关于电解质水溶液的混合过剩 Gibbs 自由能

令 γ、ϕ 表示实用的活度系数和渗透系数，m 表示重量克分子浓度，ν 表示每分子溶质中的离子数，上标 $^\circ$ 表示二元系的性质．计算电解质水溶液的混合过剩 Gibbs 自由能 ΔG^E 的 MRB (Mckay-Robinson-Bower) 方程可表示为

$$\Delta G^E = RT\left[\nu_1 m_1(\phi_1^\circ - \phi) + \nu_2 m_2(\phi_2^\circ - \phi) + \nu_1 m_1 \ln\frac{\gamma_1}{\gamma_1^\circ} + \nu_2 m_2 \ln\frac{\gamma_2}{\gamma_2^\circ}\right].$$

此式得到了广泛的应用．Фролов 在应用变通的 MRB 方程计算 ΔG^E 值的同时又认为：在 Здановский 规则的条件下

$$\Delta G^E = 0,$$

但是，用 MRB 方程计算遵循 Здановский 规则的 H_2O–$NaNO_3$–$Co(NO_3)_2$ 溶液的 ΔG^E 值，Андреева 得 $\Delta G^E \neq 0$.

MRB 方程基于把整个浓度范围内 $\gamma_k = 1$ ($k = 1、2$)、$\phi = 1$ 的溶液作为理想溶液这一假设；它也可以由 Friedman 的过剩化学势定义 $\mu_i^E = \mu_i - \mu_i^*$ 导出，式中 μ_i^* 表示在整个浓度范围内 $\gamma_k = 1$、$\phi = 1$ 的假想的参考溶液中各组份 i (溶剂或溶质) 的化学势．Фролов 认为遵循 Здановский 规则且混合焓为零的溶液是理想溶液；在这种溶液中，溶质之间虽无相互作用，但溶质和溶剂之间却有相互作用．

根据理想溶液和过剩化学势的经典定义，合理的活度系数应是溶液非理想性的统一尺度．令

$$m_w = 55.506,$$

于是我们得到了计算 ΔG^E 的一个新通式：

$$\Delta G^E = RT\left\{\left[\nu_1 m_1(\phi_1^\circ - \phi) + \nu_2 m_2(\phi_2^\circ - \phi) + \nu_1 m_1 \ln\frac{\gamma_1}{\gamma_1^\circ} + \nu_2 m_2 \ln\frac{\gamma_2}{\gamma_2^\circ}\right] - \left[\frac{m_1}{m_1^\circ}(m_w + \nu_1 m_1^\circ)\ln\frac{m_w + \nu_1 m_1^\circ}{m_w + \nu_1 m_1 + \nu_2 m_2} + \frac{m_2}{m_2^\circ}(m_w + \nu_2 m_2^\circ)\ln\frac{m_w + \nu_2 m_2^\circ}{m_w + \nu_1 m_1 + \nu_2 m_2}\right]\right\}.$$

在 Здановский 规则的条件下，上式可改写成

$$\Delta G^E = RT\left\{\left[\nu_1 m_1 \ln\frac{\nu_1 m_1^\circ}{\nu_1 m_1 + \nu_2 m_2} + \nu_2 m_2 \ln\frac{\nu_2 m_2^\circ}{\nu_1 m_1 + \nu_2 m_2}\right] - \left[\frac{m_1}{m_1^\circ}(m_w + \nu_1 m_1^\circ)\ln\frac{m_w + \nu_1 m_1^\circ}{m_w + \nu_1 m_1 + \nu_2 m_2} + \frac{m_2}{m_2^\circ}(m_w + \nu_2 m_2^\circ)\ln\frac{m_w + \nu_2 m_2^\circ}{m_w + \nu_1 m_1 + \nu_2 m_2}\right]\right\}.$$

因此

$$\Delta G^E(\text{MRB}) = \Delta G^E(\text{Фролов}) + RT\left[\nu_1 m_1 \ln\frac{\nu_1 m_1^\circ}{\nu_1 m_1 + \nu_2 m_2} + \nu_2 m_2 \ln\frac{\nu_2 m_2^\circ}{\nu_1 m_1 + \nu_2 m_2}\right] = \Delta G^E(\text{本工作}) + RT\left[\frac{m_1}{m_1^\circ}(m_w + \nu_1 m_1^\circ)\ln\frac{m_w + \nu_1 m_1^\circ}{m_w + \nu_1 m_1 + \nu_2 m_2} + \frac{m_2}{m_2^\circ}(m_w + \nu_2 m_2^\circ)\ln\frac{m_w + \nu_2 m_2^\circ}{m_w + \nu_1 m_1 + \nu_2 m_2}\right].$$

当 $\nu_1 m_1^\circ = \nu_2 m_2^\circ$ 时，$\Delta G^E(\text{MRB}) = \Delta G^E(\text{Фролов}) = \Delta G^E(\text{本工作})$；当 $\nu_1 m_1^\circ \neq \nu_2 m_2^\circ$ 时，$\Delta G^E(\text{MRB}) \neq \Delta G^E(\text{Фролов}) \neq \Delta G^E(\text{本工作})$.

王之昌
(中国科学院上海原子核研究所)

荧光光度法测定微量铽

利用铽 (III) 与乙酰丙酮 (AA) 形成螯合物的荧光性质，拟订了测定微量铽的荧光光度法．在 pH 8—8.5，AA 浓度为 Tb^{III} 的 300—400 倍时，Tb^{III} 与 AA 形成稳定的螯合物．螯合物组成为 Tb^{III}: AA = 2:3．该螯合物的最大激发光波长为 301nm，最大发射荧光波长为 540nm．螯合物形成速度快，室温只须 10分钟即达最大荧光强度、放置数天荧光强度不变，且不受紫外光照射的影响．铽 (III) 在 0.004—2 微

克/毫升浓度范围，螯合物的相对荧光强度与 Tb^{III} 浓度呈直线关系. 当 AA 浓度超过溶液中稀土离子总浓度的 100—200 倍时，所有其它镧系离子和钇均不干扰铽的荧光测定，Ca、Mg 和 Na 也不干扰. Cu^{II}、Zn^{II}、Fe^{III}、Al^{III} 有不同程度的荧光熄灭作用，显负干扰. 按拟订的方法测定纯稀土氧化物 (La_2O_3、Nd_2O_3、Eu_2O_3、Gd_2O_3、Lu_2O_3、Y_2O_3) 和 LaOBr 样品中微量铽得到了满意的结果 (标准溶液加入回收率为 99.2—100.1%). 拟订的步骤如下：

称取 50.0 毫克稀土氧化物样品，溶于 3 毫升 1:1 的盐酸，用去离子水稀释到 100 毫升、摇匀. 取 2.0 毫升样品溶液，于 25 毫升容量瓶中，加 5 毫升 0.05M 的乙酰丙酮溶液、2 毫升醋酸-氢氧化铵缓冲溶液 (pH8.5)，加去离子水至刻度，摇匀，10 分钟后，用 301nm 波长的激发光，在 540nm 测定螯合物的相对荧光强度. 根据工作曲线或标准溶液加入法求出铽的含量.

本文研究的螯合物荧光属于配位体微扰型 Tb^{III} 的特征荧光. 对比了二元螯合物 $[Tb_2(AA)_3]^{3+}$ 和三元螯合物 [Tb(AA)(EDTA)] 的荧光性质，前者比后者荧光强度高 50%，正好与二元螯合物中配位体 (AA) 数目比三元螯合物的多 50% 相一致，表明配位体微扰型螯合物的荧光强度与螯合物分子中起微扰作用的配位体的数目成正比关系.

慈云祥 宁民柱 阳芳英
(北京大学化学系)

^{125}I-N-乙酰-二碘酪氨酰肼的合成及其用于 RNA3′ 端标记

^{32}P 后标记 RNA 的 3′ 端是近两年发展起来的分析 RNA 一级结构的新方法. 我们设计并合成了一种羰基试剂：^{125}I-N-乙酰-3，5-二碘酪氨酰肼 (^{125}I-NADITH)，并用它成功地标记了四种核糖核苷和酵母转移核糖核酸 (tRNA) 的 3′ 端. ^{125}I 比 ^{32}P 的优点在于(1)灵敏度高；(2)半衰期长. ^{125}I-NADITH 的合成方法如下：用 ^{125}I-NaI 和 HIO_3 处理 N-乙酰-酪氨酸乙酯 (NATEE) 得 ^{125}I-N-乙酰-3，5-二碘酪氨酰乙酯 (^{125}I-NADITEE)，后者肼解得 ^{125}I-N-乙酰-3，5-二碘酪氨酰肼 (^{125}I-NADITH). 核糖核苷和酵母 tRNA 分别用 $NaIO_4$ 氧化得到核糖核苷二醛和 tRNA 的 3′ 端二醛. 氧化所得二醛与 ^{125}I-NADITH 反应，则分别得到 ^{125}I 标记的核糖核苷和 ^{125}I 标记的 tRNA. 用纸电泳和凝胶电泳法分别鉴定标记产物.

刘望夷 商金宝 周建光 蔡菊娥
(中国科学院上海生物化学研究所)
王子晖
(加拿大多伦多大学生物化学系)

重要征订启事

(一)《化学学报》在 1975 年复刊前积压的稿件经过重审，将其中有价值的文章编印成册以“增刊”形式出版，内容有论文 46 篇，包括物理化学方面 8 篇、无机化学方面 4 篇、分析化学方面 12 篇、有机化学方面 13 篇，另有研究简报 9 篇. 16 开本印刷，约 300 页. 拟于 1981 年七、八月份出版.

(二) 为尽快发表国内化学界的研究成果，经批准决定在今年的双月刊基础上，于下半年内再增加出版第 39 卷第 7、8、9 三期，以合刊形式出版，特再办理补收费用事宜. 合刊为 16 开本印刷，约 300 余页. 拟于 1981 年底出版.

(三) 欲购上述“增刊”及“合刊”者 (或选购其中之一亦可) 请即邮汇上海零陵路 345 号中国化学会《化学学报》编辑部. 增刊：2.30 元，合刊(第 39 卷 7、8、9 期)：2.70 元.

(四)《化学学报》1982 年按月出版，征订手续仍由邮局办理.

中国化学会《化学学报》编辑部
1981 年 1 月