

水溶液中水杨酸铜络合物的组成和稳定性的研究

I. 过量金属中和曲线法*

楊 秀 岑

(四川医学院医学化学教研组)

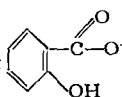
水杨酸络合物在分析上有用^[1-3], 对络合物形成的研究也有一定的意义^[4a], 不过这一类络合物的络合反应还有一些问题未阐明^[4a]. 关于水杨酸铜络合物, 文献上已有不少的报导, 但意见不一致. A. K. Бабоко^[5] 根据 Spacu 等对晶体组成的研究结果^[6], 认为水溶液中只形成 CuSal 和 CuSal_2^- (H_2Sal 代表水杨酸), 并由光度法测得其逐级不稳定常数分别是 $10^{-10.6}$ 和 $10^{-6.3}$; Pecci 等^[7], Укше 等^[8] 对于该体系络合质点组成的看法与 Бабоко 一致**, 他们测得的不稳定常数与 Бабоко 的基本符合, 只是由于 Pecci 用 pH 滴定法测得的数据在高 pH 范围时没有达到平衡, 特别是由于这时生成氢氧化铜沉淀, 这是他所根据的计算方法^[9]所不允许的, 因而求得的 CuSal_2^- 的逐级不稳定常数 ($10^{-7.9}$) 与 Бабоко 所得值 ($10^{-6.3}$) 相差较大. 但是, Heitner-Wirguin 等^[10] 根据阳离子交换树脂不吸附该类络合质点, 阴离子交换树脂吸附也很少这一事实, 认为该体系中 1:1 和 1:2 的络合质点都是零价 [即 CuSal 和 $\text{Cu}(\text{HSal})_2$], 并测得 1:2 络合质点的总不稳定常数为 $10^{-19.6}$, 比 Бабоко 的值 $10^{-16.9}$ 显著偏小; Василев 等^[11] 认为 pH 3—6 时除形成 CuSal 外, 可能形成 CuHSal^+ 和 $\text{Cu}(\text{HSal})_2$; Hanic 等^[12] 测得晶体组成为 $\text{Cu}(\text{HSal})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 由此可见, 文献上有两种意见, 其一为水杨酸铜不形成含氢(质子)的络合质点, 另一种意见则为有这类质点形成.

本文的目的就是根据 Schwarzenbach 提出的过量金属中和曲线法^[13], 研究水溶液中有无含氢(质子)的 1:1 水杨酸铜络合质点 CuHSal^+ 形成及其稳定性的大小.

实 验 部 分

仪器与试剂: 测定 pH 用雷磁-19 型酸度计(用 Beckmann 玻璃电极和 Beckmann 甘汞电极), 滴定前用与被滴定液同温度的 0.05 M 邻苯二甲酸氢钾溶液 ($\text{pH} = 4.00 + \frac{1}{2} \left[\frac{t-15}{100} \right]^2$) 校正, 滴定后再用该溶液核对, 相差不超过 0.02 pH 单位; 每隔数周用两种标准缓冲溶液 [0.05 M 邻苯二甲酸氢钾和 0.05 M 硼砂溶液, 后者 $\text{pH} = 9.27 - 0.0085(t - 15)$] 校正, 读数与理论值之差不超过 ± 0.03 pH 单位.

* 一九六五年一月廿七日收到. 修订稿于同年五月十一日收到.

** Pecci 在其论文的公式中提到与 1:1 络合物平衡的是 , 但按其计算, 却未考虑含氢(质子)络合物.

滴定在恒温下 ($20 \pm 0.5^\circ\text{C}$) 进行, 用 Höppler NB 超级恒温槽间断控制温度; 恒温槽和酸度计均良好接地。

所有的容量器皿和砝码均经过校正。

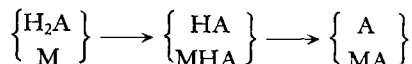
水杨酸 (B. D. H., A. R.) 在 105°C 烘一小时, 冷后直接称重配制储备液。

硝酸铜 (北京化工厂出品, A. R.) 经预试不含铁, 其储备液浓度由电重量法测定。

氢氧化钠溶液由 A. R. 级氢氧化钠先配成 1:1 的浓溶液, 吸取上层清液加入新沸重蒸馏水中, 再标定浓度, 储存于内层涂石蜡的瓶中, 用碱石灰管隔离空气中的二氧化碳。

滴定: 用 0.2000 N 氢氧化钠在 $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 滴定 50.00 毫升络合物溶液。在一系列实验中, 溶液的 $[\text{H}_2\text{Sal}]_{\text{总}} = 5.00 \times 10^{-4}\text{ M}$, $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]_{\text{总}} = 5.00 \times 10^{-3}\text{ M}$; 在另一系列实验中, 二者分别为 $5.00 \times 10^{-4}\text{ M}$, 和 $1.000 \times 10^{-2}\text{ M}$ 。滴定过程中, 两系列实验溶液的离子强度分别在 $0.015-0.023$ 和 $0.03-0.04$ 的范围内 (忽略水杨酸的电离及络合物的形成对离子强度的影响)。滴定在氮气氛下进行, 并以氮气作搅拌, 氮气预先经过下列溶液: 浓硫酸、 0.1 N 高锰酸钾溶液、 50% 氢氧化钾的邻苯三酚溶液和置于 $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 恒温水浴中的 0.03 N 氢氧化钠溶液。

计算公式: 根据 Schwarzenbach 的过量金属中和曲线法^[13], 在中和过程中, 弱酸配位体形成 1:1 络合物经过下列过程(省略电荷):



令每一酸根 A 结合质子的平均数为 \bar{n}'_{H} , 即 $\bar{n}'_{\text{H}} = \frac{[\text{HA}] + [\text{MHA}] + 2[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{A}]_{\text{总}}}$, 加入的氢氧化钠的克分子数与酸的总克分子数之比为 a , 则下述二式成立:

$$\bar{n}'_{\text{H}} = 2 - a + \frac{[\text{OH}] - [\text{H}]}{[\text{A}]_{\text{总}}} \quad (1)$$

$$\bar{n}'_{\text{H}} + (\bar{n}'_{\text{H}} - 1) \frac{[\text{H}]}{K_{\text{b}}} + (\bar{n}'_{\text{H}} - 2) \frac{[\text{H}]^2}{K_{\text{b}}K_{\text{a}}} = 0 \quad (2)$$

其中

$$K_{\text{a}} = \frac{1 + K_{\text{MHA}}^{\text{HA}} \cdot [\text{M}]}{K_2^{\text{H}}} \quad (3)$$

$$K_{\text{b}} = \frac{1 + K_{\text{MA}} \cdot [\text{M}]}{K_1^{\text{H}}(1 + K_{\text{MHA}}^{\text{HA}} \cdot [\text{M}])} \quad (4)$$

而

$$K_{\text{MHA}}^{\text{HA}} = \frac{[\text{MHA}]}{[\text{HA}][\text{M}]} \quad K_{\text{MA}} = \frac{[\text{MA}]}{[\text{M}][\text{A}]}$$

$$K_1^{\text{H}} = \frac{[\text{HA}]}{[\text{H}][\text{A}]} \quad K_2^{\text{H}} = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}][\text{HA}]}$$

在金属离子显著过量和滴定加入碱的体积可以忽略的条件下, $[\text{M}]$ 可以视为常数, 即 $[\text{M}] = [\text{M}]_{\text{总}}$; 此时, K_{a} 与 K_{b} 就是常数。

我们取

$$K_1^{\text{H}} = \frac{1}{3.6 \times 10^{-14}}^{[14]}, \quad K_2^{\text{H}} = \frac{1}{1.06 \times 10^{-3}}^{[15]}, \quad K_{\text{w}} = 6.809 \times 10^{-15}^{[16]}$$

每加一次氢氧化钠,平衡后测定一次 pH,即可得一个方程(1),从而得一个方程(2),根据多次(至少两次)加氢氧化钠的结果,可求得 K_a 与 K_b 之值,再由(3)和(4)求得稳定常数 K_{MHA}^{HA} 和 K_{MA} .

结 果 与 讨 论

根据前述的滴定方法,对两种溶液分别测得下列数据(多次测定的平均值).

根据前计算公式,应用最小二乘法处理表 1, I 数据,得 $K_a = 7.75 \times 10^{-4}$, $K_b = 5.74 \times 10^{-6}$. 从(3)式和(4)式,得 $K_{MHA}^{HA} = -53$, $K_{MA} = 2.3 \times 10^{10}$. 同样,由表 1, II 数据得 $K_a = 6.54 \times 10^{-4}$, $K_b = 2.17 \times 10^{-5}$. 从(3)式和(4)式得 $K_{MHA}^{HA} = -38$, $K_{MA} = 3.7 \times 10^{10}$. 平均: $K_{MA} = 3.0 \times 10^{10}$, 或 $\log K_{MA} = 10.5$.

表 1 用 0.2000 N NaOH 在 $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 滴定 50.00 毫升络合物溶液,

I $[\text{H}_2\text{Sal}]_{\text{总}} = 5.00 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]_{\text{总}} = 5.00 \times 10^{-3} \text{ M}$

II $[\text{H}_2\text{Sal}]_{\text{总}} = 5.00 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]_{\text{总}} = 1.000 \times 10^{-2} \text{ M}$

V_{NaOH} , 毫升	0.000	0.020	0.040	0.060	0.080	0.100	0.120	0.140	0.160	0.180	0.200	0.220	0.240
pH	I	3.45	3.54	3.63	3.75	3.90	4.10	4.33	4.61	4.86	5.10	5.32	—
	II	3.43	3.52	3.61	3.74	3.89	4.05	4.26	4.49	4.70	4.91	5.09	5.25

络合物在溶液中的组成和在晶体中的组成不一定相同^[4b], Бабко^[5] 除由晶体的组成推断溶液中只形成不含氢(质子)的络合物而外,对该体系中络合质点的组成没有给予充分证明. 此外,溶液中的络合物在许多情况下并不被离子交换树脂所吸附^[7],用离子交换法测络合物稳定常数的 Schubert 法^[8]正是以此作出发点的,因而 Heitner-Wirguin 等^[10]根据不被离子交换树脂吸附来确定络合质点不带电荷甚不可靠.

根据我们上述的过量金属中和曲线法结果,只能研究 1:1 络合物,但可以看出:

1. 所测得的稳定常数 K_{MA} 与文献上用不同方法得到的结果满意地符合,我们测得 $\log K_{MA} = 10.5$, 而 Бабко^[5] 由光度法测得 10.6, Pecci 等^[7] 由等当量混合物的 pH 滴定法测得 10.4;

2. 所测得的稳定常数 K_{MHA}^{HA} 在两系列的实验中都是负值. 如果有 CuHSal^+ 生成, K_{MHA}^{HA} 应为正值. 因此,初步认为,上述结果证明在实验条件下该体系中实际上无 CuHSal^+ 生成.

志謝: 本工作承四川大学刘为涛教授指导,初稿经复旦大学严志弦教授提示宝贵意见,特致谢意.

参 考 文 献

- [1] A. K. Бабко *et al.*, *C. A.* **55**, 241 (1961).
- [2] A. L. Underwood, *Anal. Chem.* **28**, 41 (1956).
- [3] A. B. Шахкелдиан, *ЖПХ* **2**, 475 (1929).
- [4] A. K. Бабко, "Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах", (a)§33; (b)§1. Изд. А. Н. Украин. ССР, Киев, 1955.
- [5] A. K. Бабко, *ЖОХ* **17**, 443 (1947).
- [6] G. Sprau *et al.*, *C. A.* **28**, 3680 (1934).
- [7] J. Pecci *et al.*, *J. Am. Pharm. Assoc., Sci.* **49**, 411 (1960).
- [8] A. E. Укше и др., *ЖОХ* **27**, 1396 (1953).

- [9] A. Albert, *Biochem. J.* **47**, 531 (1950); **50**, 690 (1952).
[10] Heitner-Wirguin *et al.*, *C. A.* **54**, 16250 (1960).
[11] A. M. Василев *et al.*, *C. A.* **50**, 9925 (1956).
[12] F. Hanic *et al.*, *C. A.* **54**, 12714 (1960).
[13] G. Schwarzenbach *et al.*, *Helv. Chim. Acta* **45**, 1222 (1962).
[14] I. M. Kolthoff, *Rec. Trav. Chim.* **42**, 969 (1923).
[15] "International Critical Tables", Vol. VII, p. 246, McGraw-Hill New York, 1930.
[16] H. M. 巴龙等著, 周振华译, "物理、化学数据简明手册", 第二版, 76 页, 上海科学技术出版社, 1959.
[17] 严志弦, "络合物化学", 226 页, 人民教育出版社, 1960.
[18] J. Schubert, *J. Phys. Colloid Chem.* **52**, 340 (1948).

STUDIES ON THE COMPOSITION AND STABILITY OF COMPLEXES OF COPPER (II) WITH SALICYLIC ACID IN AQUEOUS SOLUTION

I. pH-TITRATION METHOD WITH THE METALLIC ION IN EXCESS

YANG HSIU-CHIN

(Department of Medicinal Chemistry, Szechuan Medical College)

ABSTRACT

Two solutions, in one of which $\text{Cu}^{2+}:\text{H}_2\text{Sal}^* = 10:1$, and in the other, $20:1$, were subjected to pH-titrations with $\mu \simeq 0.03$ at $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$. The stability constants of CuSal and CuHSal^+ have been calculated from the results thus obtained by the method of Schwarzenbach. The logarithm of the stability constant of CuSal was found to be 10.5. This figure agrees very well with those obtained by other authors with different methods. The fact that the stability constant of CuHSal^+ turned out to be negative would be an indication of the absence of this cation in aqueous solution under the experimental circumstances.

* H_2Sal stands for salicylic acid.