

## 稀土高氯酸盐-甘氨酸配合物 $[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 单晶体的低温热容及标准生成焓

吴新明<sup>a,b</sup> 刘 义<sup>a</sup> 李 琳<sup>c</sup>  
刘 平<sup>c</sup> 高秀英<sup>b</sup> 谭志诚<sup>b</sup> 屈松生<sup>a\*</sup>

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

(<sup>b</sup> 中国科学院大连化学物理研究所 大连 116023)

(<sup>c</sup> 湖南常德师范学院化学系 常德 415000)

**摘要** 合成了稀土高氯酸盐-甘氨酸配合物晶体. 经热重、差热、化学分析及与有关文献对比, 确定其组成是 $[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 单晶结构, 纯度是 99.0%. 熔点分析仪器分析知其没有固定熔点. 在 79 ~ 370 K 温区, 用高精密全自动绝热量热仪对单晶配合物进行了热容测定, 发现该配合物在低温段没有反常热容. 348.07 K 附近是该配合物的分解温区, 配合物的分解温度、分解焓和分解熵分别是 346.89 K, 44.669 kJ/mol 和 128.77 J/K·mol. 计算机拟合了热容对温度的多项式方程, 在 79 ~ 318 K 温区,  $C_p = 1294.56 + 624.17X - 11.893X^2 + 75.075X^3 + 23.762X^4$ . 在常压, 298.15 K 下用具有恒温环境的反应热量计测定了配合物的标准生成焓值为 -8022.405 kJ/mol.

**关键词** 稀土盐, 甘氨酸,  $[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 低温热容, 标准生成焓

## Low-temperature Heat Capacity and Standard Enthalpy of Formation of Samarium Glycine Perchlorate Complex $[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

WU Xin-Ming<sup>a,b</sup> LIU Yi<sup>a</sup> LI Lin<sup>c</sup>  
LIU Ping<sup>c</sup> GAO Xiu-Ying<sup>b</sup> TAN Zhi-Cheng<sup>b</sup> QU Song-Sheng<sup>a\*</sup>

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

(<sup>b</sup> Thermochemistry Laboratory, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian, 116023)

(<sup>c</sup> Department of Chemistry, Changde Teachers' College, Changde, 415000)

**Abstract** Rare-earth perchlorate-glycine complex  $[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  was synthesized and obtained as single crystals. By using TG, DTA and chemical analytic method, and comparing with relevant literature, its single crystal structure was established. The purity was found to be 99.0%, with no distinct melting point. Heat capacity measurement of this compound was carried out on a high-precision fully-automated adiabatic calorimeter over the temperature range from 79 to 370 K. No obvious thermal anomaly was observed. Thermal decomposition temperature range of this compound is near 348.07 K, its decomposition temperature, decomposition enthalpy and entropy are 346.89 K, 44.669 kJ/mol and 128.77 J/K·mol, respectively. The polynomial equation of heat capacity of this compound has been fitted as:  $C_p = 1294.56 + 624.17X - 11.893X^2 + 75.075X^3 + 23.762X^4$  in the temperature range of 79 ~ 318 K. The standard enthalpy

\* E-mail: QSS@chem.whu.edu.cn

收稿日期: 2001-02-05, 修回日期: 2001-04-19, 定稿日期: 2001-06-02

(Received February 5, 2001. Revised April 19, 2001. Accepted June 2, 2001.)

of formation was measured to be  $-8022.405 \text{ kJ/mol}$  with isoperable reaction calorimeter at  $298.15 \text{ K}$ .

**Keywords** rare earth salt, glycine,  $[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , standard enthalpy of formation, low-temperature heat capacity

稀土氨基酸配合物有许多特殊的性能<sup>[1]</sup>, 特别是能在生物体内的代谢过程中为人类提供极有价值的信息, 已引起人们极大的兴趣<sup>[2,3]</sup>. 近二十年来, 人们对稀土氨基酸配合物的研究已深入到生物无机、农业、医学和生物学等领域并取得了可喜的进展<sup>[4]</sup>. 在基础科学领域中, 几十种稀土氨基酸配合物的单晶结构已被精确测定<sup>[5]</sup>, 利用相平衡原理合成稀土氨基酸配合物并用 TG, DTA 和转动弹量热计对这些配合物也进行过热力学研究<sup>[6,7]</sup>, 稀土氨基酸配合物许多基本性质已见报道.

然而, 作为重要的基础热力学性质, 稀土氨基酸配合物热力学数据仍很缺乏, 特别是稀土氨基酸配合物的低温热容和标准生成焓等基础热力学数据报道甚少. 本文在我们已有研究的经验基础上<sup>[8~10]</sup>, 合成了稀土高氯酸盐-谷氨酸配合物  $[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 测定了其单晶的组成和性质. 在  $79 \sim 370 \text{ K}$  温区, 用高精密全自动绝热量热仪测定了它的热容, 经计算机拟合, 给出了该稀土氨基酸配合物在不同温度下的热容函数. 用具有恒温环境的反应热量计测定了其标准生成焓.

## 1 实验部分

### 1.1 稀土高氯酸盐-甘氨酸配合物的合成

按文献<sup>[11]</sup>合成方法, 在  $0.892 \text{ mol/L}$  的  $\text{Sm}(\text{ClO}_4)_3$  溶液中取  $30 \text{ mmol Sm}(\text{ClO}_4)_3$ , 加甘氨酸  $60 \text{ mmol}$ , 加蒸馏水稀释至  $150 \text{ mL}$ , 调 pH 至  $4.0$ , 在  $80^\circ\text{C}$  的水浴上搅拌反应  $7 \text{ h}$ .  $80^\circ\text{C}$  的水浴上浓缩, 初结晶. 用蒸馏水将结晶溶解, 过滤, 滤液在室温下自然蒸发,  $18$  天后析出淡黄色晶体. 将晶体置于室温下自然风干至恒重, 所得样品为  $5.5 \text{ g}$ .

### 1.2 样品的检测与鉴定

用意大利 1106 型元素分析仪测定配合物 C, H, N 的相对含量, 用 EDTA 络合滴定测定配合物中 Sm 的含量, 进一步用日本岛津 DT-20B 型热重分析仪和北京光学仪器厂 PCT-2 型差热分析仪对样品进行热重和差热分析, 以对样品的组成和结构进行确证. 同时用北京泰克仪器有限公司 XT4 双目体视显

微熔点测定仪对样品的熔点进行了测试.

### 1.3 低温热容的测定

低温热容的测定是在中国科学院大连化学物理研究所自己建立的全自动高精密绝热量热仪上进行的, 仪器的结构、操作方法和数据处理在文献<sup>[12]</sup>中已详细叙述. 热容测试的温区是  $79 \sim 370 \text{ K}$ , 仪器的实验精度已采用国家标准 ( $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ ) 标定, 精确度为  $\pm 0.1\%$ <sup>[13]</sup>, 温度变率为  $10^{-4} \text{ K/min}$ , 温度步长  $2 \sim 4 \text{ K}$ , 步长周期  $25 \text{ min}$ , 样品的连续测试时间为  $38 \text{ h}$ .

### 1.4 标准生成焓的测定

生成焓的测定是在武汉大学热化学实验室参照英国伦敦大学皇家霍洛威和特福学院芬奇教授提供的仪器改进的具有恒温环境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  $298.2 \text{ K}$  下对仪器进行标定, 误差小于  $0.5\%$ <sup>[14]</sup>. 溶解体系的终态是通过上海仪器厂 WZS-1 型阿贝折光仪和日本岛津 UV-16 型可见光谱仪进行测定比较的.

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的含量、组成、结构及熔点观察

样品经 EDTA 化学滴定和元素分析知各组分含量 Anal. Calcd for  $[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ : Sm 19.91, C 9.54, H 3.20, N 5.57; found Sm 19.71, C 9.42, H 3.33, N 5.54. 分析表明样品与配合物  $[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  的理论计算值吻合. 由热重和差热分析知样品的分解过程有 4 步, DTA 曲线在  $45 \sim 102^\circ\text{C}$  (峰温  $77.3^\circ\text{C}$ )、 $130 \sim 160^\circ\text{C}$  (峰温  $145^\circ\text{C}$ ) 和  $175 \sim 205^\circ\text{C}$  (峰温  $190.2^\circ\text{C}$ ) 各有一吸热峰. 第 1 个峰的面积比后 2 个峰的面积之和略大, 后 2 个峰的面积相当, 第 4 个峰为一放热尖峰 (峰温  $231.3^\circ\text{C}$ ). TG 曲线显示:  $205^\circ\text{C}$  前, 三步共失重约  $10\%$ , 这与配合物失去 9 个配位水相当,  $230 \sim 325^\circ\text{C}$  有一大的失重线, 失重约  $48\%$ , 这可能是失去氨基酸的同时, 高氯酸盐与氨基酸的氧化反应也在进行.

热重、差热分析表明,样品的热分解可能是先失去外配 5 个结晶水,再依次分两步各失 2 个内配位水.对照文献[11]知样品是结构式为 $[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的单晶.根据 EDTA 络合滴定的结果,样品 $[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的纯度是 99.0%.熔点仪在常温~320℃区间对样品进行了测试,未发现所测固体配合物有固定熔点,配合物常温

下为浅黄色,280℃变为焦黄色,305~320℃变为黑色.

## 2.2 样品的热容

样品 $[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 在 79~370 K 温区内被测定了 85 组摩尔热容值,实验装样量是 3.3073 g,实验数据列在表 1 中.

表 1 样品 $[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的实验摩尔热容( $M_r = 1509.9624 \text{ g/mol}$ )

Table 1 Experimental heat capacities of  $[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $M_r = 1509.9624 \text{ g/mol}$ )

$T/\text{K}$	$C_p/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$T/\text{K}$	$C_p/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$T/\text{K}$	$C_p/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$T/\text{K}$	$C_p/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
79.43	577.52	138.38	955.22	207.10	1326.78	283.12	1746.78
81.48	609.48	142.06	975.10	209.99	1346.25	287.73	1770.12
83.49	619.61	145.68	995.04	212.86	1368.22	292.87	1832.01
85.45	637.95	149.25	1012.73	215.70	1388.65	297.96	1855.65
87.68	656.34	152.76	1029.63	218.52	1403.80	302.99	1890.37
90.16	679.14	156.22	1046.26	221.32	1421.84	307.95	1943.05
92.59	691.15	159.68	1070.83	224.09	1436.74	312.87	1969.00
94.96	712.02	163.00	1105.38	226.85	1456.86	317.76	2016.79
97.29	728.28	166.77	1130.62	229.61	1478.03	322.62	2035.29
99.57	742.06	170.45	1146.08	233.15	1499.53	327.32	2172.78
102.24	763.10	173.64	1166.74	237.50	1514.49	331.92	2271.44
105.25	782.02	176.82	1184.74	241.84	1538.96	336.20	2854.85
108.27	793.64	179.97	1197.51	246.14	1544.99	340.06	3322.96
111.15	815.45	183.09	1211.44	250.40	1568.41	343.48	4176.34
114.04	833.26	186.18	1223.55	254.63	1586.44	346.23	6681.45
116.85	848.49	189.25	1240.97	258.82	1609.66	348.07	13644.86
119.63	863.73	192.29	1254.54	262.96	1634.69	348.81	2777.57
123.02	876.71	195.30	1269.67	267.07	1659.44	350.76	2572.30
126.95	899.34	198.29	1279.52	271.14	1679.86	355.17	2302.42
130.83	916.83	201.25	1302.61	275.17	1704.02	359.55	2263.01
134.64	935.80	204.19	1312.06	279.16	1728.40	364.00	2355.02
						369.24	2388.23

将表 1 的摩尔热容  $C_p$  对实验温度  $T$  作图见图

1.

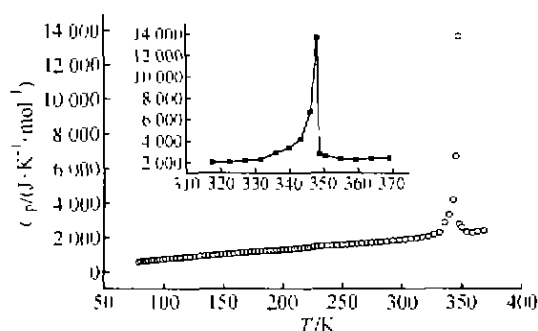


图 1 样品 $[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的热容-温度曲线

Fig. 1 The heat capacity-temperature curve of  $[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

从图 1 可以看出,样品 $[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 在 79.43~317.76 K 温区内  $C_p - T$  是一条光滑平缓上升的曲线,表明它没有磁热容和其它热异常.在 348.07 K 附近有一尖峰,结合 DTA, TG 曲线和熔点仪观察确定该峰为一脱水峰,根据 DTA 积分面积可以确定它为 $[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 失去 5 个配位水的吸热峰.

利用计算机对样品 $[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的热容-温度实验数据在 79.43~317.76 K 温区进行最小二乘法拟合得表示  $C_p - T$  的多项式方程:

$$C_p = 1294.56 + 624.17X - 11.893X^2 + 75.075X^3 + 23.762X^4$$

式中,  $C_p$  的单位是  $\text{J/K} \cdot \text{mol}$ ,  $X = (T - 199)/119$ , 曲线相关系数  $R^2 = 0.99926$ .

在 331.92~355.17 K 温区,样品出现的分解峰

利用面积积分法<sup>[13]</sup>可以算出该配合物的脱水温度点是 346.89 K, 分解焓是 44.669 kJ/mol, 分解熵是 128.77 J/K·mol.

### 2.3 样品的标准生成焓

样品标准生成焓的测定在常压, 298.15 K 下按图 2 设计进行, 分别将反应物、产物以称取样品  $[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0.1500 g 为基准, 按化学反应方程式的配比确定和称取其它物质的量, 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, 溶解介质是 100 mL 2 mol/L 的 HCl 溶液, 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  $I = 9.997 \times 10^{-3} \text{ A}$ . 实验平行测定 5 次, 计算平均溶解焓  $\Delta_f H^\circ$ , 利用图 2 热化学循环即可求出化学反应的反应焓  $\Delta_r H^\circ$ . 实验数据及计算结果分别列于表 2、表 3, 其中电标定热  $Q_e = I^2 R t$ , 溶解热  $Q_s = (E_s/E_e) Q_e = \Delta_f H^\circ$ ,  $E_s$ ,  $E_e$  已经过雷诺图校正. 反应物和产物的溶解终态由溶解物的折光率和紫外光谱完全相同得到证实.

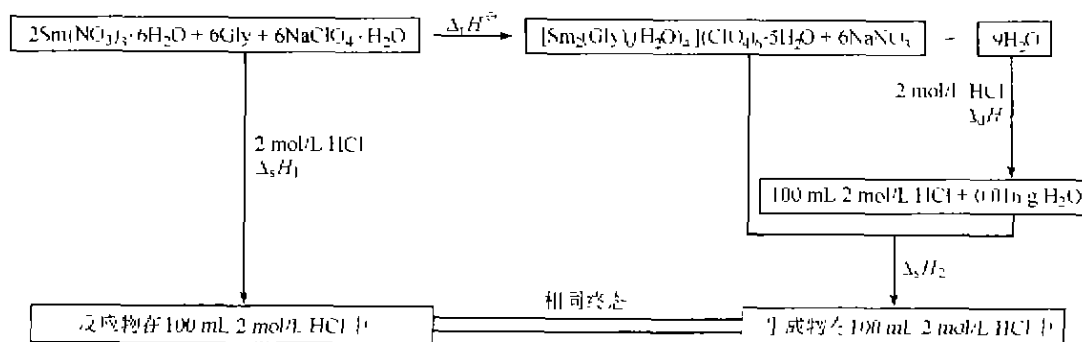


图 2 测定化学反应热  $\Delta_r H^\circ$  的热化学循环

Fig. 2 Thermochemical cycle for measuring chemical reaction enthalpy  $\Delta_r H^\circ$

表 2 反应物  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Gly,  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $n_{\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{Gly}} : n_{\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 2:6:6$ )

在 100 mL 2 mol/L HCl 溶液中的溶解焓 (298.15 K,  $R = 1350.3 \Omega$ ,  $I = 9.997 \text{ mA}$ )

Table 2 Dissolution enthalpies of the reactants:  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Gly,  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $n_{\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{Gly}} : n_{\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 2:6:6$ ) in 100 mL 2 mol/L HCl (298.15 K,  $R = 1350.3 \Omega$ ,  $I = 9.997 \text{ mA}$ )

No.	$m_1/\text{g}$	$m_2/\text{g}$	$m_3/\text{g}$	$\Delta E_e/\text{mV}$	$\Delta E_s/\text{mV}$	$t/\text{s}$	$\Delta_f H_1/\text{J}$
1	0.0883	0.0447	0.0837	2.582	2.655	150.1	19.699
2	0.0884	0.0446	0.0836	2.605	2.618	150.0	20.142
3	0.0882	0.0447	0.0837	2.700	3.200	180.0	20.495
4	0.0883	0.0448	0.0837	2.625	2.616	149.8	20.285
5	0.0883	0.0447	0.0837	2.628	2.752	155.6	20.052
ave				$\Delta_f H_1 = 20.135 \pm 0.132$			

表中  $m_1: \text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $m_2: \text{Gly}$ ,  $m_3: \text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

表 3 产物  $[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaNO}_3$  ( $n_{[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{NaNO}_3} = 1:6$ )

在 100 mL 2 mol/L HCl + 0.016 g  $\text{H}_2\text{O}$  溶液中的溶解焓 (298.15 K,  $R = 1350.3 \Omega$ ,  $I = 9.997 \text{ mA}$ )

Table 3 Dissolution enthalpies of the products:  $[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaNO}_3$  ( $n_{[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{NaNO}_3} = 1:6$ )

in 100 mL 2 mol/L HCl + 0.016 g  $\text{H}_2\text{O}$  (298.15 K,  $R = 1350.3 \Omega$ ,  $I = 9.997 \text{ mA}$ )

No.	$m_4/\text{g}$	$m_5/\text{g}$	$\Delta E_e/\text{mV}$	$\Delta E_s/\text{mV}$	$t/\text{s}$	$\Delta_f H_2/\text{J}$
1	0.1501	0.0507	3.125	3.370	191.1	23.914
2	0.1499	0.0507	3.160	3.520	198.2	24.011
3	0.1500	0.0506	3.075	3.338	190.0	23.620
4	0.1499	0.0507	3.120	3.403	192.1	23.768
5	0.1500	0.0506	3.112	3.449	195.6	23.817
ave			$\Delta_f H_2 = 23.826 \pm 0.066$			

表中  $m_4: [\text{Sm}_2(\text{Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $m_5: \text{NaNO}_3$

根据 Hess 定律:  $\Delta_f H^\circ = \Delta_c H_1 - \Delta_c H_2 - \Delta_i H$ ,  $\Delta_c H$  为 0.016 g  $H_2O$  加入 100 mL 2 mol/L HCl 中的稀释放热, 其值极小, 可以忽略不计<sup>[15]</sup>, 测出溶解焓  $\Delta_c H_1$  和  $\Delta_c H_2$  即可算出反应焓  $\Delta_f H^\circ$ .

反应焓:  $\Delta_f H^\circ = \Delta_c H_1 - \Delta_c H_2 - \Delta_i H = \Delta_c H_1 - \Delta_c H_2 = 20.135 - 23.826 = -3.691$  J, 以 0.1500 g  $[Sm_2(Gly)_6(H_2O)_4](ClO_4)_6 \cdot 5H_2O$  为标准, 将其换算成摩尔焓, 则  $\Delta_f H_m^\circ = -37.155$  kJ/mol. 根据热力学原理知:

$$\Delta_f H_m^\circ = \Delta_f H_m^\circ [Sm_2(Gly)_6(H_2O)_4](ClO_4)_6 \cdot 5H_2O, s, 298.15 K] + 6\Delta_f H_m^\circ (NaNO_3, s, 298.15 K) + 9\Delta_f H_m^\circ (H_2O, l, 298.15 K) - 2\Delta_f H_m^\circ [Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O, s, 298.15 K] - 6\Delta_f H_m^\circ (Gly, s, 298.15 K) - 6\Delta_f H_m^\circ (NaClO_4 \cdot H_2O, s, 298.15 K).$$

根据文献[16]查得:

$$\Delta_f H_m^\circ (NaNO_3, s, 298.15 K) = -467.85 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H_m^\circ (H_2O, l, 298.15 K) = -285.83 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H_m^\circ (Gly, s, 298.15 K) = -528.104 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H_m^\circ (NaClO_4 \cdot H_2O, s, 298.15 K) = -677.766 \text{ kJ/mol}$$

根据文献[17]查得:  $\Delta_f H_m^\circ [Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O, s, 298.15 K] = -3064.8$  kJ/mol 将有关数据代入上式求得  $[Sm_2(Gly)_6(H_2O)_4](ClO_4)_6 \cdot 5H_2O$  的标准生成焓是:

$$\Delta_f H_m^\circ [Sm_2(Gly)_6(H_2O)_4](ClO_4)_6 \cdot 5H_2O, s, 298.15 K = -8022.405 \text{ kJ/mol}.$$

有了各物质的热容函数, 根据基尔霍夫定律

$$\Delta_f H_m^\circ(T) = \Delta_f H_m^\circ(298.15 K) + \int_{298.15}^T \Delta C_p dT$$

还可以算出配合物  $[Sm_2(Gly)_6(H_2O)_4](ClO_4)_6 \cdot 5H_2O$  在其它温度下的摩尔生成焓.

## References

- Guo, B.-S. *Rare Earth*, **1999**, 29(1), 64 (in Chinese).
- Anghileri, L. J. *Arzneim.-Forsch.*, **1975**, 25, 793.
- Csoregh, I.; Czegl  , M.; K  r  gy  rth, P.; Legendziewicz, J.; Huskowska, F. *Acta Chem. Scand.*, **1989**, 43, 735.
- Wang, Z.-M. *Rare Earth*, **1992**, 13(3), 39 (in Chinese).
- Wang, R.-Y.; Guo, F.; Jin, T.-Z. *Chemistry*, **1996**, 10, 14 (in Chinese).
- Gao, S.-L.; Xue, H.-F.; Zhang, W.-L.; Liu, X.-J.; Ren, D.-H. *Acta Chim. Sinica*, **1994**, 52, 693 (in Chinese).
- Liu, X.; Chen, P.-H. *Chin. Sci. Bull.*, **1991**, 7, 519.
- Tan, Z.-C.; Matsuo, T.; Suga, H.; Zhang, Z.-Y.; Yin, J.-Z.; Jiang, B.-G.; Sun, T.-S. *Sci. China, Ser. B*, **1992**, 35(4), 391.
- Tan, Z.-C.; Matsuo, T.; Suga, H.; Zhang, Z.-Y.; Yin, J.-Z.; Jiang, B.-G.; Sun, T.-S. *Sci. China, Ser. B*, **1996**, 39(3), 276.
- Tan, Z.-C.; Matsuo, T.; Suga, H.; Zhang, Z.-Y.; Yin, J.-Z.; Jiang, B.-G.; Sun, T.-S. *Sci. China, Ser. B*, **1997**, 40(2), 165.
- Ma, A.-Z.; Li, L.-M.; Liu, Y.-H.; Xu, S.-Q. *J. Inorg. Chem.*, **1993**, 9(4), 401 (in Chinese).
- Tan, Z.-C.; Zhou, L.-X.; Chen, S.-X.; Yin, A.-X.; Sun, Y.; Ye, J.-C.; Wang, X.-K. *Scientia Sinica, Ser. B*, **1983**, A33(10), 1014.
- Wu, X.-M.; Tan, Z.-C.; Song, Y.-J.; Meng, S.-H.; Qu, S.-S. *Thermochim. Acta*, **2000**, 346, 57.
- Wang, C.-X.; Song, Z.-H.; Xiong, W.-G.; Qu, S.-S. *Acta Physico-Chim. Sinica*, **1991**, 7(5), 586 (in Chinese).
- Weast, R. G. *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Florida, **1989**, D-121.
- Dean, J. A. *Lange's Handbook of Chemistry*, 12th Edn., Mc Graw-Hill Book Co., New York, **1979**, 9-2.
- Kim, K.-Y.; Johnson, C. E. *J. Chem. Thermodyn.*, **1981**, 13, 13.

(Ed. CHENG Biao)

(ZHENG Jiao-Cheng)