub>O 体系在 25 的相化学,发现该体系中不存在新化合物.参考文献的方法在水 - 丙酮混合溶剂中合成了未见文献报道的 Zn(Thr)

<sup>\*</sup> E-mail: hwws@nwu.edu.cn

收稿日期: 2000 - 04 - 06, 修回日期: 2000 - 07 - 30, 定稿日期: 2000 - 09 - 02, 国家自然科学基金(29871023)资助项目

(Received April 6, 2000. Revised July 30, 2000. Accepted September 2, 2000)

SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 三元固态配合物,并研究了它的物理化学性质.

1 实验

1.1 试剂与仪器

ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 及 L - - Threonine 为 B. R. 级试剂,含量 >99.5 %,其余试剂为 A. R. 级. 恒温槽温度涨落 ±0.05 ;WZS - 1 型阿贝折光仪(上海实验仪器厂),测定中温度波动 ±0.2 ;ZD - 2 型自动电位滴定仪;BEQ. UINOX - 550 傅立叶红外分光光度计(KBr 压片);D/max - 型粉末射线衍射仪,Cu K 靶(日本理学);PE 公司 PHI 5400 ESCA SYSTEM X 射线电子能谱仪,Mg K 靶(1253.6 eV),污染碳(284.6 eV)为内标,误差 0.2 eV;PE 公司 TG - 7 型热分析仪,样重 1~2 mg,升温速率 10 °min<sup>-1</sup>,O<sub>2</sub> 流量 60 mL·min<sup>-1</sup>. RBC - 1 型精密转动弹热量计<sup>[5]</sup>. C,H,N

用意大利 1106 型元素分析仪测定.

1.2 分析方法

Zn<sup>2+</sup> 用 EDTA 滴定法测定;Thr 用甲醛碱量法,滴定前以 K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 溶液沉淀除去 Zn<sup>2+</sup>;SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 用 BaSO<sub>4</sub> 重量法测定;实验测得 L - Thr 在 25 °溶解度为 8.51 %,未见文献报道;ZnSO<sub>4</sub> 溶解度在 25 °时为 36.32 %,文献值为 36.37 %<sup>[6]</sup>.

1.3 实验方法

采用半微量相平衡方法<sup>[4]</sup>. 实验证明:该体系 30 天即达平衡. 平衡后取样用前述方法分析液相和湿固相组成,同时取样测定各饱和液相的折光率.

2 结果与讨论

2.1 相平衡研究结果

根据 11 组相平衡数据(表 1)绘制了该体系的相图与饱和溶液折光率曲线(图 1).

表 1 ZnSO<sub>4</sub> - Thr - H<sub>2</sub>O 三元体系 25 ° 的溶解度与折光率  
Table 1 Solubility data and refractive index of ternary system ZnSO<sub>4</sub> - Thr - H<sub>2</sub>O at 25 °

物系点组成 (w/ %)		液相组成 (w/ %)		湿固相组成 (w/ %)		Thr (ZnSO <sub>4</sub> + Thr) ×100 %	折光指数	平衡固相
ZnSO <sub>4</sub>	Thr	ZnSO <sub>4</sub>	Thr	ZnSO <sub>4</sub>	Thr			
—	—	—	8.51	—	—	100.00	1.3469	Thr
5.00	31.96	7.84	10.48	3.95	53.97	57.20	1.3660	Thr
13.00	38.01	18.87	11.82	10.53	49.42	38.51	1.3920	Thr
20.57	35.82	28.68	11.96	16.29	48.13	29.43	1.4018	Thr
29.01	37.60	35.08	11.78	24.60	38.36	25.14	1.4283	Thr
34.00	21.01	35.07	11.78	32.56	30.58	25.14	1.4280	Thr + C
38.02	15.00	35.07	11.79	40.32	18.00	25.16	1.4280	Thr + C
42.23	8.02	35.08	11.78	47.98	4.85	25.14	1.4283	C
43.00	4.00	36.00	6.97	49.51	2.00	16.22	1.4203	C
43.00	1.24	36.25	2.00	52.81	0.52	5.23	1.4116	C
—	—	36.32	—	—	—	0.00	1.4090	C

w 为质量分数;C = ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O

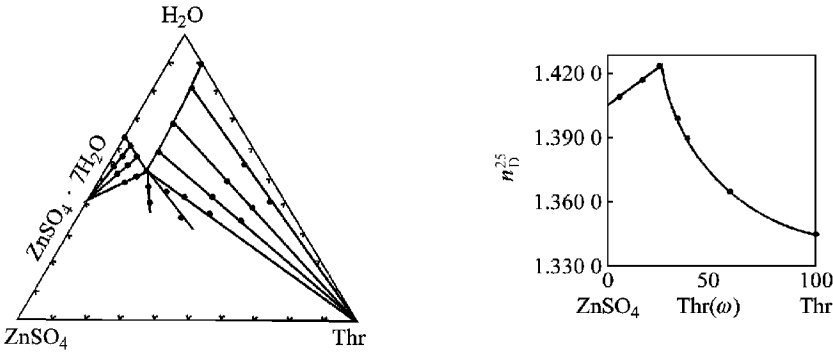


图 1 ZnSO<sub>4</sub> - Thr - H<sub>2</sub>O 三元体系 25 ° 相图与饱和溶液折光率曲线

Fig. 1 Phase diagram and refractive index curves of saturated solutions of ternary system ZnSO<sub>4</sub> - Thr - H<sub>2</sub>O at 25 °

由图 1 看出,各液相点与相应的湿固相点及物系点均较好地落在一条直线上.体系的溶解度曲线与饱和溶液折光率曲线相互对应,均由 2 支曲线组成,分别与  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和 Thr 对应,而不存在任何组成的新化合物,为简单体系,说明在 25 时水中不能由  $\text{ZnSO}_4$  和 Thr 直接反应制得其固态配合物,与前报的  $\text{ZnSO}_4 - \text{Met}$  (蛋氨酸) -  $\text{H}_2\text{O}$  在 25 的相平衡结果<sup>[7]</sup>相同,而与  $\text{ZnSO}_4 - \text{His}$  (组氨酸) -  $\text{H}_2\text{O}$  在 25 的相平衡结果<sup>[8]</sup>不同.在  $\text{ZnSO}_4 - \text{Thr} - \text{H}_2\text{O}$  相图中存在一个固液同成分溶解配合物  $\text{Zn}(\text{His})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的较大相区(图 2).这反映了氨基

酸结构不同对体系行为的影响是很大的.一般地,含有强配位基团侧基的氨基酸与金属配位稳定常数较大,相应在水中易制得固态配合物. His 与  $\text{Zn}^{2+}$  形成 1:1 配合物的  $\lg K$  为 6.57<sup>[9]</sup>,侧链的咪唑基团具有强的螯合力,参与了配位,His 作为三齿配体<sup>[9,10]</sup>,形成了包含五元环和六元环的稠环螯合物,稳定性极高,因而在相图中出现了较大的配合物相区,而酸区较小.水溶液中, Thr 和 Met 的  $\lg K$  相近,分别为 4.43<sup>[11]</sup>和 4.40<sup>[12]</sup>,均低于 His,说明它们结合能力一般,反映在相图上是二者的溶解度线走势相近,均不存在配合物相区,酸区都很大.因而,两种配合物在水中均不能直接制得.

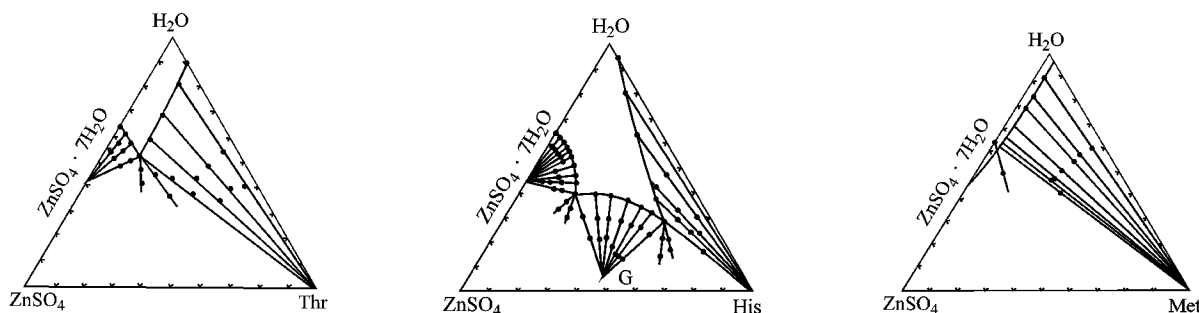


图 2 三元体系  $\text{ZnSO}_4 - \text{Thr}/ \text{His}/ \text{Met} - \text{H}_2\text{O}$  25 相图比较

Fig. 2 Comparison of phase diagrams of ternary systems  $\text{ZnSO}_4 - \text{Thr}/ \text{His}/ \text{Met} - \text{H}_2\text{O}$  at 25

## 2.2 配合物的合成与表征

### 2.2.1 配合物 $\text{Zn}(\text{Thr})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的合成及组成分析

文献[1]在水中溶解  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和 Met 后,边搅拌边加丙酮,制得了  $\text{Zn}(\text{Met})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  固态配合物.这一原理是基于加入丙酮减小水的极性,找到形成配合物的最佳溶剂条件使 Met 与  $\text{Zn}^{2+}$  配位,即使溶解度图中酸区减小,与盐区分开而产生配合物相区.

参考文献[1],减小水与丙酮体积比(文献中为

1:30),并延长搅拌时间,得到苏氨酸锌的白色沉淀,抽滤,少量丙酮洗涤,真空干燥至恒重得白色粉末,产率 86%,它溶于水而不溶于醇、丙酮等有机溶剂.经化学分析得 Zn 21.90%, Thr 39.89%,计算值: 21.63%和 39.66%,  $\text{Zn}(\text{Thr})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  Anal. Calcd for C 16.08, H 3.93 和 N 4.65, found: 16.09, H 4.14, N 4.43,符合  $\text{Zn}(\text{Thr})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的组成.

制备中改变水与丙酮体积的实验结果见表 2.

表 2 不同水与丙酮体积比的实验结果

Table 2 Experimental results of water and acetone with the different volume ratio

体积比	1:1	1:2	1:3	1:4	1:10	1:20	1:30
现象	混浊	混浊	胶状沉淀	胶状沉淀	沉淀减少	沉淀逐渐减少	
产率(%)	—	—	86	86	80	68	54

Thr 和配合物的 X 射线粉末衍射的几条强衍射线面间距分别为  $d(\text{nm}) = 0.6835(72), 0.6641(100), 0.3895(75), 0.3424(54), 0.3129(48), 0.3029(49),$

$0.3033(56), 0.2563(91); d(\text{nm}) = 0.6846(40), 0.5493(38), 0.4849(42), 0.4812(40), 0.4502(42), 0.3426(100), 0.2568(40)$ . 显然配合物的 XRD 谱明

显区别于 Thr 和  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (L. C. D. D 卡) 的谱图, 且也不是两者的混合物, 再次证明了配合物为一新物相.

2.2.2 配合物的结构分析 配体及配合物的 IR 主要基团振动吸收数据列于表 3. 由于配合物中未见自由  $\text{COOH}$  在  $1700 \sim 1750 \text{ cm}^{-1}$  的特征吸收, 说明 Thr 在配合物中仍以内盐形式存在<sup>[13]</sup>; 配合物中  $\text{NH}_3^+$  和  $\text{COO}^-$  的振动峰的相对移动较大, 说明配体

的氨基氮原子和羧基氧原子配位于  $\text{Zn}^{2+}$ ; 配体中的仲醇 OH 振动几乎无移动, 说明  $\text{C}-\text{OH}$  中的氧原子未参与配位<sup>[14]</sup>; 配合物中  $\text{SO}_4^{2-}$  的吸收峰显然与游离  $\text{SO}_4^{2-}$  不同, 并且  $\nu_3$  分裂为 3 个峰, 说明它是螯合双齿配位<sup>[15]</sup>; 于  $3444.2 \text{ cm}^{-1}$  处出现水分子的 OH 宽峰, 表明有水分子存在, 与盐中水的 OH 峰一致, 但在  $364 \text{ cm}^{-1}$  处未见  $\text{Zn}-\text{O}$  的特征峰<sup>[16]</sup>, 说明它是结晶水而非配位水.

表 3 配体及配合物的主要基团振动吸收数据 ( $\text{cm}^{-1}$ )  
Table 3 Data of IR absorption for main groups of ligand and complex ( $\text{cm}^{-1}$ )

化合物	$\nu_{\text{as}} \text{NH}_3^+$	$\nu_{\text{s}} \text{NH}_3^+$	$\nu_{\text{as}} \text{NH}_3^+$	$\nu_{\text{s}} \text{NH}_3^+$	$\nu_{\text{as}} \text{COO}^-$	$\nu_{\text{s}} \text{COO}^-$	$\nu_{\text{s}} \text{SO}_4^{2-}$	OH	C—OH
配体	3133.6	2050.9	1627.1	1479.2	1550.0	1416.9	—	—	1107.4
盐	—	—	—	—	—	—	1 2 3 4	3345.1	—
配合物	3200.0	2105.3	1644.1	1428.6	1488.7	1410.4	1 2 3 4	983.5 460.2 1238.1 1142.9 1108.8 619.4	3444.2 1108.8

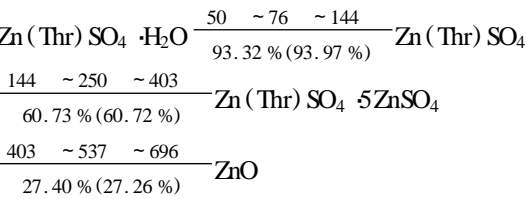
配体、盐和配合物的电子结合能数据列于表 4. 由表 4 可知,  $\text{O}_{1s}(\text{COO}^-)$  和  $\text{N}_{1s}(\text{NH}_3^+)$  结合能比 Thr 的高, 这是氧原子和氮原子外层电子向  $\text{Zn}^{2+}$  转移的证据, 可以确定羧基氧和氨基氮与  $\text{Zn}^{2+}$  配位;  $\text{SO}_4^{2-}$  是高度对称的正四面体结构, 有可能有两个氧原子同时配位, 表 4 中  $\text{S}_{2p}(\text{SO}_4^{2-})$  的结合能为  $174.2 \text{ eV}$ , 较盐中  $\text{SO}_4^{2-}$  高  $5 \text{ eV}$ , 充分说明了这一点<sup>[17,18]</sup>; Thr

中的仲醇羟基  $\text{O}_{1s}(\text{C}-\text{OH})$  和结晶水  $\text{O}_{1s}(\text{H}_2\text{O})$  的结合能均无明显变化, 说明这两个氧原子均未参与配位; 由于配合物中 Thr 的氨基氮原子, 羧基原子和  $\text{SO}_4^{2-}$  中的两个氧原子的配位,  $\text{Zn}^{2+}$  增加了核外电子密度, 对锌内层屏蔽作用增强, 导致  $\text{Zn}_{2p_{3/2}}$  结合能的明显减小. 这些结果与 IR 光谱的结果一致, 因此, 配合物可能为  $\text{sp}^3$  杂化, 配位数为 4.

表 4 结合能数据 (eV)  
Table 4 Data of binding energy (eV)

化合物	$\text{N}_{1s}(\text{NH}_3^+)$	$\text{O}_{1s}(\text{COO}^-)$	$\text{O}_{1s}(\text{H}_2\text{O})$	$\text{S}_{2p}(\text{SO}_4^{2-})$	$\text{Zn}_{2p_{3/2}}$	$\text{O}_{1s}(\text{C}-\text{OH})$
配体	402.3	533.4	—	—	—	532.1
盐	—	—	533.1	169.2	1022.9	—
配合物	403.0	535.3	533.2	174.2	1022.1	532.0

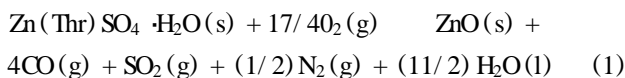
2.2.3 配合物的热稳定性 从配合物的热分解失重结果 (箭头下数值为失重残留率, 括号内为计算值) 可推测出热分解过程如下 (温度中间值为 DTG 峰温):



配合物热分解分三步进行:第一步脱水,产物的 IR 光谱与配合物类似,只消失了水的宽峰,脱水温度较低,再次说明配合物中的水为结晶水;第二步骨架断裂,大部分氨基酸失去,产物的 IR 光谱显示出配合物及  $\text{ZnSO}_4$  的特征峰;第三步彻底分解为  $\text{ZnO}$ ,其 IR 光谱与标准图谱一致.因此,以上推断是合理的.

### 2.3 配合物的标准生成焓

应用 RBC - 1 型精密转动弹热量计<sup>[5]</sup>和文献[19]同样的方法,测得固态配合物  $\text{Zn}(\text{Thr})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的 6 次恒容燃烧能为  $c_{\text{,coor(s)}} E / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$ : - 11902.16, - 11820.59, - 11886.0, - 11782.98, - 11843.52 和 - 11848.31,其平均值为 - 11848.76  $\pm$  17.76. 其标准燃烧焓  $c_{\text{,coor(s)}} H$  是指 298.15 K 和 101.325 kPa 下,下列理想燃烧反应的焓变:



$c_{\text{,coor(s)}} H$  可由式(2)求得

$$(-3534.82 \pm 5.30) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}:$$

$$c_{\text{,coor(s)}} H = c_{\text{,coor(s)}} E + nRT \quad (2)$$

依据热化学方程式(1),用 Hess 定律计算它的标准生成焓:

$$f_{\text{,coor(s)}} H = [f_{\text{,ZnO(s)}} H + 4 f_{\text{,CO}_2(\text{g})} H + f_{\text{,SO}_2(\text{g})} H + (11/2) f_{\text{,H}_2\text{O(l)}} H] - c_{\text{,coor(s)}} H \quad (3)$$

这里,  $f_{\text{,ZnO(s)}} H = (-350.46 \pm 0.27) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  
 $f_{\text{,CO}_2(\text{g})} H = (-393.51 \pm 0.13) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  
 $f_{\text{,H}_2\text{O(l)}} H = (-285.83 \pm 0.04) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  
 $f_{\text{,SO}_2(\text{g})} H = (-296.81 \pm 0.20) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ <sup>[20]</sup>.

结果算得配合物的标准生成焓为  $(-256.37 \pm 5.6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### References

1 Mahmoud, M.; Abdel - monem, S.; Paul, M. *US Patent*, 4 039 681,

1977 ( *Chem. Abstr.*, 1977, 87, 157196 ).

- 2 Taguchi, S.; Inokuchi, M.; Makajima, N. *WO Patent*, 10 178, 1992 - 06 - 25 ( *Chem. Abstr.* 1992, 117, 258218 ).
- 3 Harvey, H. A. *US Patent*, 4 830 716, 1989 - 05 - 16 ( *Chem. Abstr.* 1989, 110, 219070 ).
- 4 Jiang, H. - Y.; Ren, D. - H.; Xue, H. - F.; He, M. - A. *J. of Northwest Univ. (Nat. Sci. Edn.)*, 1986, 16, (2), 21 (in Chinese).
- 5 Yang, X. - F.; Yang, Xu - Wu; Sua, L. - Z. *Chem. J. Chin. Univ.*, 1986, 7, 363 (in Chinese).
- 6 Linke, P. W. *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, Vol. , K - Z, 706.
- 7 Gao, S. - L.; Liu, J. - R.; Ji, M.; Yang, X. - W.; Zhang, F. - X.; Li, Z. - J. *Chin. Sci. Bull. (Eng. Ed.)*, 1988, 43 (18), 1527 (in Chinese).
- 8 Liu, J. - R.; Hu, Y. - D.; Gao, S. - L.; Ji, M.; Shi, Q. - Z. *Acta Chimica Sinica*, 1999, 57, 485 (in Chinese).
- 9 Chakravorty, A.; Cotton, F. A. *J. Phys. Chem.*, 1963, 67, 2878.
- 10 Andrews, A. C.; Zebolsky, D. M. *J. Chem. Soc.*, 1965, 742.
- 11 Fan, C. - M.; Ma, S. - L.; Gao, D. - W.; Chen, J. - T., *Chem. J. Chin. Univ.*, 1986, 7(6), 546 (in Chinese).
- 12 Liu, Q. - T.; Tian, J. - K.; Zhang, F.; Zhang, X. - D.; Tong, J. *Acta Chimica Sinica*, 1994, 52, 1100 (in Chinese).
- 13 Niu, C. - J.; Zhang, S. - G.; Wang, Z. - L.; Ni, J. - Z.; Nie, Y. - X.; Yin, X.; Xu, Y. - L. *Chem. J. Chin. Univ.*, 1991, 10, 1386 (in Chinese).
- 14 Nakanshi, K.; Solomon, P. H. *Infrared Absorption Spectroscopy*. New York: Holden - Day, Inc., 1977.
- 15 Nakamoto, K. W.; Huang, D. - J.; Wang, R. - Q. (translated). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Beijing, Chemical and Industrial Press (4th Edn.), 1991, 276.
- 16 Nakamoto, K. (written), Huang, D. - J.; Wang, R. - Q. (translated). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Beijing, Chemical and Industrial Press (4th Edn.), 1991, 253.
- 17 Sharma, V. S. *Biochim, Biophys. Acta*, 1967, 148, 37.
- 18 Zhang, Z. - D.; Zhang, X.; Liu, Q. - L., *University Chemistry*, 1999, 14(4), 27 (in Chinese).
- 19 Liu, J. - R.; Yang, X. - W.; Hu, Y. - D. *Thermochimica Acta*, 1999, 329, 123.
- 20 Report of the CODATA task group on key values for thermodynamics, *J. Chem. Thermodyn*, 1978, 10, 903.

(Ed. SHEN Hong)

(DONG Hua - Zhen)