

- 【1】 N.F. Asbury, Physics in Industry-Industrial Magnetic Testing. London, The Institute of Physics (1952), §§4.3, 5.3, 5.8.
- 【2】 苏联国家标准, 电工材料(四), 第一机械工業部編譯(1955), 机械工業出版社出版, 3—12 頁。
- 【3】 A.S. T. M. Standards (1949), part 1, pp.1145—1198.

丁二酸的电离常数及其与碱金屬和碱土金屬离子的絡合常数

R. K. Cannan 和 A. Kibrick^[1]曾經用 pH 法测定了某些一元和二元羧酸的电离常数及其与二价金屬离子的絡合常数。他們在計算这些常数时假定鈉或鉀离子和羧酸根并不生成絡离子, 这一假定通常是被大家所接受的。但由于作者之一与何世輝^[2]在研究亚鉄氰酸盐的組成問題时, 發現亚鉄氰酸根与鈉或鉀离子有絡合反应, 因而怀疑上述假定是否正确。我們以丁二酸为例进行研究, 發現它与鈉鉀等碱金屬离子有下列两种絡合反应:

$$L^- + M^+ = ML^-, \quad K = \frac{(ML^-)}{(M^+)(L^-)} \quad (1)$$

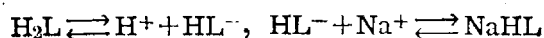
$$HL^- + M^+ = MHL, \quad K' = \frac{(MHL)}{(M^+)(HL^-)} \quad (2)$$

在上式中 L^- 表示丁二酸根, M^+ 表示碱金屬离子。根据初步試驗結果, 其他一元、二元、多元和取代羧酸如醋酸、草酸、檸檬酸和酒石酸等也有类似反应。由于这一实验結果使得文献所载关于羧酸和取代羧酸(至少是我們試过的几个)的电离常数及其和金屬离子的絡合常数都須重新測定, 一般趋势是修正的电离常数要比文献数据小些, 而絡合常数則比文献数据大。表 1 和表 2 列出关于丁二酸的实验結果和文献数据的比較。

表 1 丁二酸的电离常数 温度 = 25°

	Cannan 和 Kibrick ^[1]	本 文	本 文
	离子强度 $\mu=0.2$	$\mu=0.2$	$\mu=0$
pK_1	4.07	4.102	4.240
pK_2	5.28	5.408	5.660

文献所列电离常数偏高的原因, 是由于前人在测定电离常数时用氢氧化鈉来滴定丁二酸。但鈉离子与 L^- 及 HL^- 有絡合作用, 因而使酸离解平衡向右移动, 得到偏大的“表现电离常数”。



而我們則用氢氧化四甲基銨来滴定, 氢氧化四甲基銨是一个在水溶液中完全电离的强碱, 且在四甲基銨离子中因中心氮原子的周圍已有四个甲基, 所以再与

表 2 丁二酸与碱金屬及碱土金屬离子的絡合常数

温度 = 25°, $\mu=0.2$

金屬离子	Cannan 和 Kibrick ^[1]		本 文	
	log K	log K'	log K	log K'
Li ⁺	不絡合	不絡合	0.98	0.49
Na ⁺	不絡合	不絡合	0.80	0.31
K ⁺	不絡合	不絡合	0.60	0.10
NH ₄ ⁺	不絡合	不絡合	0.59	0.11
Mg ⁺⁺	1.20	0.52	1.68	1.09
Ca ⁺⁺	1.20	0.52	1.63	1.11
Sr ⁺⁺	1.06	0.48	1.53	1.13
Ba ⁺⁺	1.03	0.45	1.53	1.09

羧酸根絡合的可能性就大为减少, 我們在本文中假定它与羧酸并不絡合, 关于这一假定我們正在繼續研究, 希望得到更充分的証明。

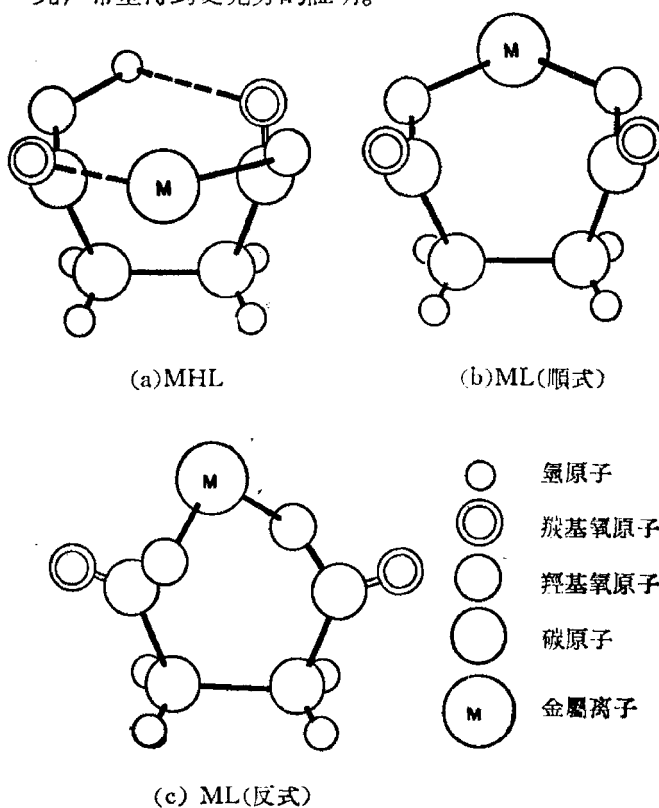


圖 1 金屬絡合物的結構

絡合物 MHL 和 ML (电荷略去不写) 的可能結構如圖 1 (a)、(b)、(c) 所示, 其中两个羧基处于反式地位的 (c) 式可能比处于順式地位的 (b) 式来得稳定。M 和 O 的化学鍵的本質可能是电价, 所以二价的碱土金屬絡合物比一价的碱金屬絡合物稳定。为了进一步确定化学鍵的本質, 我們准备在不同比例的二氧六圓和水的混合溶剂中測定 K 和 K', 来观察溶剂的介电常数对于絡合物的稳定性的影响。

徐光宪 吳瑾光 严雋粹

(北京大学化学系)

1957 年 3 月 27 日

[1] R. K. Cannan and A. Kibrick, J. A. C. S., 60, 2314(1938).

[2] 徐光宪和何世燾, “碱金属与碱土金属离子和亚铁氰酸根的络合反应”(尚未发表)。

双铂极电流滴定法同时测定锌和镉

本文介绍一种锌和镉共存时的同时测定方法。由于锌和镉的化学性质相似, 在分析中除了两者含量少时可用极谱分析外, 通常需要经过有机试剂或离子交换等分离手续, 费时而不易测准。我们以亚铁氰化钾为试剂, 用双铂极电流法(即死停终点滴定法)在一个试样中同时测定锌和镉, 不必事先分离, 从而解决了海绵镉试样中锌镉的快速分析问题。

关于锌镉与亚铁氰化钾的反应曾有很多人研究过。早在1897年Miller^[1]就研究了锌与亚铁氰化钾生成的沉淀的组成, 近年来Kolthoff^[2], Richardson^[3]和Поляк^[4]指出在锌与亚铁氰化钾反应时应加入电解质如硫酸铵、氯化铵、硫酸钾等才能得到组成一定的沉淀, 但对其作用原理未加以探讨。镉和亚铁氰化钾的反应更为复杂, 不同作者^[5-8]在不同实验条件下测定的结果, 得到七八种不同组成的沉淀, 这种情况限制了它在分析化学中的应用。

我们用简便的双铂极电流滴定法研究了在不同底液中锌和镉与亚铁氰化钾所生成的沉淀的组成, 得到下面的结果:

(1) 在1 M 的盐酸底液中, 亚铁氰化钾可以定量地沉淀锌离子, 沉淀的组成经元素分析确定为 $Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2$, 但镉则完全不被沉淀, 这大概是因为镉和氯离子生成络离子 $CdCl_4^{2-}$ 的缘故。这一结果可用来在镉共存时测定锌。

(2) 在含有硫酸和硫酸铵的底液中, 亚铁氰化钾和锌离子所生成沉淀的组成, 经元素分析确定为 $Zn_3(NH_4)_2[Fe(CN)_6]_2$, 而不是 $Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2$ 。铵盐的存在对沉淀中锌与亚铁氰酸根的比例虽无影响, 但这一实验结果却说明电解质中的阳离子可以直接参加到沉淀中去, 所以底液的性质和浓度对于沉淀的组成有很大的影响。

(3) 在含有硫酸和硫酸铵的底液中, 亚铁氰化钾和镉生成的沉淀的组成, 经元素分析确定为 $Cd_5(NH_4)_6[Fe(CN)_6]_4$ 。

(4) 在含有硫酸和硫酸铵的底液中, 锌和镉能同时被亚铁氰化钾所沉淀, 但沉淀组成不是单纯的 $Zn_3(NH_4)_2[Fe(CN)_6]_2$ 和 $Cd_5(NH_4)_6[Fe(CN)_6]_4$ 的混合物, 而另有其他组成复杂的、同时含有锌和镉的沉淀。这些沉淀的组成随锌镉含量的不同而异, 因

此不能作为测定锌镉总量的根据。

(5) 1 M 的盐酸底液中, 亚铁氰化钾不能使镉沉淀, 但如加入适量的固体硫酸铵, 则镉被定量地沉淀为 $Cd_5(NH_4)_6[Fe(CN)_6]_4$ 。将以上第(1)点结果与第(5)点结合起来, 我们就得到了在同一溶液中测定锌和镉的方法, 即在1 M 的盐酸底液中。用0.05M 的亚铁氰化钾溶液滴定。底液中加入少许铁氰化钾溶液以便和亚铁氰化钾形成一个可逆氧化还原体系, 这样才能用死停法来指示终点, 一直滴定至电流突跃。加入固体硫酸铵使达到约1 M 的浓度, 电流又回降到零, 继续用亚铁氰化钾滴定到第二次电流突跃。从第一突跃可求得锌含量, 从第二突跃可求得镉含量。

我们用这一方法分析了海绵镉试样, 其中锌含量从1%至10%, 镉含量从60%到80%, 都得到了满意的结果。分析每一试样所需时间在二小时以内。

高小霞 庄文德

(北京大学化学系, 中国科学院应用化学研究所)

1957年4月5日

- [1] E. H. Miller, J. A. Mathews, J. A. C. S., 19, 547 (1897).
[2] I. M. Kolthoff, E. Pearson, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 4, 147 (1932).
[3] M. R. Richardson, A. Bryson, Analyst, 78, 291 (1953).
[4] Л. Я. Поляк, Б. Н. Кабнов, Ж.А.Х., 8, 253(1953).
[5] И. В. Тананаев, А. С. Козлов, Ж.А.Х., 6, 149(1951).
[6] G. S. Deshmukh, M. Venugopalan, J. Indian Chem. Soc., 33, 222 (1956).
[7] R. Belcher, A. J. Nutton, W. I. Stephen, J. Chem. Soc., 1951, 3444.
[8] 藤田悦男, 日本化学杂志, 77, 15 (1956).

国产阿米那嗪(аминазин)的药理研究

阿米那嗪也称为Chlorpromazine (1), 是近年来流行的神经系统药物, 经Courvoisier及其共同工作者^[1]的药理研究后, 颇引起医药界的注意, 临床上已试用为治疗精神病和高血压。但是它的药理作用很复杂, 不仅其作用机制还未确定, 且已发表的资料也互有矛盾, 因此须要继续探讨。国产的阿米那嗪刚于1956年由轻工业部上海科学研究所试制成功, 供给我们试验用的产品熔点为192—194°C, 纯度99.8%以上。

