



中心科学实验

实验报告

系 _____ 专业 学号 _____ 姓名 _____

日期 2025.5.23 成绩 _____ 指导教师 _____

磺基水杨酸合铜组成及稳定常数的测定

1 实验目的

- (1) 学会正确使用分光光度计和酸度计。
- (2) 掌握运用分光光度法来测定配合物组成以及稳定常数的原理与方法。
- (3) 了解磺基水杨酸的相关性质，以及其与金属离子能够形成的配合物情况。

2 实验原理

2.1 等摩尔连续变化法

分光光度法是进行配离子组成的测定时较为常用且十分有效的方法。在众多利用分光光度法测定配离子组成的方法里，较为常用的有摩尔比法以及等摩尔连续变化法（又可称之为浓比递变法）。下面着重强调等摩尔连续变化法。

等摩尔连续变化法：保持溶液的配位体的浓度 (C_R) 与金属离子的浓度 (C_M) 之和不变（即总摩尔数不变），然后改变 C_M 与 C_R 的相对量，从而配制出一系列不同组成的溶液。如此的一系列的溶液中，一些溶液中的配位体会出现过量的情况，而有一些溶液里的金属离子会出现过量的情况，因此它们的配离子的浓度都无法达到最大值。只有当溶液中金属离子与配位体的摩尔数之比和配离子的组成比例相等时，配离子的浓度才能达到最大值。在实验操作过程中，取用摩尔浓度相等的金属离子溶液以及配位体溶液，按照不同的体积比（等同于摩尔数之比）配制成一系列的混合溶液，测定它们的吸光度，以体积分数 ($V_M/(V_M+V_R)$ 或者 $V_R/(V_M+V_R)$ ，即摩尔分数) 作为横坐标，以吸光度 (A) 作为纵坐标来绘制曲线（如图），将曲线两边的直线部分进行延长使其相交于 B 点，此时 B 点的吸光度 A' 达到最大值。由 B 点横坐标值 F 就可以计算出理论上配离子中金属离子与配位体的摩尔数比，即求出配离子 MR_n 中配位体的数目 n。从图 3.5 的曲线可以看出，实际上实验测得的最大吸光度是在 E 点，其值为 A，而理论上最大吸光度应在 B 点，其值为 A' ，这是因为我们认为理论上在这个比例时此时 M 与 R 全部发生配合，但由于配离子会有一部分出现解离的情况，所以其浓度会稍微小一些。据此也可以顺带推导出配离子的离解度 $\alpha = (A' - A) / A'$ 。配离子的表观稳定常数 K 可借助以下平衡关系式进行导出：

$$\begin{aligned} MR_n &= M + nR \\ c(1-\alpha) &\quad c\alpha \quad nc\alpha \\ K &= \frac{c(1-\alpha)}{c\alpha(nc\alpha)^n} = \frac{(1-\alpha)}{(nc)^n \alpha^{n+1}} \end{aligned}$$

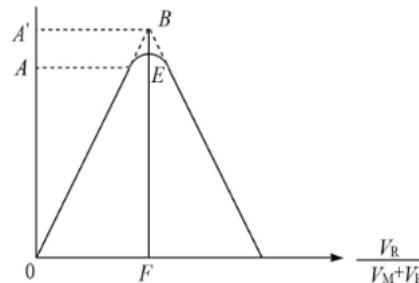


图 3.5 等摩尔数连续变化法



中心科学实验

实验报告

系 _____ 专业 学号 _____ 姓名 _____

日期 2025.5.23 成绩 _____ 指导教师 _____

2.2 磺基水杨酸合铜

Cu²⁺与磺基水杨酸 (HO₃SC₆H₃(OH)CO₂H, 以 H₃R 表示) 在 pH 值处于 4~5 的范围时会形成 1:1 的亮绿色配合物, 而当 pH 值高于 8.5 时则会形成 1:2 的深绿色配合物。本实验采用的是前一种条件, 选用波长为 440 nm 的单色光来进行测定操作。在此特定的实验条件下, 磺基水杨酸本身不吸收, Cu²⁺离子也几乎不吸收, 而仅有形成的配合物具有较强的吸收能力。

3 实验风险评估及预防措施

3.1 化学品危险性评估及应急措施

KNO₃

危险说明

可加剧燃烧; 氧化剂; 怀疑对生育能力或胎儿造成伤害; 对器官造成损害; 长期或重复接触会对器官造成伤害

预防措施

远离热源、热表面、火花、明火和其他点火源。禁止吸烟; 远离服装和其他可燃材料; 戴防护手套/穿防护服/戴防护眼罩/面具; 使用前取得专用说明; 在阅读并明了所有安全措施前切勿搬运; 不要吸入粉尘/烟雾/气体/烟/蒸气/喷雾; 作业后彻底清洗暴露皮肤; 使用本产品时不要进食、饮水或吸烟

应急措施

如已接触或有疑虑: 求医/就诊; 如已接触或有疑虑: 呼叫中毒急救中心/医生; 如感觉不适, 须求医/就诊

Cu(NO₃)₂

危险说明

可加剧燃烧; 氧化剂; 对水生生物毒性极大; 对水生生物毒性极大并具有长期持续影响

预防措施

远离热源、热表面、火花、明火和其他点火源。禁止吸烟; 远离服装和其他可燃材料; 戴防护手套/穿防护服/戴防护眼罩/面具; 避免释放到环境中

应急措施

收集溢出物

NaOH

危险说明

造成严重皮肤灼伤和眼损伤。造成严重眼刺激

预防措施

不要吸入粉尘/烟雾。作业后彻底清洗暴露皮肤。戴防护手套/穿防护服/戴防护眼罩/戴防护面具

应急措施

如误吞咽: 漱口。不得诱导呕吐。如皮肤(或头发)沾染: 立即脱掉所有沾染的衣服。用水清洗皮肤[或淋浴]。沾染的衣服清洗后方可重新使用。如误吸入: 将人转移到空气新鲜处, 保持呼吸舒适体



中心科学实验

实验报告

系 _____ 专业 学号 _____ 姓名 _____

日期 2025.5.23 成绩 _____ 指导教师 _____

位；立即呼叫中毒急救中心/医生。如进入眼睛：用水小心冲洗几分钟。如戴隐形眼镜并可方便地取出，取出隐形眼镜。继续冲洗。

3.2 设备危险性评估及应急措施

无。

3.3 操作过程危险性评估及应急措施

无。

4 实验部分

4.1 等摩尔系列法测定溶液的配制

用 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸铜溶液和 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碘基水杨酸溶液。配制溶液时，两者溶剂都选择用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KNO_3 溶液，（该浓度须经过标定），中按下表所列体积比，用 13 个 50 mL 烧杯配制该混合溶液（用吸量管量取溶液）。

4.2 测量溶液 pH 的调节

按顺序在每一个编号的混合液中插入电极，并使其与酸度计相连接，在磁搅的情况下，缓慢滴加 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液来调节 pH 至 4 左右。之后改用 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液小心地将 pH 调节在 4.0~4.5 的区间内。此时溶液的颜色呈现为黄绿色，无沉淀产生，若沉淀，说明 pH 值过高， Cu^{2+} 离子已经发生了水解，需继续调整（见后文）。若 pH 超过 4.5，那么则可以采用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸溶液调节，各个编号的溶液都应在 pH 4.0~4.5 之间拥有一个统一且确定的数值。溶液总体积不能超过 50 mL。将调节好 pH 值的溶液分别转移到事先已经编好号码并且洁净的 50 mL 容量瓶当中。使用 pH 为 5 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KNO_3 溶液对其进行稀释，直至达到标线，然后摇匀。

4.3 吸光度的测量

在波长为 440 nm 条件下，以蒸馏水作参比，用分光光度计分别测定每号混合溶液的吸光度，记入上表中。

4.4 数据处理

以吸光度 A 为纵坐标，配位体摩尔分数 T_L 为横坐标，作 $A-T_L$ 图，求 CuL_n 的配位体数目 n 和配合物的稳定常数 $K_{\text{稳}}$ 。

5 数据记录和处理

碘基水杨酸/mL	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24
硝酸铜溶液/mL	24	22	20	18	16	14	12	10	8	6	4	2	0
配体的体积分数%	0	0.083	0.167	0.25	0.333	0.417	0.5	0.583	0.667	0.75	0.833	0.917	1
吸光度 A	0.001	0.092	0.174	0.249	0.31	0.33	0.337	0.32	0.312	0.242	0.15	0.08	0.004



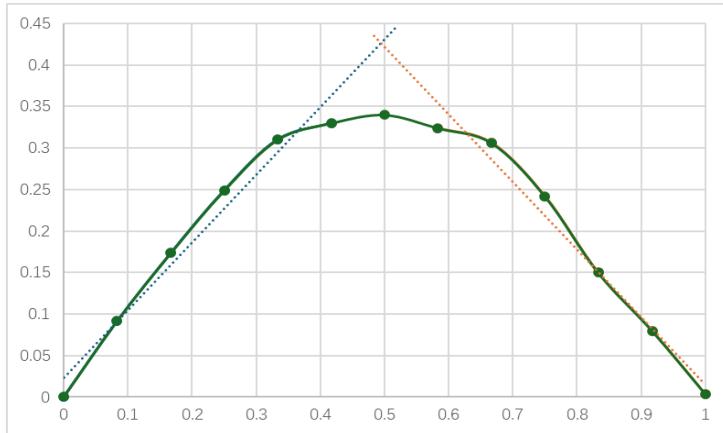
中心科学实验

实验报告

系 _____ 专业 学号 _____ 姓名 _____

日期 2025.5.23 成绩 _____ 指导教师 _____

6 结果与讨论



作出 $A-T_L$ 关系如图，对两侧分别作线性回归，可以看出两线交于 $x=0.5$ 处，与预期相符，配体与中心原子数目比为 1:1，即确定 $n=1$ 。

此时吸光度 $A=0.38$ ，读取线性回归线交点纵坐标，计算得到 $pK=10.50, K=3.1 \times 10^{10}$ ，与预期值相近，可见测定比较准确。

7 思考题

7.1 如果溶液中同时有几种不同组成的配合物存在，能否用本实验的方法测定它们的组成和稳定常数？

可能无法实现；不同配合物可能在同一波长下存在吸收现象，从而会相互干扰测定的结果。

7.2 本实验为什么要比较严格地控制在 pH 4~5 下进行测定？

确保 Cu^{2+} 与磺基水杨酸形成 1:1 的配合物，否则很可能会形成其他不同比例的配合物。

7.3 使用分光光度计应注意的事项有哪些？

在测定之前需要先进行空白调零操作，测定过程中要注意润洗比色皿，并且避免用手直接接触比色皿的透光面等。