

pH 电位法研究水杨醛缩氨基硫脲与铜(II)、锌(II)、镍(II)、钴(II)、锰(II)及镉(II)的相互作用

房 喻* 孙作民

(陕西师范大学化学系, 西安)

水杨醛缩氨基硫脲对青霉菌、黄萎病菌、枯萎病菌及黑曲霉菌等真菌有显著的抑制活性^[1,2]. Thimmaiah 等^[3]认为缩氨基硫脲的抗真菌活性来自对真菌代谢过程所需金属离子的螯合作用. 为了进一步了解具有生物活性的水杨醛缩氨基硫脲在溶液中与常见金属离子的作用本质, 我们在半微量恒温滴定池上用 pH 电位法研究了该物质与铜(II)、锌(II)、镍(II)、钴(II)、锰(II)及镉(II)等二价金属离子的配位作用.

实 验

试剂 水杨醛缩氨基硫脲(H_2STSC , **1**)按文献[4]方法合成. 产物经乙醇重结晶, 熔点、红外光谱数据均与文献[4]一致. 用纯化过的四氢呋喃配制成 0.010 M 的配体溶液.

其它溶液均用分析纯或优级纯试剂按常规手续配制. 金属离子浓度用 EDTA 法标定. 体系的离子强度用硝酸钾保持在 0.1 M.

仪器 pH5-30 型数字显示式精密酸度计(上海雷磁仪器厂), 测量精度为 ± 0.01 pH 单位. 用前经标准缓冲溶液分段标定.

实验在自制的串联于 501 型超级恒温槽上的半微量恒温滴定池中进行. 在研究 $Co(II)$ -**1** 及 $Mn(II)$ -**1** 体系时, 滴定过程中体系中通入高纯氮气. 滴定管用经称量校正的 $25 \mu L$ 微量进样器代用. 读数误差为 $\pm 0.25 \mu L$ (每一个完整滴定过程读数不少于 25 个). 各实验均重复多次. 为防止金属离子水解, 实验时金属离子与配体比为 1:5^[5].

方法^[6] 由于 **1** 的金属配合物难溶于水, 故滴定均在 1:1 的水-四氢呋喃(v/v)溶液中进行. 各体系中被滴定液按表 1 配制, 总体积为 10 mL. 用 0.1104 M NaOH 溶液滴定.

表 1 各滴定体系中被滴定液 **1** 的配制方法

	被 滴 定 体 系						
	硝 酸 0.2134M	硝酸钾 1.0M	1 0.010M	M^{2+} 0.01M	四氢呋喃	重蒸水	总体积 (mL)
游离酸的滴定(mL)	0.3	1.0			5.0	3.7	10
配体的滴定(mL)	0.3	1.0	2.0		3.0	3.7	10
配合体系的滴定(mL)	0.3	1.0	2.0	0.4	3.0	3.3	10

数据处理 按常规方法^[7]求得配体的质子结合常数。配合物的第一级积累稳定常数用 Bjerrum 半整数法求得。配合物的第二级积累稳定常数用 Irving-Rosstti^[8]法求得。

各配位反应的热力学参数用温度系数法^[5]求得。

结 果

以体系 pH 值对相应加入的 NaOH 溶液累积体积作图, 得各体系在不同温度下的滴定曲线。由图 1 可以看出金属离子与配体数目比为 1:2(Mn 例外)。

不同温度下测得的水杨醛缩氨基硫脲质子化常数及各配合物的逐级积累稳定常数列于表 2。

表 2 各配合物逐级积累稳定常数*

	T(K)									
	288.2		293.2		298.2		303.2		308.2	
M ⁿ⁺	log β_1	log β_2	log β_1	log β_2	log β_1	log β_2	log β_1	log β_2	log β_1	log β_2
H ⁺	10.31		10.15		9.96		9.88		9.75	
Cu ²⁺	9.87	19.04	9.63	17.69	9.63	17.27	8.95	16.18	8.94	15.58
Ni ²⁺	8.10	15.65	8.02	15.53	7.81	15.09	7.71	15.07	7.00	13.00
Co ²⁺	7.24	13.72	7.20	13.70	7.00	13.23	6.72	13.23	6.90	12.90
Mn ²⁺	6.20	12.24	5.92	11.54	5.71	11.00	5.54	10.61	5.34	10.36
Zn ²⁺	9.31	15.55	8.33	14.18	8.80	14.81	8.53	14.06	8.15	13.72
Cd ²⁺	6.23	12.17	6.17	12.11	6.14	11.98	6.03	11.79	5.89	11.59

* $\mu=0.1$ 介质: 1:1 水-四氢呋喃(v/v)

文献[9]测得 **1** 在水-氯仿介质中的 $\log \beta_1=9.02$ (温度不详), 在水-苯介质中的 $\log \beta_1=8.90$ (温度不详)。

根据温度系数法, 由表中数据作出 $-R \ln \beta_2-T^{-1}$ 图, 从而求得配位反应焓变 ΔH_2° , 图 2 为 Ni(II)、Co(II)、Cu(II) 的 **1** 体系的温度系数示意图, 呈现较好的线性关系, 表明反应的 ΔH 在测定温度范围内接近常数。求得的各反应热力学参数见表 3。

表 3 $M^{2+} + 2H_2STSC \rightleftharpoons M(HSTSC)_2 + 2H^+$ 的热力学参数 $\mu=0.1$

M ²⁺	ΔH_2° (kJ·mol ⁻¹)	ΔG_2° (kJ·mol ⁻¹)		ΔS_2° (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
	298.2 K	298.2 K	308.2 K	298.2 K
Cu ²⁺	-296.8	-98.6	-91.7	-634.5
Ni ²⁺	-66.3	-86.2	-76.7	+66.7
Co ²⁺	-79.7	-75.5	-76.1	-13.8
Mn ²⁺	-137.5	-62.8	-61.2	-249.1
Zn ²⁺	-104.4	-81.7	-81.0	-76.4
Cd ²⁺	-52.4	-68.4	-68.4	+53.6

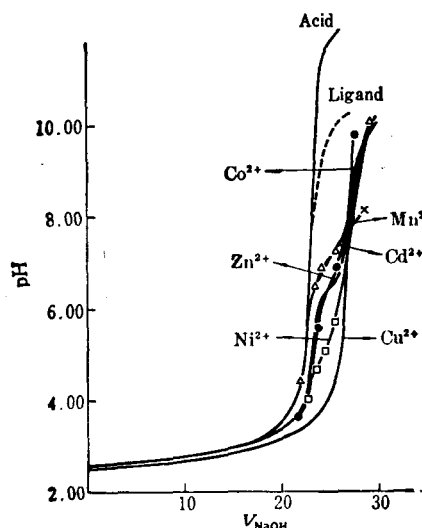


图1 M(II)-1体系的滴定曲线(15±0.1°C)

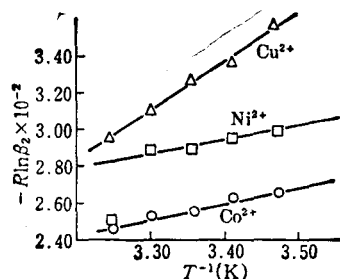


图2 M(II)-1体系的温度系数示意图

由表2和表3数据可以看出:在实验温度范围内各配位反应均自发进行,自发进行的顺序为: $\text{Cd(II)} < \text{Zn(II)} < \text{Cu(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Co(II)} > \text{Mn(II)}$. 与 Irving-Williams^[10] 次序一致. 由此可以推测各配位体系具有相似的配位方式. 而且反应温度低有利于配位反应的正向进行. 各反应的焓变绝对值较大,说明配体与中心离子间形成了共价性较大的化学键.

参 考 文 献

- [1] Mital, S. P.; Sharma, S. K.; Singh, R. V.; Tandon, J. P., *Current Science*, **1981**, 50, 483.
- [2] Sun Zuomin; Fang Yu, "Paper Abstracts of XXV ICCC", O2-434, Nanjing, **1987**.
- [3] Thimmaiah, K. N.; Lloyd, W. D.; Chandrappa, G. T., *Inorg. Chim. Acta*, **1985**, 106, 81.
- [4] Bendito, D. P.; Perez, B. D.; Pino, P. F., *Mikrochim. Acta*, **1976**, 1, 618.
- [5] Sawhney, S. S.; Chandel, S., *Thermochimica Acta*, **1984**, 72, 381.
- [6] Patel, B. H.; Shah, J. R.; Patel, R. J. P., *J. Indian Chem. Soc.*, **1976**, 53, 9.
- [7] Irving, H.; Rossotti, H., *J. Chem. Soc.*, **1954**, 2904.
- [8] Irving, H.; Rossotti, H., *J. Chem. Soc.*, **1953**, 3397.
- [9] Vlacil, F., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1968**, 33, 1522 [Chem. Abstr., **1968**, 68, 117562e].
- [10] Irving, H.; Williams, R. J. P., *J. Chem. Soc.*, **1953**, 3192.

Investigation on the Interaction of Salicylaldehyde-Thiosemicarbazone with Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II) and Cd(II) by pH Potentiometric Titration

Fang Yu* Sun Zuo-Min

(Department of Chemistry, Shaanxi Normal University, Xi'an)

Abstract

Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II) and Cd(II) form 1:2(metal to ligand) complexes with salicylaldehyde-thiosemicarbazone. The accumulative stability constants of these complexes in aq-THF (1:1, v/v) have been determined at different temperatures(15, 20, 25, 30 and 35°C) and the thermodynamic parameters, ΔG° , ΔH° , and ΔS° have been evaluated. From these results, the stability order of the complexes and the complexing ability of the ligand have been discussed.