

•化学实验•

doi: 10.3866/PKU.DXHX201709038

www.dxhx.pku.edu.cn

## 磺基水杨酸合铜配合物组成和稳定常数测定实验的改进

刘绍乾<sup>2</sup>, 方正法<sup>1</sup>, 杨章鸿<sup>1</sup>, 董和大<sup>1</sup>, 黄思<sup>1,\*</sup><sup>1</sup> 湖南师范大学化学化工国家级实验教学示范中心, 长沙 410081<sup>2</sup> 中南大学化学化工学院, 长沙 410083

**摘要:** 改进了教学实验中常用的磺基水杨酸铜配合物组成和稳定常数的测定方法, 提出一种使用六亚甲基四胺-硝酸缓冲溶液控制体系pH的方法, 预先配制磺基水杨酸的二钠盐溶液, 省去强酸强碱反复调节溶液pH的过程, 简化了实验操作。在pH 5.60时测得磺基水杨酸铜配合物的条件稳定常数为 $3.6 \times 10^3$ , 并推出其稳定常数为 $K_{\text{CuL}} = 3.6 \times 10^9$ , 与文献值 $K_{\text{CuL}} = 3.3 \times 10^9$ 基本一致。

**关键词:** 磺基水杨酸铜配合物; 缓冲溶液; 稳定常数

**中图分类号:** G64; O6

## Improvement of Stability Constant Determination of Sulfosalicylic Acid-Copper (II) Complex

LIU Shaoqian<sup>2</sup>, FANG Zhengfa<sup>1</sup>, YANG Zhanghong<sup>1</sup>, DONG Heda<sup>1</sup>, HUANG Si<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> National Demonstration Center for Experimental Chemistry and Chemical Engineering Education, Hunan Normal University, Changsha 410081, P. R. China.

<sup>2</sup> College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China.

**Abstract:** A method to improve the determination of composition and stability constant of sulfosalicylic acid-copper(II) complex, a common experiment in university laboratory course, was proposed. In this study, a mixed solution of sulfosalicylic acid and sodium hydroxide was prepared in advance. The hexamethylene tetramine-nitric acid buffer solution was used to control the pH, which avoided repeatedly adjustment of the pH with a strong acid and a strong base and simplified the experiment process. At pH 5.60, the measured conditional stability constant was  $3.6 \times 10^3$  and the deduced stability constant was  $3.6 \times 10^9$ , which was roughly consistent with the reported value ( $3.3 \times 10^9$ ).

**Key Words:** Sulfosalicylic acid-copper(II) complex; Buffer solution; Stability constant

磺基水杨酸合铜(II)配合物组成和稳定常数的测定——等摩尔系列法是目前无机(普通)化学的基础实验<sup>[1-4]</sup>, 它是使学生掌握测定配合物组成和稳定常数及吸光度测定的重要实验。该实验依据  $\text{Cu}^{2+}$  与磺基水杨酸在  $\text{pH} = 5$  左右形成 1 : 1 配合物, 溶液显亮绿色, 分别配制  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硝酸铜溶液和  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  磺基水杨酸溶液, 以不同体积混合, 用氢氧化钠溶液和硝酸溶液反复调节控制体系  $\text{pH} = 4.5\text{--}5.0$ , 在波长为 440 nm 的单色光下测定溶液吸光度。由于溶液 pH 直接影响铜(II)-磺基水杨酸的

收稿: 2017-09-25; 录用: 2017-11-29; 网络发表: 2017-12-07

\*通讯作者, Email: 1156827496@qq.com

基金资助: 湖南省教育厅项目(17C0947); 2016 中南大学本科教育教学改革研究项目(160010010)

表观稳定常数, 实验中要在精密 pH 试纸和酸度计的监测下用强碱和强酸来回调节溶液的 pH, 且在铜(II)与磺基水杨酸的物质的量之比大于 1 时, 加入氢氧化钠时容易造成溶液局部 pH 过高导致形成  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  沉淀, 溶液配制过程冗长繁复且不易精确控制 pH, 而酸度直接影响所测得的条件稳定常数的大小。在学时有限的情况下, 往往只能通过减少数据测量点以完成教学任务, 数据点的减少直接影响作图并导致实验结果的准确性不够, 学生实验所得的结果往往比较分散, 重现性差。本文对该实验进行了改进, 提出一种使用六亚甲基四胺-硝酸缓冲溶液控制体系 pH 的方法, 省略反复调节 pH 的过程, 并且将铜离子的浓度降低至  $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 既解决了  $\text{Cu}^{2+}$  容易形成沉淀的问题, 又大大缩短了实验时间, 同时 pH 的稳定提高了结果的重现性, 有利于在较短的学时中实现教学目标。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

VIS-7220N 型可见分光光度计, METTLER TOLEDO AL204 型分析天平, METTLER TOLEDO 320 型酸度计。

$0.01000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  硝酸铜溶液的配制: 在分析天平上称取  $1.208 \text{ g}$  三水合硝酸铜用水溶解, 转移至  $500 \text{ mL}$  容量瓶中, 用水定容。

$0.22 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  硝酸钾溶液的配制:  $22.2 \text{ g}$  硝酸钾溶于  $1 \text{ L}$  水中。

$0.01000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  磺基水杨酸二钠盐溶液( $0.01000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  5-磺基水杨酸-氢氧化钠混合溶液)的配制: 在分析天平上称取  $1.271 \text{ g}$  二水合 5-磺基水杨酸溶于适量水中, 定量加入已知准确浓度的氢氧化钠溶液, 使得氢氧化钠的浓度定容后为  $0.02000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 转移至  $500 \text{ mL}$  容量瓶中, 用水定容。

$1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  六亚甲基四胺-硝酸缓冲溶液( $\text{pH} = 5.6$ ) 的配制: 称取  $70.1 \text{ g}$  六亚甲基四胺溶于适量水中, 加入  $50 \text{ mL}$   $2.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  硝酸, 加水稀释至  $500 \text{ mL}$ 。取  $10 \text{ mL}$  此缓冲溶液加入  $16 \text{ mL}$   $0.22 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  硝酸钾溶液, 用水定容至  $50 \text{ mL}$ , 用酸度计测定溶液的 pH。

所用试剂均为分析纯, 实验用水为去离子水。

### 1.2 实验方法

(1) 按等摩尔系列法, 用  $0.01000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  硝酸铜溶液和  $0.01000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  5-磺基水杨酸二钠盐溶液以及六亚甲基四胺-硝酸缓冲溶液, 在 13 个  $50 \text{ mL}$  容量瓶(编号依次为 1-13)依表 1 所列体积配制混合溶液, 并用  $0.22 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  硝酸钾溶液定容。

(2) 在分光光度计上选  $440 \text{ nm}$  波长, 用  $2 \text{ cm}$  比色皿, 用 13 号溶液作参比, 分别测定每个混合溶液的吸光度( $A$ )。

表 1 混合溶液各组分体积

| 溶液编号 | $V_{\text{I}}/\text{mL}$ | $V_{\text{M}}/\text{mL}$ | $V_{\text{B}}/\text{mL}$ | 溶液编号 | $V_{\text{I}}/\text{mL}$ | $V_{\text{M}}/\text{mL}$ | $V_{\text{B}}/\text{mL}$ |
|------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 1    | 0.00                     | 24.0                     | 10.0                     | 8    | 14.0                     | 10.0                     | 10.0                     |
| 2    | 2.00                     | 22.0                     | 10.0                     | 9    | 16.0                     | 8.00                     | 10.0                     |
| 3    | 4.00                     | 20.0                     | 10.0                     | 10   | 18.0                     | 6.00                     | 10.0                     |
| 4    | 6.00                     | 18.0                     | 10.0                     | 11   | 20.0                     | 4.00                     | 10.0                     |
| 5    | 8.00                     | 16.0                     | 10.0                     | 12   | 22.0                     | 2.00                     | 10.0                     |
| 6    | 10.0                     | 14.0                     | 10.0                     | 13   | 24.0                     | 0.00                     | 10.0                     |
| 7    | 12.0                     | 12.0                     | 10.0                     |      |                          |                          |                          |

$V_{\text{I}}$ : 磺基水杨酸二钠盐溶液体积;  $V_{\text{M}}$ : 硝酸铜溶液体积;  $V_{\text{B}}$ : 缓冲溶液体积

## 2 结果与讨论

各溶液的吸光度见表 2, 根据表 2, 以吸光度  $A$  为纵坐标, 中心离子的摩尔分数( $c_{\text{Cu}^{2+}}/c$ )为横坐标, 作  $A$ - $c_{\text{Cu}^{2+}}/c$  图, 如图 1 所示。

表 2 各混合溶液的吸光度( $A$ )

| 溶液编号 | $A$   | 溶液编号 | $A$   |
|------|-------|------|-------|
| 1    | 0.000 | 8    | 0.281 |
| 2    | 0.074 | 9    | 0.254 |
| 3    | 0.138 | 10   | 0.198 |
| 4    | 0.194 | 11   | 0.137 |
| 5    | 0.251 | 12   | 0.075 |
| 6    | 0.279 | 13   | 0.000 |
| 7    | 0.296 |      |       |

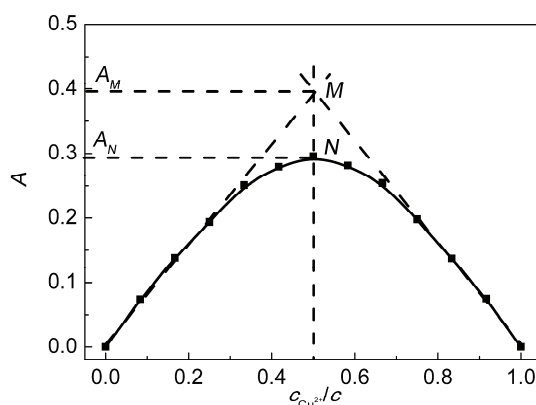


图 1 等摩尔系列法测定铜(II)-磺基水杨酸配位化合物的条件稳定常数

1 号溶液的吸光度为 0, 溶液的颜色为很浅的淡蓝色, 初步推测出六亚甲基四胺没有与  $\text{Cu}^{2+}$  形成新的配合物, 从图中可以看出, 13 个溶液的吸光度具有良好的对称性且对称中心在  $\text{Cu}^{2+}$  摩尔分数为 0.5 处, 表明在实验条件下六亚甲基四胺并未改变  $\text{Cu}^{2+}$  与磺基水杨酸的配位比。Xuan 等<sup>[5]</sup>的研究也表明六亚甲基四胺不能直接与铜离子配位。磺基水杨酸是三元酸, 实验中预先配制物质的量之比为 1:2 的磺基水杨酸-氢氧化钠混合溶液, 氢氧化钠会先与磺基水杨酸较容易电离的两个  $\text{H}^+$  反应, 形成的磺基水杨酸二钠盐溶液, pH 约为 7, 再使用具有较大缓冲容量的六亚甲基四胺-硝酸缓冲溶液, 可将整个体系维持在 pH = 5.60 左右, 不需要再用  $\text{HNO}_3$  和  $\text{NaOH}$  溶液调节 pH, 溶液中也不会出现局部 pH 过高使加入的硝酸铜溶液形成沉淀的现象。在实验中, 用 pH 计测定所配制各溶液的 pH, 其变化在  $\pm 0.03$  之内, 依据图 1 中 M、N 两点对应的  $A_M = 0.395$ ,  $A_N = 0.281$ ,  $c_{\text{Cu}^{2+}}/c = 0.497$ , 求出 pH = 5.60 时  $\text{CuL}_n$  的配位数  $n = 1$ , 铜(II)-磺基水杨酸的条件稳定常数  $K_{\text{条件}} = 3.6 \times 10^3$ 。

根据文献<sup>[6]</sup>给出的 5-磺基水杨酸的质子化常数  $\lg K_1^{\text{H}} = 11.6$ ,  $\lg K_2^{\text{H}} = 2.6$ , 可计算出在 pH = 5.60 时其酸效应系数<sup>[7]</sup>为  $1.0 \times 10^6$ , 由此推得铜(II)-磺基水杨酸的  $K_{\text{CuL}} = 3.6 \times 10^9$  ( $\lg K_{\text{CuL}} = 9.55$ ), 与文献<sup>[8]</sup>值  $K_{\text{CuL}} = 3.3 \times 10^9$  ( $\lg K_{\text{CuL}} = 9.52$ ) 基本一致。

改进后的实验方案已经在中南大学 2017 级粉体材料科学与工程专业的无机化学实验课程中使用, 与 2016 级按原教材中的实验方案进行实验的情况相比, 实验所需时间显著减少, 统计处理两种方案的实验数据, 得到的稳定常数  $\lg K$  见表 3 和配位数  $n$  见表 4。表 3 和表 4 的统计结果表明, 在实验结果的准确性和重现性方面, 新方案均优于原方案。

表 3 两种实验方案测得的稳定常数( $\lg K$ )

| 所用实验方案 | 数据来源   | 样本数 | 平均值  | 标准偏差 | 置信区间(95%置信度)    |
|--------|--------|-----|------|------|-----------------|
| 原方案    | 2016 级 | 18  | 8.92 | 2.05 | $8.92 \pm 0.84$ |
| 新方案    | 2017 级 | 11  | 9.61 | 0.25 | $9.61 \pm 0.14$ |

表 4 两种实验方案测得的配位数( $n$ )

| 所用实验方案 | 数据来源   | 样本数 | 平均值  | 标准偏差 | 置信区间(95%置信度)    |
|--------|--------|-----|------|------|-----------------|
| 原方案    | 2016 级 | 18  | 1.13 | 0.24 | $1.13 \pm 0.10$ |
| 新方案    | 2017 级 | 11  | 1.03 | 0.10 | $1.03 \pm 0.05$ |

### 3 结论

通过预先配制磺基水杨酸二钠盐溶液,使得配位反应中释放出来的  $H^+$  量减小  $2/3$ , 直接使用缓冲容量较大的六亚甲基四胺-硝酸缓冲溶液控制体系 pH, 省略了强酸强碱反复调节溶液 pH, 并使用酸度计精确测定和控制 pH 的繁琐过程, 使得整个实验过程简化, 实验时间大大缩短, pH 波动性很小, 提高了实验结果的重现性。同时降低了实验中  $Cu^{2+}$  的浓度, 使得在  $pH = 5.60$  条件下测定稳定常数而  $Cu^{2+}$  不会形成沉淀。数据点的增加使得作图更能反映体系的真实情况, 提高实验结果的准确性。改进后的该实验有助于学生对缓冲溶液的应用、稳定常数和条件稳定常数的区别有更深刻的认识, 适合在短学时的大学基础化学实验教学中推广。

### 参 考 文 献

- [1] 袁天佑, 吴文伟, 王清. 无机化学实验. 上海: 华东理工大学出版社, 2005: 81-83.
- [2] 铁步荣, 贾桂芝, 杜薇, 吴巧凤, 胡蓓莉, 卢文彪. 无机化学实验. 北京: 中国中医药出版社, 2005: 86-89.
- [3] 毛海荣, 王水婷, 徐春霞. 无机化学实验. 南京: 东南大学出版社, 2006: 189-191.
- [4] 古映莹, 郭丽萍, 王明文, 阎建辉, 刘志国. 无机化学实验. 北京: 科学出版社, 2013: 148-153.
- [5] Xuan, Y. W.; Wu, W.; Li, S. J. *Cryst. Res. Technol.* **2009**, *44* (1), 127.
- [6] 武汉大学. 分析化学. 第6版. 北京: 高等教育出版社, 2016: 219.
- [7] 杨春, 梁萍, 张颖, 刘晓莉. 无机化学实验. 天津: 南开大学出版社, 2007: 131-135.
- [8] Speight, J. G. *Lange's Handbook of Chemistry*, 16th ed.; McGraw-Hill: New York, America, 2005.