

鑷和磺酸基水楊酸的絡合作用

張晉丰 陳福泉 王仲槐

(化學系)

希土元素與脂肪族 α -羥基羧酸所形成的絡合物已廣泛地應用在離子交換分離過程中。因而這類絡合物的各種性質的研究已有大量文獻報導過。但是對於芳香族 α -羥基羧酸與希土元素所形成的絡合物却研究得極不充分[1]。Я. А. Фиалков等曾對水楊酸與希土元素形成的絡合物進行了研究，並對前人的工作進行了比較系統的總結[1-3]。正象他們所指出的那樣，對於苯環上各種取代基對水楊酸絡合作用的影響的研究，不管在理論上或者實踐上都是有其意義的。

一 實驗部分

1. 試劑：

1. 硝酸鑷和高氯酸鑷：取國產C.P.級 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ，經過兩次離子交換色層法提純，灼燒得白色氧化物（未經分析）。將氧化物溶於少於計算量的硝酸或高氯酸中即得相應溶液。其準確濃度用草酸鹽重量法確定之。

2. 磺酸基水楊酸及其鈉鹽：酸溶液是直接採用北京市化學試劑研究所的A.R.級試劑溶於蒸餾水而得。其鈉鹽則用計算量的無水碳酸鈉中和後重結晶2-3次而得。磺酸基水楊酸(H_3SSA)及其一鈉鹽(NaH_2SSA)溶液的濃度均用標準鹼溶液標定之。二鈉鹽(Na_2HSSA)則是先取一定量溶液使其流經氫型陽離子交換樹脂(Dowex-50)柱，然後用標準鹼滴定之。

3. 緩沖溶液：取已知其準確濃度之 NaH_2SSA 溶液，用不含碳酸鈉之 NaOH 將其 $-\text{COOH}$ 基上的氫離子中和一半（可以認為此時羥基上的氫不進行電離），配製成含有 0.07760M NaH_2SSA 和 0.07760M Na_2HSSA 之緩沖溶液。

4. 高氯酸：用國產二級分析試劑。

5. NaOH 溶液：用煮沸過的蒸餾水先配成大於50%的 NaOH 溶液。靜置若干時間後，取中間部分的澄清液再配成所需濃度的鹼溶液。

6. 氢醌: 用市售氢醌 (pH 值为 3.5) 重結晶三次后使用 (pH 为 6.2)。

上述有关溶液之离子强度均用 NaClO_4 調整之。

II. 仪 器:

用雷磁 24 型 pH 計, 雷磁 27 型电导仪及 UJI 型电位差計进行 pH 滴定、电导滴定及电位滴定。电导仪之电极未进行校正。

III. 实验步骤:

1. 在 20—25 个 25ml 容量瓶中各加入 0.01M $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 5ml, 再按照 $\frac{\text{NaH}_2\text{SSA}}{\text{La}(\text{NO}_3)_3}$ 之值为 0.2, 0.4, 0.6...5 分别依序加入不同量之 0.01M NaH_2SSA 溶液。用蒸餾水 (經离子交換純制) 調至总体积皆为 25ml。同样方法按照 $\frac{\text{H}_3\text{SSA}}{\text{La}(\text{NO}_3)_3}$ 之值为 0.2, 0.4, 0.6...5 等配制另一組溶液。測定它們的电导值 (温度 $26 \pm 0.5^\circ\text{C}$) 并作电导一組成图, 确定酸性溶液中絡合物的組成。

2. 取离子强度皆等于 1 之 0.02456M $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ (其中含有过量之 HClO_4 0.0120 M), 0.2009M HClO_4 和緩冲溶液組成下列各半電池^[4]:

A		B		C
Pt, 氢醌 [H] ^o M HClO_4 ($\mu=1$)	1M NaClO_4	Pt, 氢醌 C_M M $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ C_H M HClO_4 C_L M Na_2HSSA $C_{HL}=C_L$ M NaH_2SSA ($\mu=1$)		Pt, 氢醌 $C_M=0$ $C_H=0$ C_L M Na_2HSSA $C_{HL}=C_L$ M NaH_2SSA ($\mu=1$)

开始时 A 部分含有已知其准确浓度为 $(\text{H})^\circ$ (即 0.2009M) 之 HClO_4 , B 部分为含有过量 HClO_4 之 $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$, C 部分为 1M NaClO_4 。体积均为 20ml。每次在 B 和 C 中各加 0.50 或 1.00ml 緩冲溶液, 使 B 和 C 中之 Na_2HSSA 濃度 C_L 或 NaH_2SSA 濃度 C_{HL} 始終相等。这样, 当接通 A 和 B 或 B 和 C 便可由电动势 E_{AB} 或 E_{BC} 值計算出 B 和 C 中之氢离子濃度 (H) 和 $(\text{H})'$, 进一步計算絡合物的稳定常数。其关系为:

$$E_{AB} = 0.05945 \log \frac{(\text{H})^\circ}{(\text{H})} \quad (1)$$

$$E_{BC} = 0.05945 \log \frac{(\text{H})}{(\text{H})'} \quad (2)$$

(温度为 $26 \pm 0.5^\circ\text{C}$)

3. 在 25—30 个 25ml 容量瓶中各加入 $\frac{\text{NaH}_2\text{SSA}}{\text{La}(\text{NO}_3)_3} = 1$ 的混合溶液 (两者浓度皆

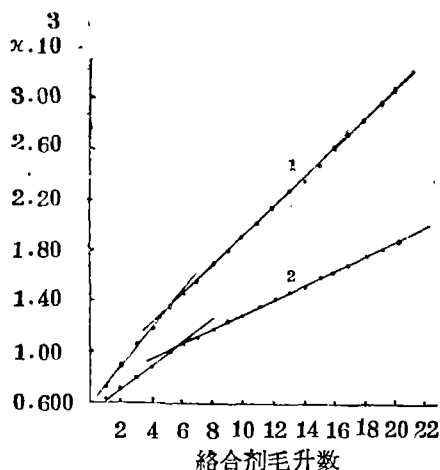
为0.100M) 2.00ml。然后依次加入不同量的0.100M NaOH并用蒸馏水调至总体积为25ml。经常摇动下放置3天,测定其电导和pH值。用同样方法测定 $\frac{\text{NaH}_2\text{SSA}}{\text{La}(\text{NO}_3)_3}$ 为2和3各体系的电导和pH值,并用pH值和电导值对NaOH毫升数或 $\frac{\text{NaOH}}{\text{La}(\text{NO}_3)_3}$ 值作图。求中性或碱性溶液中络合物的组成。另外对于 $\frac{\text{NaH}_2\text{SSA}}{\text{La}(\text{NO}_3)_3} > 3$ 的各体系只进行了pH滴定。

4. 对离子强度为0.1的由 $1.005 \times 10^{-3}\text{M}$ $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ 和 $2.480 \times 10^{-2}\text{M}$ Na_2HSSA 组成的溶液用0.09970M NaOH进行了pH滴定以计算中性和碱性溶液中生成的络合物的稳定常数。(温度为 $31 \pm 1^\circ\text{C}$)。

二 结 果 和 讨 论

1. 络合物组成:

1. 图一列入了用 H_3SSA 和 NaH_2SSA 对 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 进行电导滴定的结果。可以看出,在酸性溶液中主要存在着1—1络合物。由于络合物的生成,使络合剂分子中的



图一 1. 0.01M H_3SSA 滴定 5ml 0.01M $\text{La}(\text{NO}_3)_3$;
2. 0.01M NaH_2SSA 滴定 5ml 0.01M $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 。

—COOH基的电离度增大了,因而在络合剂加入量达到 $\frac{\text{H}_2\text{SSA}^-}{\text{La}^{3+}} = 1$ 之前,

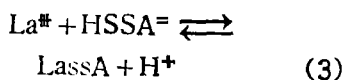
溶液的导电度增长得相当迅速。之后,因为溶液中不再有络合作用或生成的络合物很不稳定,故导电度的增长速度就出现了明显的缓和。

另外,从下面的各pH滴定曲线(参看图二、三、四)也可看出,凡含有 La^{3+} 离子的 NaH_2SSA 溶液的滴定曲线一开始就处于 NaH_2SSA 滴定曲线之下。可知即使是在pH值很低($\text{pH}=2-3$)时也确实存在着络合作用,而且远低于羟基中的氢开始排出所需之pH值。所以可以肯定:此

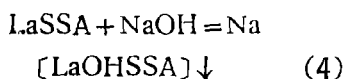
时所生成的络合离子主要为 LaHSSA^+ 。

2. 图二为 $\frac{\text{NaH}_2\text{SSA}}{\text{La}(\text{NO}_3)_3} = 1$ 体系的pH滴定和电导滴定结果。同时列入 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 的pH滴定曲线以进行比较。除曲线2之外,所有第一个转折点都表示—COOH基上氢的中和过程的结束。当第二毫升NaOH开始加入时曲线3上出现一个新的缓冲区

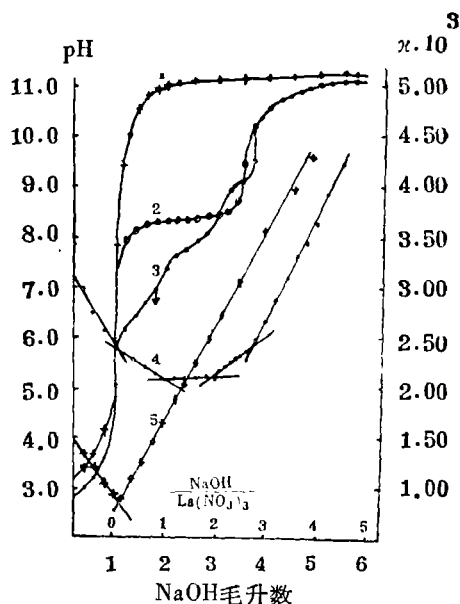
并接着在 $\frac{\text{NaOH}}{\text{La}(\text{NO}_3)_3} = 1$ (以下用 a 表示) 处 pH 值和电导值的变化出现第二个转折点。可以认为这时溶液中生成了另一类 1-1 络合物, 而且羟基上的氢也被中和掉了。其反应为:



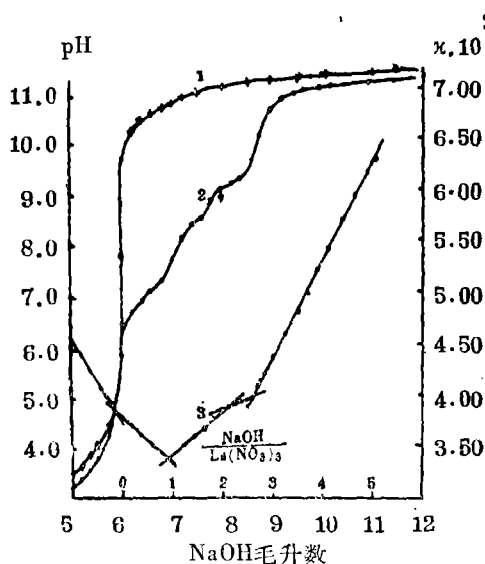
在 LaSSA 形成将近完成时溶液中即出现沉淀, 而且曲线 3 在 $a = 1$ 后出现了一个更为平坦的缓冲区。这一缓冲区全部处在生成 $\text{La}(\text{OH})_3$ 或 $\text{La}(\text{OH})_{2.6}(\text{NO}_3)_{0.4}$ 的 pH 值之下, 此时 La^{3+} 不可能发生水解, 我们认为溶液中的反应可能是:



因此, 第三毫升 NaOH 全部消耗在这一络合物的生成上, 故 pH 值或电导值都增长得十分缓慢。



图二、(1)和(5), NaH_2SSA 之 pH 及电导滴定曲线;
(2) $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ pH 滴定曲线;
(3)和(4), $\text{NaH}_2\text{SSA} + \text{La}(\text{NO}_3)_3$ pH 及电导滴定曲线。

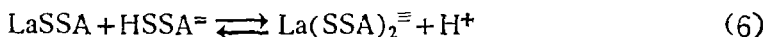
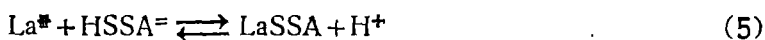


图三 (1) NaH_2SSA pH 滴定曲线。
(2)和(3), $\text{NaH}_2\text{SSA} + \text{La}(\text{NO}_3)_3$ pH 和电导滴定曲线。

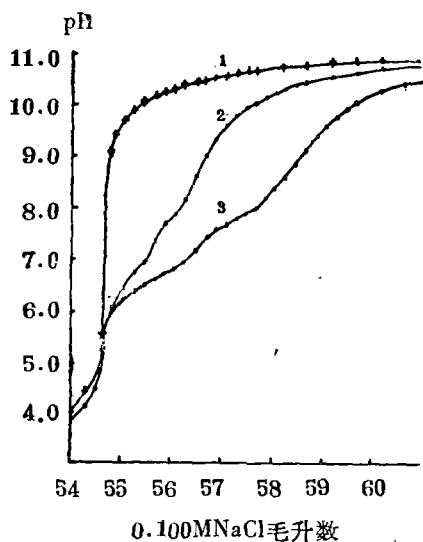
在 $a = 2$ 处, pH 值和电导值的变化, 又发生第三个转折。它表明 $\text{Na}[\text{LaOHSSA}]$ 的生成已经结束。此后曲线 3 上经过一个较小的缓冲区之后, 在 $a = 2.6$ 处产生最后一个突跃。电导值也发生相应的转折。另外, 沉淀物的体积和其他特征在 $a = 2$ 前后也有所不同。例如在 $a < 2$ 时沉淀体积一直是随 pH 值增大而增大, 而且也较易下沉。而 $a > 2$ 时沉淀体积不断随 pH 上升而减小, 在经过一最小值(溶液几乎完全成透明)之后又不断增大。而且也较难下沉。这些使我们

理由認為: $\text{Na}[\text{LaOHSSA}]$ 生成之后隨即在更高的pH值範圍發生了水解。水解的產物首先是 $\text{La}(\text{OH})_{2.6}\text{A}_{0.4}$, 最後轉為 $\text{La}(\text{OH})_3$ [5] (A表示一價陰離子)。因沉淀物很難過濾, 故未進行分析。

3. 圖三為 $\frac{\text{NaH}_2\text{SSA}}{\text{La}(\text{NO}_3)_3} = 3$ 體系的 pH 和電導滴定結果。此時在 $a = 1$ 和 2 處同樣出現兩個轉折。但溶液中卻無沉淀發生。這表明溶液內生成了兩種可溶於水的絡合物。其反應為



在 $a = 2$ 之后在 $\text{pH} > 9$ 時溶液中才開始產生沉淀。之后 pH 值和電導值同樣在 $a = 2.6$ 處產生最後一個轉折。這說明 $\text{La}(\text{SSA})_2^-$ 此時發生了類似 $\text{Na}[\text{LaOHSSA}]$ 所進行的那種水解。



圖四 [1] $5.65 \times 10^{-2} \text{M NaH}_2\text{SSA}$;
[2] $5.65 \times 10^{-2} \text{M NaH}_2\text{SSA} + 1.025 \times 10^{-3} \text{M La}(\text{NO}_3)_3$.
[3] $5.65 \times 10^{-2} \text{M NaH}_2\text{SSA} + 2.05 \times 10^{-3} \text{M La}(\text{NO}_3)_3$.
總體積: 100 毫升

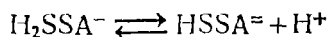
如果絡合劑濃度大大超過金屬離子濃度時, 絡合物的水解現象就可完全被抑止。例如图四中所列入的

$\frac{\text{NaH}_2\text{SSA}}{\text{La}(\text{NO}_3)_3} > 20$ 的 pH 滴定曲線上, 除了表明酸的中和, LaSSA 和 $\text{La}(\text{SSA})_2^-$ 的形成之外就看不到由於絡合物的水解而發生的轉折。

II. 穩定常數的計算:

1. LaHSSA^+ 穩定常數的計算:

在磺酸基水楊酸一鈉鹽中, 磺酸基上的氫已完全被中和。羥基中的氫在酸性液液中可以認為完全不電離。這時只考慮其羧酸的電離情況:



$$k'_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HSSA}^-]}{[\text{H}_2\text{SSA}^-]} = \frac{[\text{H}]'(C_L + [\text{H}'])}{C_L - [\text{H}']} \quad (7)$$

如有 $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ 存在並發生絡合作用時

$$k'_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HSSA}^-]}{[\text{H}_2\text{SSA}^-]} = \frac{[\text{H}][\text{L}]}{C_L + C_B - [\text{H}]} \quad (8)$$

$C_L, C_B, [\text{H}]$ 和 $[\text{H}]'$ 的意義已如前述。而 $[\text{L}]$ 表示絡合作用達平衡時 HSSA^- 的濃度。

由方程式(7)和(8)得:

$$[L] = \frac{[H]'}{[H]} \frac{(C_L + [H]')(C_L + C_H - [H])}{C_L - [H]'} \quad (9)$$

同时:

$$\bar{n} = \frac{C_L + [H] - C_H - [L]}{C_M} \quad (10)$$

从电位滴定过程中测得的一系列 $[H]$ 和 $[H]'$ 值即可计算出一系列与之相应的 $[L]$ 和 $\bar{n}$ 。使 $\frac{\bar{n}}{[L]}$ 对 $[L]$ 作图(图五)并将 $[L]$ 外推至零即可求出 LaHSSA^+ 的稳定常数

K_1 来。

所得 K_1 值为 1.34×10^2 。

2. LaSSA 和 $\text{La}(\text{SSA})_2^{\equiv}$ 稳定常数的计算:

假定溶液中除 LaSSA 和 $\text{La}(\text{SSA})_2^{\equiv}$ 外无其他络离子生成。这样,反应(5)和(6)所生成的络离子的连续生成常数应为:

$$k_1 = \frac{[\text{LaSSA}]}{[\text{La}^{+3}][\text{SSA}^{\equiv}]} \quad (11)$$

$$k_2 = \frac{[\text{La}(\text{SSA})_2^{\equiv}]}{[\text{LaSSA}][\text{SSA}^{\equiv}]} \quad (12)$$

根据物料平衡和电荷平衡,溶液中存在着下列各关系式:

$$C_M = \sum[\text{La}^{+3}] = [\text{La}^{+3}] + [\text{LaSSA}] + [\text{La}(\text{SSA})_2^{\equiv}] \quad (13)$$

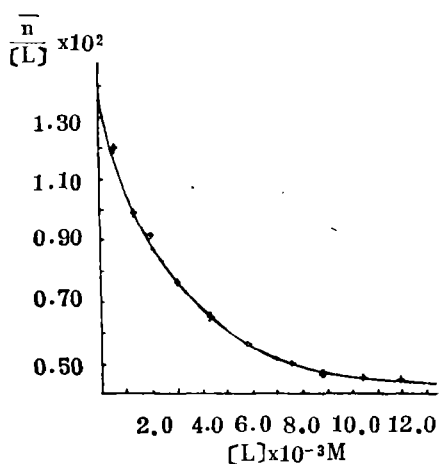
$$C_A = \sum[\text{SSA}^{\equiv}] = [\text{H}_2\text{SSA}^-] + [\text{HSSA}^=] + [\text{SSA}^=] + [\text{LaSSA}] + 2[\text{La}(\text{SSA})_2^{\equiv}] \quad (14)$$

$$3[\text{La}^{+3}] + [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{SSA}^-] + 2[\text{HSSA}^=] + 3[\text{SSA}^=] + 3[\text{La}(\text{SSA})_2^{\equiv}] + [\text{OH}^-] + [\text{ClO}_4^-] \quad (15)$$

($[\text{Na}^+]$ 为由 NaH_2SSA 和 NaOH 所引入的 Na^+ 总浓度)。

通过解方程式(13)、(14)和(15)求出已络合了的络合剂总浓度($[\text{LaSSA}] + 2[\text{La}(\text{SSA})_2^{\equiv}]$),再除以金属离子总浓度即可获得薄也伦生成函数^[6]:

$$\bar{n} = \frac{[\text{H}^+] + k_2'[\text{H}^+] + k_2'k_3'}{C_M(2[\text{H}^+]^2 + k_2'[\text{H}^+])} \left([\text{Na}^+] + [\text{H}^+] - \frac{k_M}{[\text{H}^+]} - C_A \frac{[\text{H}^+]^2 + 2k_2'[\text{H}^+] + 3k_2'k_3'}{[\text{H}^+]^2 + k_2'[\text{H}^+] + k_2'k_3'} \right) \quad (16)$$



图五 $\frac{\bar{n}}{[L]}$ - $[L]$ 关系

k_2' 和 k_3' 为磺酸基水杨酸的第二和第三步电离常数。它们分别为 3.23×10^{-3} 和 1.81×10^{-12} [7]。这样,方程式(16)右边的数值都是已知的或者易于测得的,代入后即可求出在不同 pH 值条件下的薄也侖生成函数 $\bar{n}$ 。再根据 $\bar{n}$ 的定义和方程式(14)可求出:

$$(\text{SSA}^{\equiv}) = \frac{C_A - \bar{n} C_M}{\frac{[\text{H}^+]^2}{k_2' k_3'} + \frac{[\text{H}^+]}{k_3'} + 1} \quad (17)$$

当从方程式(17)求出一系列与每一 pH 值相对应的 $\bar{n}$ 和 $(\text{SSA}^{\equiv})$ 之后,就可使 $\bar{n}$ 对 $-\log (\text{SSA}^{\equiv})$ 作图,分别在 $\bar{n} = \frac{1}{2}$ 和 $\bar{n} = \frac{3}{2}$ 处求出稳定常数 k_1 和 k_2 来。另外也可将 $\bar{n}$ 和 $(\text{SSA}^{\equiv})$ 代入

$$\bar{n} = \frac{k_1 (\text{SSA}^{\equiv}) + 2k_1 k_2 (\text{SSA}^{\equiv})^2}{1 + k_1 (\text{SSA}^{\equiv}) + k_1 k_2 (\text{SSA}^{\equiv})^2} \quad (18)$$

解联立方程式求出 k_1 和 k_2 。其结果一致。即 $k_1 = 3 \times 10^6$ 和 $k_2 = 2 \times 10^5$ 。

三 摘 要

1. 用电导滴定法确定了磺酸基水杨酸在酸性溶液中与镧主要生成 LaHSSA^+ 络离子。由电位滴定法测定了离子强度为1时这一络离子的稳定常数为 1.34×10^2 。

2. 由 pH 滴定和电导滴定确定了在中性和碱性溶液中磺酸基水杨酸与镧生成 LaSSA 和 $\text{La}(\text{SSA})_2^{\equiv}$ 两种络离子。后者在 pH9 以上发生水解。只有络合剂浓度大大过量的情况下才能制止这种水解。

3. 在金属离子与络合剂克分子比值为1的体系中,除了生成 LaSSA 之外还存在着 $\text{Na}(\text{LaOHSSA})$ 难溶的络合物,它在 pH8.5 开始水解。

4. pH 滴定法测定了在离子强度为0.1 时 LaSSA 和 $\text{La}(\text{SSA})_2^{\equiv}$ 的稳定常数分别为 $k_1 = 3 \times 10^6$ 和 $k_2 = 2 \times 10^5$ 。

参 考 文 献

- [1] Я. А. Филков, В. И. Ермолеко, Ж. Неорг. Хим., 4, No. 2, 359(1959).
- [2] Я. А. Филков, В. И. Ермолеко, Ж. Неорг. Хим., 4, No. 6, 1369(1959).
- [3] В. И. Ермолеко, "Химия растворов редкоземельных элементов", Вып. 3, стр. 148.

- [4] G.R.Choppin, J.A. Chopoorian, J.Inorg. Nucl. Chem., 22, Nos1/2, 97(1961).
- [5] 苏鏘, 白云起, 中国科学院应用化学研究所集刊, 第六集, 12頁, (1962)。
- [6] Robert L. Pecsok, William P. Schaefer, J. Amer. Chem. Soc., 83, 62(1961)。
- [7] Charles V. Banks, Rojendra S. Singh, J. Amer Chem Soc., 81, 6159 (1959)。

COMPLEX FORMATION BETWEEN LATHANUM AND 5-SULPHOSALICYLIC ACID

Chang Tsin-Feng, Chen Fu-Kyan, Wang Chung-Whai

Obstact—The 5-sulphosalicylate complex compounds of lathanum have been investigated by both potential and conductivity measurements. It was found that lathanum forms predominantly LaHSSA^+ in acidic solutions and forms LaSSA and $\text{La}(\text{SSA})_2^{\equiv}$ in neutro and basic solutions. The stability constants of these compounds found by potentiometric method are as follows: LaHSSA^+ , 1.34×10^2 , LaSSA , 3×10^4 , $\text{La}(\text{SSA})_2^{\equiv}$, $2 \times 10^5 (K_2)$. In the system containing a 1:1 mixture of $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ and Na_2HSSA , probably, lathanum also forms $\text{Na}(\text{LaOHSSA})$ which hydrolyses above PH8.5.