

# 不同温度下水溶液中树胶醛糖与 HCl 相互作用的体积性质

卓克垒<sup>1</sup>, 刘耀辉<sup>1</sup>, 张秋芬<sup>2</sup>, 刘宏勋<sup>1</sup>, 王键吉<sup>1</sup>

(1. 河南师范大学化学与环境科学学院, 新乡 453007; 2. 洛阳理工学院材料工程系, 洛阳 471003)

**摘要** 采用密度法研究了在 278.15~318.15 K(间隔 10 K)下树胶醛糖 + HCl + 水三元溶液的密度、树胶醛糖在盐酸(0.2~2.1087 mol/kg)中的表观摩尔体积  $V_{\Phi,A}$ 、标准表观摩尔体积  $V_{\Phi,A}^{\circ}$  和树胶醛糖与 HCl 的体积相互作用参数. 研究表明, 树胶醛糖在盐酸中的  $V_{\Phi,A}$  和  $V_{\Phi,A}^{\circ}$  均随 HCl 浓度的增加而线性增大. 在一定温度下, 树胶醛糖从纯水到盐酸水溶液的标准转移表观摩尔体积均为正值, 且随盐酸浓度的增加而增大. 在所测温度范围内, 树胶醛糖在盐酸中的  $V_{\Phi,A}^{\circ}$  随温度  $T$  的变化关系可表示为  $V_{\Phi,A}^{\circ} = b_0 + b_1(T - 273.15)^{0.84}$ . 树胶醛糖与 HCl 对体积相互作用参数  $V_{EN}$  大于零, 但数值很小且对温度变化不甚敏感.

**关键词** 树胶醛糖; 盐酸; 密度; 表观摩尔体积; 标准偏摩尔等压膨胀系数

**中图分类号** O645.16

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2008)05-0963-06

糖与电解质的相互作用在探索生物体系中多聚糖的稳定性、糖化学工业和含糖废水的处理等方面具有非常重要的应用<sup>[1]</sup>. 树胶醛糖(*D*-阿拉伯糖, 用 A 表示)是重要的医药中间体和食品添加剂, 已广泛用于阿拉伯糖胞苷、阿拉伯糖腺苷、*D*-核糖、*L*-核糖、脱氧核糖、*L*-阿拉伯糖及新型高档食品甜味剂阿拉伯糖醇等的合成原料和中间体. 研究树胶醛糖与盐酸的相互作用对于探索生命过程、药物研制和食品开发等具有重要意义<sup>[2,3]</sup>. 体积性质是探索溶液中发生的物理化学过程及结构相互作用的重要参数<sup>[4~7]</sup>.

Morel 等<sup>[8~10]</sup>研究了許多糖与一些二价和三价阳离子的络合性质, 但忽略了比络合作用弱的其它相互作用<sup>[11]</sup>. 我们曾采用电动势法研究了在 278.15~318.15 K(温度间隔 10 K)温度范围 HCl + 葡萄糖 + 水<sup>[11]</sup>, HCl + 果糖 + 水<sup>[12]</sup>, HCl + 树胶醛糖 + 水<sup>[13]</sup>, HCl + 木糖 + 水<sup>[14]</sup>和 HCl + 半乳糖 + 水<sup>[15]</sup>体系中溶质-溶剂及溶质-溶质间相互作用的热力学参数. 本文采用密度法研究了树胶醛糖 + HCl + 水体系的体积性质.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

*D*-树胶醛糖(分析纯, 军事医学科学院药材供应站产品), 在 333 K 下真空干燥 24 h, 贮于干燥器中备用; 去离子水在  $\text{KMnO}_4$  存在下, 由全玻璃仪器蒸馏 2 次, 其电导率为  $1.0 \sim 1.2 \times 10^{-4}$  S/m(室温); 盐酸(优级纯, 上海振兴化工二厂生产), 用全玻璃仪器恒沸蒸馏 2 次, 每次取中间 1/3 馏分, 稀释后作贮液; 采用 AgCl 重量法标定其浓度, 4 个平行样品的相对标准偏差为  $\pm 0.013\%$ .

### 1.2 密度的测定

Anton Paar DMA 602 型数字式密度计, 由西德 Schott 公司生产的 CT1450 温度控制仪和 CK100 超低温恒温器来控制槽温, 其控温精度为  $\pm 0.01$  K. 实验中用干燥的空气和去离子二次蒸馏水标定仪器参数. 具体方法参见文献<sup>[6]</sup>.

收稿日期: 2007-09-30.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20673033)和河南省高等学校创新人才基金(批准号: 豫高教[2002]129)资助.

联系人简介: 卓克垒, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事溶液理论研究. E-mail: klzhuo@263.net

## 2 结果与讨论

### 2.1 表观摩尔体积

树胶醛糖在 HCl + 树胶醛糖 + 水体系中的  $V_{\Phi,A}$  利用下式计算<sup>[16]</sup>:

$$V_{\Phi,A} = \frac{M_A}{\rho} - \frac{(1000 + m_{\text{HCl}}M_{\text{HCl}})(\rho - \rho_{\text{HCl}})}{m_A\rho\rho_{\text{HCl}}} \quad (1)$$

式中,  $M_A$  和  $M_{\text{HCl}}$  分别为树胶醛糖和 HCl 的摩尔质量,  $\rho$  和  $\rho_{\text{HCl}}$  分别为三元系 (HCl + A + W) 和二元系 (HCl + W) 的密度 ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) (W 代表水),  $m_A$  为树胶醛糖的质量摩尔浓度 (定义为每千克水中树胶醛糖的摩尔数,  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). 当  $m_{\text{HCl}} = 0$  时, 式(1)即退化为求二元系 (A + W) 中树胶醛糖的表观摩尔体积的公式. 不同温度下溶液的密度值和树胶醛糖在水中及盐酸中的表观摩尔体积值列于表 1. 利用类似的公式求出 HCl 在水溶液中的表观摩尔体积, 其值列于表 2.

**Table 1** Densities [ $\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$ ] and apparent molar volumes [ $V_{\Phi,A}/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ ] for arabinose in water and in aqueous HCl solution

$m/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$			278.15 K		288.15 K		298.15 K		308.15 K		318.15 K	
$m_{\text{HCl}}$	$m_A$	$m_A^{\text{H}}$	$\rho$	$V_{\Phi,A}$	$\rho$	$V_{\Phi,A}$	$\rho$	$V_{\Phi,A}$	$\rho$	$V_{\Phi,A}$	$\rho$	$V_{\Phi,A}$
0.0000	0.2000		1.011556	91.11	1.010463	92.28	1.008217	93.33	1.005027	94.34	1.001100	95.21
	0.4000		1.022710	91.19	1.021358	92.45	1.018949	93.43	1.015564	94.50	1.011497	95.38
	0.6000		1.033418	91.33	1.031884	92.49	1.029233	93.58	1.025700	94.60	1.021507	95.46
	0.8000		1.043773	91.37	1.041984	92.59	1.039164	93.65	1.035453	94.68	1.031165	95.50
	1.0000		1.053617	91.57	1.051620	92.77	1.048609	93.85	1.044857	94.75	1.040379	95.64
	1.2000		1.063198	91.64	1.061005	92.83	1.057859	93.87	1.053862	94.86	1.049378	95.64
0.2000	0.2000	0.1985	1.015262	91.24	1.014048	92.47	1.011695	93.54	1.008478	94.48	1.004568	95.30
	0.4000	0.3971	1.026290	91.32	1.024850	92.53	1.022308	93.59	1.0189350	94.52	1.014876	95.40
	0.6000	0.5956	1.036907	91.39	1.035226	92.63	1.032483	93.71	1.028976	94.61	1.024807	95.44
	0.8000	0.7942	1.047111	91.50	1.045176	92.77	1.042294	93.79	1.038638	94.69	1.034328	95.55
	1.0000	0.9928	1.056892	91.64	1.054777	92.86	1.051678	93.93	1.047867	94.85	1.043489	95.64
	1.2000	1.1913	1.066370	91.72	1.063987	92.98	1.060824	93.95	1.056853	94.89	1.052320	95.72
0.4000	0.2000	0.1971	1.018821	91.36	1.017493	92.67	1.015063	93.70	1.011793	94.63	1.007879	95.45
	0.4000	0.3942	1.029719	91.45	1.028157	92.72	1.025527	93.80	1.022129	94.65	1.018068	95.52
	0.6000	0.5914	1.040205	91.54	1.038360	92.89	1.035593	93.88	1.032006	94.82	1.027871	95.59
	0.8000	0.7885	1.050275	91.66	1.048224	92.96	1.045298	93.94	1.041568	94.87	1.037261	95.71
	1.0000	0.9856	1.059975	91.77	1.057719	93.04	1.054597	94.05	1.050768	94.93	1.046346	95.77
	1.2000	1.1828	1.069271	91.92	1.066830	93.15	1.063569	94.14	1.059583	95.04	1.055059	95.86
0.7000	0.2000	0.1950	1.024093	91.62	1.022607	92.86	1.020084	93.89	1.016685	94.79	1.012753	95.70
	0.4000	0.3901	1.034762	91.78	1.033090	92.91	1.030348	94.03	1.026826	94.87	1.022761	95.75
	0.6000	0.5850	1.045071	91.83	1.043158	93.01	1.040233	94.11	1.036604	94.90	1.032406	95.78
	0.8000	0.7802	1.054973	91.92	1.052815	93.14	1.049742	94.19	1.045985	94.99	1.041673	95.84
	1.0000	0.9751	1.064445	92.08	1.062102	93.27	1.058881	94.29	1.055053	95.04	1.050627	95.88
	1.2000	1.1701	1.073656	92.14	1.071074	93.36	1.067744	94.33	1.063745	95.13	1.059194	95.98
1.1000	0.2000	0.1923	1.030907	91.81	1.029128	92.92	1.026472	94.10	1.022988	94.88	1.019031	95.78
	0.4000	0.3846	1.041359	91.94	1.039430	92.91	1.036543	94.14	1.032922	94.96	1.028850	95.79
	0.6000	0.5769	1.051430	92.02	1.049287	93.06	1.046262	94.16	1.042501	95.00	1.038298	95.84
	0.8000	0.7691	1.061227	92.13	1.058858	93.22	1.055713	94.23	1.051849	95.03	1.047527	95.86
	1.0000	0.9614	1.070390	92.28	1.067882	93.32	1.064572	94.33	1.060551	95.17	1.056132	95.98
	1.2000	1.1537	1.079376	92.36	1.076654	93.44	1.073216	94.42	1.069068	95.26	1.064614	96.01
1.6000	0.2000	0.1890	1.039141	92.32	1.037117	93.16	1.034213	94.21	1.030668	95.05	1.026675	95.92
	0.4000	0.3780	1.049270	92.41	1.047101	93.24	1.043997	94.34	1.040343	95.12	1.036218	95.98
	0.6000	0.5670	1.059014	92.52	1.056676	93.39	1.053459	94.36	1.049644	95.21	1.045448	95.98
	0.8000	0.7559	1.068418	92.59	1.065858	93.56	1.062537	94.46	1.058607	95.29	1.054299	96.06
	1.0000	0.9449	1.077497	92.64	1.074785	93.60	1.071248	94.57	1.067212	95.38	1.062798	96.16
	1.2000	1.1338	1.086146	92.80	1.083305	93.72	1.079646	94.67	1.075564	95.42	1.070985	96.25
2.1087	0.2000	0.1857	1.047206	92.51	1.044820	93.38	1.041791	94.46	1.038146	95.17	1.034117	96.03
	0.4000	0.3715	1.057044	92.68	1.054533	93.48	1.051344	94.49	1.047581	95.24	1.043434	96.06
	0.6000	0.5571	1.066539	92.75	1.063851	93.63	1.060512	94.61	1.056663	95.31	1.052422	96.09
	0.8000	0.7429	1.075685	92.82	1.072839	93.71	1.069376	94.65	1.065373	95.42	1.061036	96.18
	1.0000	0.9286	1.084416	92.99	1.081447	93.85	1.077921	94.70	1.073745	95.54	1.069324	96.28
	1.2000	1.1144	1.092910	93.06	1.089779	93.94	1.086061	94.85	1.081885	95.58	1.077366	96.32

**Table 2** Densities of aqueous HCl solution and apparent molar volumes ( $V_{\Phi, \text{HCl}}$ ) for HCl in aqueous solution

$m_{\text{HCl}}/$ (mol·kg <sup>-1</sup> )	278.15 K		288.15 K		298.15 K		308.15 K		318.15 K	
	$\rho/$ (g·cm <sup>-3</sup> )	$V_{\Phi, \text{HCl}}/$ (cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	$\rho/$ (g·cm <sup>-3</sup> )	$V_{\Phi, \text{HCl}}/$ (cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	$\rho/$ (g·cm <sup>-3</sup> )	$V_{\Phi, \text{HCl}}/$ (cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	$\rho/$ (g·cm <sup>-3</sup> )	$V_{\Phi, \text{HCl}}/$ (cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	$\rho/$ (g·cm <sup>-3</sup> )	$V_{\Phi, \text{HCl}}/$ (cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> )
0.2000	1.003808	17.17	1.002827	17.74	1.006690	18.26	0.997614	18.47	0.993835	18.45
0.4000	1.007491	17.45	1.006415	18.04	1.004173	18.51	1.001061	18.76	0.997276	18.76
0.7000	1.012970	17.65	1.011721	18.20	1.009384	18.60	1.006137	18.94	1.002351	18.95
1.1000	1.020025	17.87	1.018454	18.51	1.016013	18.86	1.012654	19.19	1.008841	19.22
1.6000	1.028605	18.04	1.026733	18.67	1.024014	19.10	1.020605	19.35	1.016749	19.41
2.1087	1.036952	18.25	1.034721	18.90	1.031880	19.28	1.028345	19.54	1.024448	19.60

## 2.2 标准表观摩尔体积

树胶醛糖在水及盐酸中的表观摩尔体积与其质量摩尔浓度之间的关系可用下式表示:

$$V_{\Phi, A} = V_{\Phi, A}^{\ominus} + S_V m_A^M \quad (2)$$

式中,  $V_{\Phi, A}^{\ominus}$  为树胶醛糖在水及盐酸中的极限表观摩尔体积(标准表观摩尔体积), 在数值上等于其标准偏摩尔体积;  $S_V$  为实验斜率, 是溶质-溶质间相互关系的体现.  $m_A^M$  是树胶醛糖在 HCl + W 混合溶剂中的质量摩尔浓度(定义为三元体系中每千克混合溶剂中树胶醛糖的摩尔数)<sup>[17]</sup>:  $m_A^M = m_A / (1 + 0.001 m_{\text{HCl}} M_{\text{HCl}})$ . 利用实验数据, 采用最小二乘法对式(2)拟合得到  $V_{\Phi, A}^{\ominus}$  及  $S_V$  的值, 列于表 3.

**Table 3** Standard apparent molar volumes ( $V_{\Phi, A}^{\ominus}$ ) for arabinose and in HCl aqueous solution

$m_{\text{HCl}}/$ (mol·kg <sup>-1</sup> )	278.15 K		288.15 K		298.15 K		308.15 K		318.15 K	
	$V_{\Phi, A}^{\ominus}/$ (cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	$S_V/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{kg})$	$V_{\Phi, A}^{\ominus}/$ (cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	$S_V/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{kg})$	$V_{\Phi, A}^{\ominus}/$ (cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	$S_V/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{kg})$	$V_{\Phi, A}^{\ominus}/$ (cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	$S_V/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{kg})$	$V_{\Phi, A}^{\ominus}/$ (cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	$S_V/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{kg})$
0	90.99±0.03	0.54±0.04	92.19±0.04	0.54±0.05	93.21±0.04	0.58±0.05	94.27±0.03	0.49±0.03	95.17±0.04	0.43±0.05
0.2000	91.12±0.02	0.50±0.03	92.34±0.02	0.53±0.03	93.43±0.03	0.46±0.04	94.36±0.03	0.45±0.04	95.21±0.01	0.43±0.02
0.4000	91.23±0.02	0.56±0.02	92.56±0.02	0.50±0.03	93.62±0.01	0.43±0.02	94.53±0.03	0.42±0.04	95.36±0.01	0.43±0.02
0.7000	91.53±0.03	0.53±0.04	92.72±0.03	0.54±0.03	93.83±0.02	0.44±0.03	94.72±0.01	0.34±0.02	95.63±0.02	0.28±0.02
1.1000	91.70±0.01	0.57±0.02	92.75±0.04	0.58±0.06	94.01±0.03	0.32±0.04	94.79±0.03	0.38±0.04	95.70±0.03	0.26±0.04
1.6000	92.23±0.02	0.47±0.03	93.04±0.03	0.61±0.04	94.12±0.03	0.47±0.03	94.97±0.01	0.42±0.02	95.83±0.03	0.34±0.05
2.1087	92.43±0.03	0.57±0.04	93.27±0.01	0.61±0.02	94.37±0.03	0.40±0.04	95.07±0.02	0.47±0.03	95.94±0.03	0.34±0.04

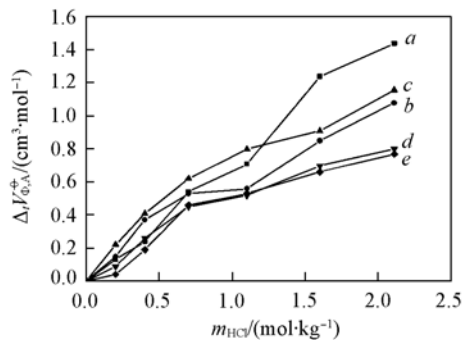
\* Reference value 93.2<sup>[18]</sup>.

## 2.3 转移表观摩尔体积和相互作用体积参数

树胶醛糖从 W 到 W + HCl 混合溶剂的转移表观摩尔体积由下式计算:

$$\Delta_i V_{\Phi, A} (W \longrightarrow W + \text{HCl}) = V_{\Phi, A} (W + \text{HCl}) - V_{\Phi, A} (W) \quad (3)$$

式中,  $V_{\Phi, A} (W + \text{HCl})$  和  $V_{\Phi, A} (W)$  分别表示相同浓度的树胶醛糖(以每千克水为浓度标度)在盐酸及在水中的表观摩尔体积. 根据表 3 中的  $V_{\Phi, A}^{\ominus}$  数据, 树胶醛糖在盐酸水溶液中的标准转移表观摩尔体积  $\Delta_i V_{\Phi, A}^{\ominus}$  由式(3)求得. 树胶醛糖从水到盐酸水溶液中的标准转移表观摩尔体积  $\Delta_i V_{\Phi, A}^{\ominus}$  随盐酸的质量摩尔浓度的增加而增大(见图 1).



**Fig. 1** Variation of  $\Delta_i V_{\Phi, A}^{\ominus}$  for arabinose from water to aqueous HCl solutions with molality of HCl at different temperatures

$T/K$ : a. 278.15; b. 288.15; c. 298.15; d. 308.15; e. 318.15.

的增加而增大(见图 1).

根据 McMillan-Mayer 理论<sup>[19]</sup>, 非电解质(N)从纯水转移到电解质水溶液(E + W)的转移表观摩尔体积可表示如下:

$$\Delta_i V_{\Phi, N} (W \longrightarrow W + E) = 2\nu V_{EN} m_E + 3\nu V_{ENN} m_N m_E + 3\nu^2 V_{EEN} m_E^2 + \dots \quad (4)$$

式中,  $V_{EN}$ ,  $V_{ENN}$  和  $V_{EEN}$  依次表示三元溶液中由角注所示的对、三相互作用体积参数, 实质上它们是对、三相互作用体积参数的平均值. 例如,  $V_{EN}$  表示电解质电离出来的阴、阳离子分别与非电解质分子对相互作用的平均值,  $\nu$  为每摩尔电解质解离出来的离子的摩尔数, 对于 HCl 其值为 2. 用式(4)将转移表观摩尔体积数据用最小二乘法拟合, 得到体积

相互作用参数, 列于表 4.

Table 4 Volumetric interaction parameters for arabinose-HCl in water

$T/K$	$2\nu V_{EN}/(\text{cm}^3 \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-2})$	$3\nu^2 V_{EEN}/(\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^2 \cdot \text{mol}^{-3})$	$3\nu V_{ENN}/(\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^2 \cdot \text{mol}^{-3})$	$\sigma/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$R$
278.15	$0.720 \pm 0.033$	$-0.005 \pm 0.016$	$-0.023 \pm 0.023$	0.057	0.993
288.15	$0.707 \pm 0.044$	$-0.097 \pm 0.022$	$0.011 \pm 0.031$	0.077	0.974
298.15	$0.827 \pm 0.037$	$-0.130 \pm 0.018$	$-0.124 \pm 0.025$	0.064	0.979
	$1.422 \pm 0.052^a$				
	$12.917 \pm 0.623^b$				
308.15	$0.519 \pm 0.030$	$-0.055 \pm 0.014$	$-0.063 \pm 0.021$	0.052	0.979
318.15	$0.530 \pm 0.037$	$-0.070 \pm 0.019$	$-0.079 \pm 0.026$	0.066	0.960

*a.* NaCl-arabinose<sup>[16]</sup>; *b.* CsCl-arabinose<sup>[20]</sup>.

## 2.4 讨 论

在前期研究工作<sup>[6]</sup>中, 我们观测到在所测浓度范围内, 葡萄糖在水和一定浓度盐酸中的表观摩尔体积均随葡萄糖浓度的增加而线性增大. 类似地, 在一定糖或盐酸浓度下, 树胶醛糖在水和盐酸中的表观摩尔体积随着盐酸和树胶醛糖浓度的增加而增大(见表 1). 图 2 表明, 在一定温度下, 树胶醛糖在盐酸中的标准偏摩尔体积随 HCl 的质量摩尔浓度的增加而线性增大. 因此, 树胶醛糖从纯水到 HCl + 水中的标准转移表观摩尔体积为正值, 且随 HCl 浓度的增加而增大(图 1). 这可用 Gurney<sup>[21]</sup>提出的共球交盖(Overlap of cospheres)的结构相互作用模型来解释. 高度水化的树胶醛糖分子与水化的  $\text{H}^+$  和  $\text{Cl}^-$  之间的相互作用可分为如下两类:

(1)  $\text{H}^+(\text{Cl}^-)-\text{R}$ (羟基), 亲水基团-疏水基团; (2)  $\text{H}^+(\text{Cl}^-)-\text{O}(-\text{OH}, \text{C}=\text{O}, -\text{O}-)$ , 亲水基团-亲水基团. 在第一类中, 疏水性基团的水化区部分“溶解”, 疏水水化态的水转化为自由态的水, 产生负的体积贡献; 第二类作用分为两种情况:  $\text{H}^+-\text{O}$ , 带相反电荷, 水化区的覆盖将增加水的定向;  $\text{Cl}^--\text{O}$ , 静电排斥削弱了离子和极性基团对其周围水化层的电致收缩, 两种情况都对体积产生正贡献. 从表 1 和表 3 的实验数据可以推测第二类作用比第一类的强, 树胶醛糖与 HCl 的相互作用对体积的总贡献为正值. 此外, 图 1 还表明, 树胶醛糖的  $\Delta_i V_{\Phi,A}^{\circ}$  随温度变化没有明显的规律性, 这可能是由于  $\Delta_i V_{\Phi,A}^{\circ}$  的值较小且受温度影响不敏感, 所以在实验误差范围内不能测定其随温度变化的规律性.

表 3 还表明, 实验斜率  $S_V$  是一个较小的正值, 并且随温度的升高大体呈减小趋势.  $S_V$  是溶质-溶质间相互关系的体现, 受到许多因素的影响<sup>[22]</sup>. 在表 4 中列出了三元溶液中由角注所示的对、三相互作用体积参数  $V_{EN}$ ,  $V_{ENN}$  和  $V_{EEN}$  的值. 由表 4 可以发现, 不同温度下的  $V_{ENN}$  和  $V_{EEN}$  有正有负, 且  $V_{ENN}$  和  $V_{EEN}$  有较大偏差. 但我们更关注的是在稀溶液中最重要的一对相互作用参数  $V_{EN}$ . 树胶醛糖和 HCl 的对体积相互作用参数  $V_{EN}$  为很小的正值, 并且随温度的变化不大, 表明树胶醛糖与盐酸的对相互作用对转移体积是正贡献. 这与葡萄糖和 HCl 的对体积相互作用参数  $V_{EN}$  的规律一致<sup>[6]</sup>. 温度为 298.15 K 时, 树胶醛糖在 HCl, NaCl 和 CsCl 水溶液中的  $V_{EN}$  值依次增大(见表 4), 表明  $V_{EN}$  与电解质溶液中的阳离子半径有关, 半径较小的  $\text{H}^+$  对糖分子羟基的去水化作用比  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cs}^+$  对糖分子的弱.

由表 1 和表 3 可观察到, 在水中或一定浓度的盐酸溶液中树胶醛糖的表观摩尔体积和标准表观摩尔体积均随温度的升高而增大. Bernal 等<sup>[23]</sup>研究蔗糖、葡萄糖和果糖等在水溶液中的体积性质, 结果表明, 在 288.15 ~ 328.15 K 范围内这些糖的极限表观摩尔体积与温度的关系可用下式表示:

$$V_{\Phi,A}^{\circ} = b_0 + b_1(T - 273.15 \text{ K})^c \quad (5)$$

式中,  $T$  为热力学温度. 研究结果表明, 葡萄糖在水或一定浓度的盐酸溶液中的极限表观摩尔体积与温度的  $2/3$  次方成线性关系(即  $c = 2/3$ )<sup>[6]</sup>. 树胶醛糖的极限表观摩尔体积具有类似的规律. 利用表 3

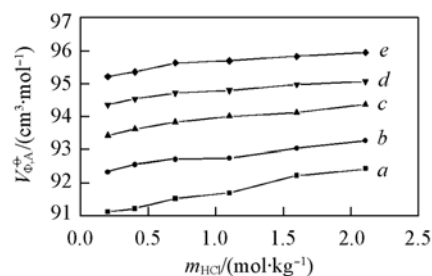
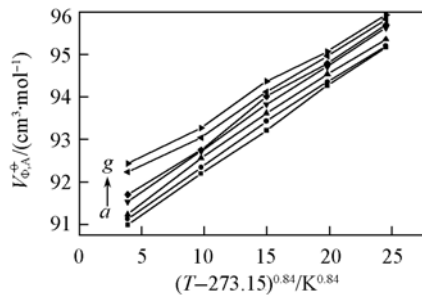


Fig. 2 Variation of  $V_{\Phi,A}^{\circ}$  for arabinose in aqueous HCl solutions with molality of HCl at different temperatures

$T/K$ : *a.* 278.15; *b.* 288.15; *c.* 298.15; *d.* 308.15; *e.* 318.15.

中的数据, 以  $b_0$ ,  $b_1$  和  $c$  为拟合参数对式 (5) 进行拟合, 结果表明, 在所测浓度和温度范围内  $c$  值在



**Fig. 3** Variation of  $V_{\Phi,A}^{\ominus}$  for arabinose in different HCl solutions with the change of temperature

$m_{\text{HCl}}/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$ : a. 0.0000; b. 0.2000; c. 0.4000; d. 0.7000; e. 1.1000; f. 1.6000; g. 2.1087.

0.66 ~ 0.99 之间. 固定  $c$  值进行线性拟合时发现, 取中间值  $c=0.84$  时, 在所研究的盐酸浓度范围内拟合标准偏差相对更小. 因此, 可将树胶醛糖在盐酸中的  $V_{\Phi,A}^{\ominus}$  与温度  $T$  之间的关系表示如下:

$$V_{\Phi,A}^{\ominus} = b_0 + b_1(T - 273.15 \text{ K})^{0.84} \quad (6)$$

即  $V_{\Phi,A}^{\ominus}$  与温度  $(T - 273.15 \text{ K})^{0.84}$  呈很好的线性关系 (图 3), 拟合结果列于表 5. 表 5 中的数据表明, 系数  $b_0$  和  $b_1$  均随盐酸浓度的增大而减小. 利用式 (6) 可以预测在 278.15 ~ 318.15 K 范围内某温度时树胶醛糖的标准表观摩尔体积, 该值具有一定的实用价值.

**Table 5** Coefficients of equation (6) for arabinose in water and HCl solutions

$m_{\text{HCl}}/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$b_0/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$b_1/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol} \cdot \text{K}^{0.84})$	$c$	$R$	$\sigma/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
0.0000	90.20 ± 0.03	0.2035 ± 0.0018	0.84	0.99989	0.02884
0.2000	90.39 ± 0.06	0.1991 ± 0.0035	0.84	0.99955	0.05614
0.4000	90.55 ± 0.09	0.1999 ± 0.0059	0.84	0.99872	0.09502
0.7000	90.79 ± 0.05	0.1990 ± 0.0029	0.84	0.99969	0.04656
1.1000	90.94 ± 0.10	0.1958 ± 0.0064	0.84	0.99843	0.10314
1.6000	91.45 ± 0.10	0.1776 ± 0.0061	0.84	0.99826	0.09833
2.1087	91.71 ± 0.09	0.1718 ± 0.0058	0.84	0.99829	0.09445

利用式 (6) 获得的标准等压偏摩尔膨胀系数  $(\partial V_{\Phi,A}^{\ominus}/\partial T)_p$  值列于表 6.

由表 6 可见: (1)  $(\partial V_{\Phi,A}^{\ominus}/\partial T)_p$  为正值, 且随温度的升高而减小; (2) 在一定温度下, 其值随 HCl 浓度的增加而稍微减小. 这表明糖的水化程度随着温度的升高和 HCl 浓度的增大而减小. 随着温度的升高, 分子运动加剧, 各水化层结构与自由水结构相差越来越小, 水化层交盖引起的效应相应减弱, 这是  $(\partial V_{\Phi,A}^{\ominus}/\partial T)_p$  随着温度的增加而减小的原因.

**Table 6** Standard partial molar isobaric expansion coefficients  $(\partial V_{\Phi,A}^{\ominus}/\partial T)_p$  for arabinose in HCl solution with different concentrations at  $T = 278.15 - 318.15 \text{ K}$

$m_{\text{HCl}}/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$(\partial V_{\Phi,A}^{\ominus}/\partial T)_p/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$				
	278.15 K	288.15 K	298.15 K	308.15 K	318.15 K
0.0000	0.1321 ± 0.0012	0.1108 ± 0.0010	0.1021 ± 0.0009	0.0968 ± 0.0009	0.0930 ± 0.0008
0.2000	0.1293 ± 0.0023	0.1084 ± 0.0019	0.0999 ± 0.0018	0.0947 ± 0.0017	0.0910 ± 0.0016
0.4000	0.1298 ± 0.0038	0.1089 ± 0.0032	0.1003 ± 0.0030	0.0951 ± 0.0028	0.0913 ± 0.0027
0.7000	0.1292 ± 0.0019	0.1084 ± 0.0016	0.0999 ± 0.0015	0.0946 ± 0.0014	0.0909 ± 0.0013
1.1000	0.1271 ± 0.0042	0.1066 ± 0.0035	0.0983 ± 0.0032	0.0931 ± 0.0030	0.0895 ± 0.0029
1.6000	0.1153 ± 0.0040	0.0967 ± 0.0033	0.0891 ± 0.0031	0.0845 ± 0.0029	0.0811 ± 0.0028
2.1087	0.1116 ± 0.0038	0.0936 ± 0.0032	0.0862 ± 0.0029	0.0817 ± 0.0028	0.0785 ± 0.0027

综上所述, 在一定糖或盐酸浓度下, 树胶醛糖在水和盐酸中的表观摩尔体积随着盐酸或树胶醛糖浓度的增加而增大, 表明它与 HCl 的相互作用对体积的总贡献为正值. 树胶醛糖和 HCl 的对体积相互作用参数为很小的正值, 并且随着温度的变化不大. 树胶醛糖在盐酸中的标准表观摩尔体积  $V_{\Phi,A}^{\ominus}$  与温度  $T$  之间的关系表示为:  $V_{\Phi,A}^{\ominus} = b_0 + b_1(T - 273.15)^{0.84}$ . 由此获得的标准等压偏摩尔膨胀系数  $(\partial V_{\Phi,A}^{\ominus}/\partial T)_p$  为正值且随着温度的升高而减小; 同时, 在一定温度下, 其值随着 HCl 浓度的增加稍稍减小. 原因是糖的水化程度随着温度的升高和 HCl 浓度的增加而减小.

## 参 考 文 献

- [1] Zhang Q. F., Yan Z. N., Wang J. J., et al.. J. Chem. Thermodyn. [J], 2006, **38**: 34—42
- [2] Nagai R., Deemer E. K., Brock J. W., et al.. Ann. N. Y. Acad. Sci. [J], 2005, **1043**: 146—150

- [ 3 ] Erdinc N. , Gökürk S. , Tuncay M. , *et al.* . J. Pharm. Sci. [J] , 2004 , **93** : 1566—1576
- [ 4 ] Mertinez-Andreu A. , Vercher Q. , Pena M. P. , *et al.* . J. Chem. Eng. Data [J] , 1999 , **44**(1) : 86—92
- [ 5 ] Millero F. J. . Chem. Rev. [J] , 1971 , **71**(2) : 147—176
- [ 6 ] ZHUO Ke-Lei(卓克垒) , ZHANG Qiu-Fen(张秋芬) , XUAN Xiao-Peng(轩小鹏) , *et al.* . Acta Chim. Sinica(化学学报) [J] , 2006 , **64**(16) : 1635—1641
- [ 7 ] XU Li(许莉) , WANG Xu(王旭) , MA Lin(马林) , *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J] , 2006 , **27**(8) : 1549—1551
- [ 8 ] Morel J. P. , Lhermet C. , Morel-Desrosiers N. . Can. J. Chem. [J] , 1986 , **64**(5) : 996—1001
- [ 9 ] Morel J. P. , Lhermet C. . Can. J. Chem. [J] , 1985 , **63**(10) : 2639—2643
- [ 10 ] Rongere P. , Morel-Desrosiers N. , Morel J. P. , *et al.* . J. Chem. Soc. , Faraday Trans. [J] , 1995 , **91** : 2771—2777
- [ 11 ] Zhuo K. L. , Wang J. J. , Zhou J. G. , *et al.* . J. Phys. Chem. B [J] , 1997 , **101**(17) : 3447—3451
- [ 12 ] Zhuo K. L. , Wang J. J. , Cao Y. L. , *et al.* . J. Phys. Chem. B [J] , 1998 , **102**(18) : 3574—3577
- [ 13 ] Zhuo K. L. , Wang J. J. , Zhang Q. F. , *et al.* . Carbohydr. Res. [J] , 1999 , **316**(1—4) : 26—33
- [ 14 ] Wang J. J. , Zhuo K. L. , Zhang Q. F. , *et al.* . Can. J. Chem. [J] , 1999 , **77**(2) : 232—236
- [ 15 ] Wang J. J. , Zhuo K. L. , Zhang Q. F. , *et al.* . J. Chem. Soc. Faraday Trans. [J] , 1998 , **94** : 3359—3363
- [ 16 ] Zhuo K. L. , Wang J. J. , Yue Y. K. , *et al.* . Carbohydr. Res. [J] , 2000 , **328**(3) : 383—391
- [ 17 ] Zhuo K. L. . J. Phys. Chem. B [J] , 2005 , **109**(15) : 7460—7462
- [ 18 ] Goldberg R. N. . J. Phys. Chem. Ref. Data [J] , 1989 , **18** : 809—880
- [ 19 ] McMillan W. G. , Mayer J. E. . J. Chem. Phys. [J] , 1945 , **13** : 276—306
- [ 20 ] Jiang Y. C. , Hu M. C. , Wang J. J. , *et al.* . J. Chem. Thermodyn. [J] , 2004 , **36** : 671—676
- [ 21 ] Gurney R. W. . Ionic Processes in Solution [M] , New York : Dover Publication Inc. , 1962
- [ 22 ] Li S. Q. , Hu X. G. , Lin R. S. , *et al.* . J. Solut. Chem. [J] , 2001 , **30**(4) : 365—373
- [ 23 ] Bernal P. J. , Hook W. A. V. . J. Chem. Thermodyn. [J] , 1986 , **18** : 955—968

## Volumetric Properties of the Interaction of Arabinose with HCl Aqueous Solution at Different Temperatures

ZHUO Ke-Lei<sup>1\*</sup> , LIU Yao-Hui<sup>1</sup> , ZHANG Qiu-Fen<sup>2</sup> , LIU Hong-Xun<sup>1</sup> , WANG Jian-Ji<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Environmental Science, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China;

2. Department of Material and Engineering, Luoyang Institute of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

**Abstract** The interactions of electrolytes with saccharides are very important not only in exploring the stability of polysaccharides in biological systems but also in the chemical industry of saccharides and in the treatment of waste water containing saccharides. In this work, the density data were measured for arabinose + HCl + water at 10 K intervals from 278.15 to 318.15 K. The apparent molar volumes ( $V_{\phi,A}$ ) and standard apparent molar volumes ( $V_{\phi,A}^\ominus$ ) for arabinose in hydrochloric acids (0.2—2.1087 mol/kg) were calculated. Volumetric interaction parameters of arabinose with HCl in water were also evaluated. The apparent molar volumes and standard apparent molar volumes for arabinose in aqueous HCl solutions increase linearly with increasing molality of HCl. At a given temperature, the standard transfer apparent molar volumes ( $\Delta_t V_{\phi,A}^\ominus$ ) of arabinose from water to aqueous HCl solutions are positive and increase with increasing molality of HCl. In the temperature range studied, the relationship between ( $V_{\phi,A}^\ominus$ ) for arabinose and temperature is as follows:  $V_{\phi,A}^\ominus = b_0 + b_1(T - 273.15)^{0.84}$ . Pair volumetric interaction parameters of arabinose with HCl in water ( $V_{EN}$ ) are more than zero and vary slightly with the change of temperatures.

**Keywords** Arabinose; Hydrochloric acid; Density; Apparent molar volume; Standard partial molar isobaric expansion coefficient

(Ed. : S, I)